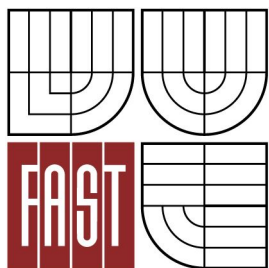




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS
AND COMPONENTS

MOŽNOSTI REDUKCE EMISÍ CO₂ PRODUKOVANÝCH PŘI VÝROBĚ PORTLANDSKÝCH CEMENTŮ.

POSSIBILITY TO REDUCE CO₂ EMISSIONS IN THE PRODUCTION OF PORTLAND CEMENTS.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Petr Dobrovolný

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Petr Dobrovolný
Název	Možnosti redukce emisí CO ₂ produkovaných při výrobě portlandských cementů.
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2012
Datum odevzdání bakalářské práce	24. 5. 2013

V Brně dne 30. 11. 2012

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

1. DUDA, H.,W., Cement Data-book, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975
2. HLAVÁČ, J., Základy technologie silikátů, 1. vydání. Praha: SNTL, 1981.
3. Hewlett.P, Leas Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition.
4. ŠAUMAN, Z., Maltoviny I, VUT v Brně, 1993
LACH, V., DAŇKOVÁ, M., Mikrostruktura stavebních látek, 2.
6. STACHOVÁ, J., Diplomová práce, VUT Brno, 2011

Zásady pro vypracování

Práce se bude zabývat výzkumem v oblasti využití druhotných surovin pro přípravu směsných cementů. Pozornost bude věnována zejména možnosti využití odpadních skel a skelných recyklátů jako potenciální náhrady vysokopecní strusky, a to zejména s ohledem na technologii zpracování.

Teoretická část:

Vyhodnotit dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v řešené problematice. Zpracovat rešerši využitelnosti skelných recyklátů a odpadních skel pro přípravu směsných cementů.

Experimentální část:

- úvodní studie dostupných zdrojů odpadních skel, spojená s odběrem vzorků recyklátů
- provedení sledování potenciální pucolánové aktivity na vzorcích připravených mletím z odebraných vzorků
- na základě vyhodnocení předešlého bodu příprava směsného cementu a porovnání jeho vlastností s referencí.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

Předepsané přílohy

.....

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se věnuje snížení emisí CO₂ při výrobě portlandských cementů pomocí příměsí II. druhu. Zkoumá možnosti využití skelného recyklátu jako hydraulicky aktivní látky, závislost pucolanity na dosaženém měrném povrchu a způsobu mletí. Takto vzniklá příměs je zkoumána z chemického, mineralogického a technologického hlediska.

Klíčová slova:

Emise CO₂, portlandský cement, směsný cement, sklo, skelný recyklát, alkalicko-křemičitá reakce, pucolanita, měrný povrch, mletí, dezintegrátor.

Abstrakt:

This thesis is dedicated to reducing CO₂ emissions in the production of portland cement with admixtures II. species. It explores the possibility of using recycled glass as hydraulically active substance dependence pucolanity on progress and how specific surface grinding. The resulting admixture is examined from the chemical, mineralogical and technological perspective.

Key words:

CO₂ emissions, portland cement, mixed cement, glass, recycled glass, alkali-silica reaction, pucolanita, specific surface, grinding, disintegrator.

Bibliografická citace VŠKP

DOBROVOLNÝ, Petr. *Možnosti redukce emisí CO₂ produkovanych při výrobě portlandských cementů*. Brno, 2013. 49 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.

Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D..

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 21. 5. 2013

.....

podpis autora
Petr Dobrovolný

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat především panu Ing. Karlovi Dvořákovi, Ph.D. za odborné a pedagogické vedení, dále paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc., Ing. Tomášovi Melicharovi, Ph.D. a všem zaměstnancům ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu vypracování bakalářské práce pomáhali.

Úvod:	10
A. Teoretická část	11
1. Charakteristika cementu	11
2. Výroba portlandského cementu	11
3. Obsah CO ₂ při výrobě cementu	12
4. Charakteristika portlandského slínku	12
4.1. Nejdůležitější slínkové minerály	13
4.2. Vedlejší složky slínku	15
5. Směsné cementy	15
6. Substituce pojiva v cementových kompozitech jemně mletou recyklovanou sklovinou	17
7. Základní vlastnosti skel	17
8. Základní druhy skla	19
8.1. Skla přírodní	19
8.2. Průmyslová skla:	19
9. Skelný recyklát	21
10. Použití odpadního skla jako náhrady jemného kameniva	22
11. Pucolánová aktivita skla	23
12. Možnost použití skla jako náhrady cementu	23
13. Alkalicko-křemičitá reakce	24
14. Reaktivita skelného recyklátu	25
15. Změna pucolánových vlastností mletím	28
16. Košové mlýny	28
B. Praktická část	29
1. Cíl práce	29
2. Metodika práce	29
3. Postup práce	31
4. Použité suroviny	32
5. Měřicí přístroje:	32
6. Vyhodnocení výsledků	33
6.1. Úprava skelného recyklátu	33
6.2. Míra pucolánové aktivity	40
6.3. Vzorky cementových past	41
6.4. Vzorky malt	44
Obr. 24: Graf vývoje pevností v tlaku	45
7. Závěr	46
Seznam použitých zdrojů	47

Seznam tabulek	48
Seznam obrázků.....	48
Seznam protokolů.....	49

Úvod:

V posledních letech se klade stále větší důraz na snížení emisí ve všech odvětvích průmyslu. Ve stavebnictví nejvíce emisí vzniká při výrobě stavebních materiálů. Mezi nejvíce problematické se řadí výrobní proces portlandského cementu. Při jeho výrobě dochází, mimo jiné, k uvolnění velkého množství CO_2 . Oxid uhličitý vzniká při spalování fosilních paliv a při rozkladu vápence v rotačních pecích za zvýšené teploty na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Omezení CO_2 je možné dvěma způsoby, a to: snížením množství fosilních paliv, či snížením základní suroviny pro výrobu portlandského slínku, kterou je vápenec. Tato práce je zaměřena na redukci emisí CO_2 snížením množství vápence přidáním pucolánů. Mezi tradiční pucolány patří struska, která není produkována ve větším množství a její cena neustále stoupá, nebo elektrárenské popílky. Ačkoliv se jedná o druhotné suroviny, používají se v mnoho dalších oblastech průmyslu. Novým směrem v oblasti pucolánů by mohl být skelný recyklát. Jedná se o druhotnou surovinu produkovanou ve velkém množství. Není v dnešní době používán jako pucolán, ale svými vlastnostmi se ostatním pucolánům blíží, a proto se hledají možnosti jeho využití. Cílem této práce je prokázat, že skelný recyklát lze použít jako aktivní příměs do cementu a dále, že míra pucolánové aktivity má vzrůstající tendenci se zvětšujícím se měrným povrchem. K tomuto účelu bude použit vysokorychlostní mlýn, tzv. dezintegrátor.

A. Teoretická část

1. Charakteristika cementu

Cement je práškové hydraulické pojivo, které obsahuje jemně rozemletý slínek a případné přísady a příměsi. Po smíchání cementu s vodou vzniká kaše, která tuhne a tvrdne na vzduchu i ve vodě. Zatvrdnutá cementová kaše je stabilní, jak na vzduchu, tak i ve vodě.

Slínek může být portlandský, nebo hlinitanový. Portlandský slínek je zrnitá látka, která obsahuje kalciumpsilikáty. Kromě nich obsahuje také kalciumalumináty a kalciumaluminátferity. Portlandský slínek se vyrábí pálením jemně rozemleté homogenní suroviny s vhodným složením při teplotách nad hranicí slinutí, která je okolo 1 450 °C. Obsahuje CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . V menších množstvích obsahuje také MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , případně další oxidy. [1]

2. Výroba portlandského cementu

Proces výroby portlandského cementu zahrnuje tři základní etapy, a to: přípravu surovinové směsi, pálení portlandského slínku a mletí cementu. Hlavní částí výroby cementu je výroba portlandského slínku s požadovaným mineralogickým složením. Kvalitu slínku ovlivňuje jakost surovin, vhodnost složení a homogenita surovinové směsi, proces pálení a chlazení slínku. Suroviny na výrobu portlandského cementu je možné rozdělit na základní a pomocné. Základní suroviny jsou ty, které jsou potřebné pro vznik hlavních slínkových minerálů. Dále se dělí na hlavní a vedlejší. K hlavním surovinám patří vápenec, slíny, jílovité břidlice, hlíny a podobně. Vedlejší suroviny se aplikují v případech, kdy se ze základních surovin nedá získat surovinová směs s optimálním složením a je potřeba ji korigovat. Na korekci obsahu SiO_2 se obvykle používá křemičitý písek, na korekci obsahu Al_2O_3 se používá bauxit a na korekci Fe_2O_3 železné rudy nebo kyzové výpalky.

Pomocné suroviny jsou ty, které umožňují snížení množství vody v surovinovém kale při jeho stejné viskozitě, konkrétně soda a vodní sklo, ulehčují mletí, takzvané intenzifikátory mletí, jmenovitě uhlí, sulfitové výluhy, karbamid s kyselinou maleinovou, monoethylenglykol a diethylenglykol, ulehčují výpal, snižují teplotu výpalu – mineralizátory slinování, např. kazivec a fluorokřemičitany, regulují tuhnutí cementu, konkrétně sádrovec, a další. [2]

3. Obsah CO₂ při výrobě cementu

Výroba každé tuny portlandského cementu vede k uvolnění přibližně jedné tuny oxidu uhličitého do ovzduší. Na celém světě se každý rok vyrobí zhruba 2,5 miliardy tun cementu, a stavebnictví se tak podílí zhruba pěti procenty na celkových emisích CO₂. Při výrobě tradičního cementu se vápenec zahřívá na teplotu vyšší než 1400 stupňů Celsia. Při tomto procesu vzniká oxid uhličitý, který uniká do ovzduší. Další emise CO₂ vznikají při spalování fosilních paliv kvůli zahřátí materiálu na vysokou teplotu. Emise CO₂ se odhadují na 900 až 1 000 kg/t šedého slínku při měrné spotřebě tepla 3 500 až 5 000 MJ/t slínku v závislosti na typu paliva. Emise ze spalování je možné redukovat pomocí alternativních paliv.

4. Charakteristika portlandského slínku

Portlandský slínek je možné charakterizovat:

- Obsahem jednotlivých oxidů (chemické složení)
- Vzájemnými poměry procentuálních obsahů hlavních oxidů (moduly)
- Obsahem slínkových minerálů

Chemické složení portlandského slínku se pohybuje v širokém rozpětí. Obsah hlavních oxidů CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ bývá 95 až 97 %. Druh a množství dalších oxidů ve slínku se odvíjí od druhu surovin. V obyčejném portlandském slínku se obsah oxidů pohybuje v těchto rozpětích:

- | | |
|---|---|
| • CaO 63 až 66 % | • Na ₂ O + K ₂ O 0,4 až 1 % |
| • MgO 0,5 až 6 % | • Fe ₂ O ₃ 2 až 4 % |
| • SiO ₂ 21 až 24 % | • TiO ₂ 0,2 až 0,5 % |
| • SO ₃ 0,3 až 1 % | • P ₂ O ₅ 0,1 až 0,3 % |
| • Al ₂ O ₃ 4 až 8 % | |

Cementy vyrobené z portlandského slínku s vyšším obsahem vázaného CaO rychleji tuhnou a tvrdnou, mají vyšší počáteční a dlouhodobou pevnost, vyšší hydratační teplo a nepatrně sníženou odolnost proti účinkům agresivní vody. Vyšší obsah SiO₂ ve slínku poukazuje na pomalejší tvrdnutí cementu v počátečním stádiu. Při dlouhodobém ošetřování dosahují vysoké pevnosti. Takový cement vykazuje větší odolnost proti agresivním látkám. Zvýšený obsah Al₂O₃ ve slínku svědčí o rychlejším tvrdnutí cementu v počátečním stádiu ošetřování, nižší odolnosti proti účinkům síranů a také o snížené mrazuvzdornosti. Sloučeniny Fe₂O₃ snižují teplotu slinování. Cementy, ve kterých jsou ve větším množství obsaženy sloučeniny Fe₂O₃ a naopak v menším množství sloučeniny Al₂O₃, se chovají podobně jako vysokosilikátové.

Mají vysokou odolnost proti působení síranových vod. Zvýšený obsah MgO ve slínku může způsobovat nerovnoměrné objemové změny cementu. Přítomnost SO_3 je v cementu limitována. Jeho obsah je ovlivněn množstvím C_3A ve slínku a jemností mletí cementu. V portlandském cementu má být jeho obsah menší než 4 % SO_3 . Větší množství SO_3 by mohlo způsobovat nerovnoměrné objemové změny. Oxidy $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ se ve slínku obvykle nachází v množství do 1 %. Obsah K_2O je přitom vždy několikanásobně vyšší než obsah Na_2O . Obsah těchto oxidů nad 1 % může způsobit nerovnoměrné tuhnutí a tvorbu výkvětů na povrchu malt a betonů. [2]

4.1. Nejdůležitější slínkové minerály

Cementové slínky představují směs různých vápenatých silikátů, aluminátů, feritů a dalších fází, resp. jejich různých tuhých roztoků. Mineralogické složení slínku, tj. přítomnost a vzájemné zastoupení tzv. slínkových minerálů, má zásadní vliv na konečné vlastnosti slínku a cementu. V portlandském slínku bylo doposud popsáno více než 25 minerálních fází, rozhodující význam pro vlastnosti cementu však mají čtyři hlavní sloučeniny.

- $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (zkráceně označované jako C_3S , resp. trikalciumpsilikát)
- $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S , resp. dikalciumsilikát)
- $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A , resp. trikalciumaluminát)
- $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF , resp. tetraalkaliumaluminoforit)

Kromě těchto, čistě minerálních fází, se ve slínku rozlišují tzv. technické minerály – alit, belit a celit. V technické praxi se většinou klade rovnítko mezi C_3S a alitem, C_2S a belitem a C_4AF a brownmilleritem.

4.1.1. Alit

Alit je nejdůležitějším slínkovým minerálem. Obsah alitu ovlivňuje rychlost tvrdnutí, hydratační teplo a pevnosti, zejména počáteční, cementu. Alit se vyznačuje velkou reaktivností, která se projevuje rychlým růstem pevností a značným vývinem hydratačního tepla.

4.1.2. Belit

Belit se vyznačuje pomalejším, ale déletrvajícím růstem pevností a menším vývinem hydratačního tepla. Alit a belit představují hlavní slínkové složky, jejichž obsah je obvykle 75 - 85 % hmotnosti.

4.1.3. Tricalciumaluminát

Spojovací hmota mezi krystaly alitu a belitu je tvořena zejména aluminátovou a ferrialuminátovou fází. Mezerní hmota představuje obvykle asi 20 - 25 % objemu slínku.

Aluminátová fáze je ve slíncích reprezentována zejména sloučeninou C_3A . Trialkciumaluminát se vyznačuje zvýšenou reaktivností s vodou, rychlým tuhnutím a tvrdnutím, proto se ke slínku při mletí přidává sádrovec jako regulátor tuhnutí, a rychlým vývojem hydratačního tepla. Větší obsah C_3A nepříznivě ovlivňuje odolnost portlandského cementu vůči síranovým vodám a má vliv také na objemové změny cementu.

4.1.4. Tetraalkciumaluminatferrit

Ferrialuminátová fáze je představována zejména tetraalkciumaluminoferritem – C_4AF . Tato složka bývá v technické praxi často označována přímo jako celit nebo brownmillerit. Vyznačuje se pomalejším růstem pevností a nižším vývinem hydratačního tepla. [3]

Vlastnost	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Rychlost hydratace	Vysoká	Mírná, ovlivněná rychlostí chlazení a přítomností cizích oxidů ve struktuře	Vysoká, je třeba přidat sádrovec jako regulátor	Nízká
Pevnost	Vysoká počáteční pevnost	Vysoká konečná pevnost	Podporuje vývoj počátečních pevností	Velmi nízká
Hydratační teplo	500 kJ.kg ⁻¹	250 kJ.kg ⁻¹	860 kJ.kg ⁻¹	420 kJ.kg ⁻¹
Zvláštní znaky	Hlavní nositel pevnosti v p-cementu	Pro vývoj pevností je rozhodující modifikace $\alpha' > \beta$	Ovlivňuje síranovou odolnost, vysoký vývin tepla na počátku hydratace	Dodává slínku a cementu typické zbarvení (díky MgO šedo zelené)

Tab. 1: Přehled vlastností slínkových minerálů. [19]

4.2. Vedlejší složky slínku

Kromě těchto hlavních slínkových minerálů obsahuje slínek jako vedlejší složky:

- volné vápno CaO , které je zbytkem nezreagovaného CaO ze směsi surovin nebo vzniká rozpadem C_3S . Obsah volného CaO se pohybuje okolo 2 %, při obsahu větším než 2,5 % hrozí nebezpečí rozpadu slínku v důsledku objemových změn při hydrataci na Ca(OH)_2 . Obsah volného CaO je označován jako nedopal.
- sklovitá fáze, jejíž obsah se ve slínku pohybuje většinou mezi 5 – 15 % a je závislý na podmínkách a rychlosti chlazení slínku. Po chemické stránce je složena z CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , malého množství MgO a oxidů alkalických kovů. Sklovitá fáze má dobrou odolnost vůči vlivu síranových vod, ale její vyšší podíl zhoršuje melitelnost slínku. [3]

5. Směsné cementy

Směsnými jsou nazývány takové cementy, které kromě portlandského slínku a síranu obsahují jednu či více vedlejších složek, jejichž hlavním účelem je zejména snížení obsahu slínku v cementu, což má za následek snížení emisí CO_2 a změnu specifických vlastností cementu dle příměsí. Tyto příměsi lze na základě jejich povahy rozdělit na:

- **latentně hydraulické**
Latentně hydraulickými označujeme látky, které k nabytí svých hydraulických schopností potřebují vhodné buzení jinou látkou, působící jako aktivátor či katalyzátor reakce. Tyto charakteristiky vykazuje mletá granulovaná vysokopeční struska.
- **hydraulicky aktivní (purolánové)**
Jedná se o látky s vysokým obsahem amorfního SiO_2 dle normy ČSN EN 197-1 nejméně 25 % hmotnosti, díky čemuž jsou schopny v přítomnosti vody a CaO reagovat za vzniku sloučenin obdobným hydratačním produktům portlandského cementu. Mohou být přírodní, zejména sopečného původu, tuf, tufit, pemza, tras, či vzniklé sedimentací, křemelina, opuka, spongilit, křemičité slíny, nebo umělé, elektrárenské popílky, Si-úlety, metakaolin, pálené zeminy. Tato bakalářská práce je zaměřena na možnosti využití skelného recyklátu jako hydraulicky aktivní příměsí.

- **inertní**

Do této kategorie řadíme minerální látky plnící zejména roli fillerů, mohou však svými vlastnostmi taktéž přispívat ke zlepšení vlastností cementu, jako je tomu v případě jemně mletého vápence, jehož využití v současnosti markantně narůstá, tak jako i v případě alternativních látek v podobě kamenných odprašků. Směsné portlandské cementy, v širším slova smyslu obsahující pouze jednu doplňkovou složku, nesou označení CEM II, cementy sestávající z více komponent se pak označují CEM II-M. [4]

Druh cementu	Název cementu	Označení	Obsah složek v %		
			Slínek	Složka	Plnivo
I.	Portlandský	I	95 – 100	-	0 – 5
II.	Portlandský směsný	II / A – X	80 – 94	6 – 20	0 – 5
		II / B – X	65 – 79	21 – 35	0 – 5
III.	Vysokopecní	III / A	33 – 64	36 – 65	0 – 5
		III / B	20 – 34	66 – 80	0 – 5
		III / C	5 – 19	81 – 95	0 – 5
IV.	Pucolánový	IV / A	65 – 89	11 – 35	0 – 5
		IV / B	45 – 64	35 – 55	0 – 5
V.	Směsný	V / A	40 – 64	18 – 30	0 – 5
		V / B	20 – 39	30 – 50	0 – 5

Tab. 2: Druhy cementů podle směsnosti. [19]

- Označení složek X (místo X se uvede písmeno):
- CEM II: S = struska, D = křemičitý úlet (max. 10 %), P = přírodní a Q = průmyslový pucolán,
- V = křemičitý a W = vápenatý popílek, T = kalcinovaná břidlice, L = vápenec.
- CEM IV: křemičitý úlet D, přírodní a průmyslový pucolán P, Q a křemičitý popílek V.
- CEM V: složka je z poloviny tvořena vysokopecní struskou S a z poloviny P, Q, V.

V ČSN EN 196 – 1 jsou pak uvedeny 3 normalizované pevnostní třídy cementu – 32,5, 42,5, 52,5 – kde dané číslo vyjadřuje pevnost v tlaku po 28 dnech hydratace. Tato norma rovněž přiřazuje cementům s vysokými počátečními rychlostmi označení R a N cementům s normální rychlostí hydratace. [5]

6. Substituce pojiva v cementových kompozitech jemně mletou recyklovanou sklovinou

V posledních letech je pozornost v oblasti druhotných surovin směřována také na silikátové suroviny amorfního charakteru, mezi něž se řadí různé formy skel. Snad nejznámější z nich je recyklát pocházející z čirého či barevného obalového skla, jež se částečně uplatňuje při opětovné výrobě skleněných obalů. Zdrojů odpadního skla, kterých není dále využíváno, je ovšem mnoho, za zmínku stojí tabulové sklo či autosklo. Většina skel se vyznačuje poměrně vysokým obsahem amorfního SiO_2 , což je charakteristické především pro pucolánově aktivní, popřípadě latentně hydraulické látky. Charakteristickou vlastností těchto materiálů je jejich schopnost podílet se na tvorbě hydratačních produktů během fyzikálně-chemických pochodů vedoucích ke zkompaktnění matrice cementových kompozitů. Na základě již provedených výzkumů v této problematice vyvstává negativní jev limitující použitelnost skla v cementových kompozitech, a to možnost průběhu tzv. alkalicko-křemičité reakce. [6]

7. Základní vlastnosti skel

Sklo je pevnou amorfní látkou, jež vzniká obvykle tuhnutím taveniny bez krystalizace, přičemž ztuhnutí je způsobeno plynulým růstem viskozity na tak vysokou hodnotu, že se materiál jeví pevným. Na rozdíl od krystalů postrádá struktura skla pravidelné uspořádání (translační souměrnost) na delší vzdálenosti, odpovídající několikanásobku rozměrů atomů. Tento základní rozdíl mezi strukturou skel a krystalických látek lze dobře demonstrovat na SiO_2 , který je znám ve stavu skelném i krystalickém. V obou případech jsou základní stavební jednotkou tetraedry $(\text{SiO}_4)^{4-}$, v nichž vzdálenost atomů křemíku a kyslíku je 0,16 nm, avšak ve skle se podle rentgenografických studií ve vzdálenostech větších než cca 1 nm objevují odchylky od pravidelného vzájemného uspořádání tetraedrů, charakteristického pro krystal. Současné má vzdálenost atomů Si-O ve skelném SiO_2 určitý rozptyl. [7]

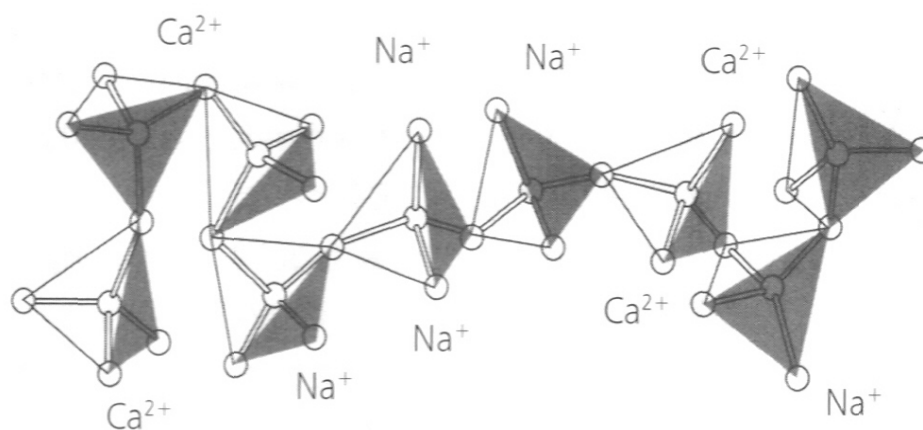
Teorii tzv. nahodilé sítě navrhl poprvé Zachariasen (1932), který předpokládal náhodnou strukturu na základě již známých zákonů krystalové chemie. Zachariasen také uvedl řadu pravidel, jež specifikují podmínky potřebné k tomu, aby chemická sloučenina mohla existovat ve sklovitém stavu. Pokud tyto podmínky nejsou splněny, není možná existence náhodně uspořádané sítě mnohostěnnů, skládajících se s kationtů a aniontů. [8]

Pokud existuje látka A_nO_m , kde A je nějaký prvek a O je kyslík, schopná tvořit sklo, pak musí být splněny následující podmínky:

- obsah vnitřní energie skelného A_nO_m může být pouze nepatrně vyšší, než je energie krystalického A_nO_m , což v podstatě znamená, že tepelné zabarvení přeměny $(A_nO_m)\text{sklo} \rightarrow (A_nO_m)\text{kryst.} + Q$ nesmí být příliš velké,
- atom kyslíku nesmí být spojen s více než dvěma atomy A,
- koordinační číslo atomu A musí být ve srovnání s atomem kyslíku malé (3 až 4),
- elementární mnohostěny ve strukturní mřížce skla mohou mít pouze společné vrcholy, nesmějí mít společné plochy nebo hrany.

Tvorba nepřetržité prostorové mřížky vyžaduje, aby nejméně tři vrcholy v každém mnohostěnu byly společné se sousedními mnohostěny. [8] Existuje celá řada anorganických i organických látek, jež utvoří sklo, jestliže je ochlazujeme z kapalného stavu tak rychle, že se nestačí vytvořit pravidelná strukturní mřížka. Z anorganických látek lze uvést následující:

- prvky: S, Se, Te, P,
- oxidy: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 aj.,
- boritany a křemičitany: $Na_2B_4O_7$, $Na_2Si_2O_5$ aj.,
- jiné sloučeniny: BeF_2 , AlF_3 , $ZnCl_2$, $KHSO_4$ aj.



Obr. 1: Tetraedrické znázornění sodnovápenatého skla. [11]

Prakticky používaná skla anorganická nejsou až na výjimky stechiometrickými sloučeninami, nýbrž složitějšími systémy s variabilním poměrem složek, k nimž přistupují i látky, jež samy

o sobě sklo netvoří. Tím dostáváme rozsáhlou paletu složení, obvykle uvnitř jednotlivých typů sloučenin. Nejběžněji vyráběná jsou skla oxidová a z nich dle převažující složky skla křemičitá a borito-křemičitá. Pro speciální účely se používají v menším množství skla fluoridová, fosforečná, chalkogenidová (na bázi S-Se-Te) aj.

Dnešní komerčně vyráběná skla lze z hlediska chemického složení rozdělit do těchto typů:

- sodno-vápenaté sklo,
- olovnato-alkalické sklo,
- boro-silikátové sklo,
- hliníko-silikátové sklo,
- silikátové sklo (96 %),
- složené sklo. [9]

8. Základní druhy skla

Sklo, resp. skelné materiály, je možno rozdělit podle celé řady hledisek, a to zejména podle původu, chemismu, způsobu výroby a použití.

8.1. Skla přírodní

Skla, která vznikla přírodními procesy, a to nejčastěji vulkanickou činností nebo v souvislosti s jiným tepelným procesem v přírodě. Typickými představiteli přírodních skel jsou horniny ze skupiny vulkanických skel (obsidián, pemza, perlit a smolek), které vznikají rychlým ochlazením kyselé lávy na zemském povrchu. V minulosti byl zejména obsidián využíván pro výrobu kamenné industrie, a to např. u středo a jihoamerických indiánských kultur. Kromě vulkanických skel patří mezi přírodní skla také tzv. tektity. Tektity jsou skla, která vznikla v souvislosti s dopadem (impaktem) meteoritu na zemský povrch a roztavením původních sedimentárních hornin v místě dopadu. Podle místa geografického výskytu se tektity označují jako vltavíny, australity, indočíňity (javanity, filipinity), irgizity aj. [10]

8.2. Průmyslová skla:

8.2.1. SiO_2 – křemenné sklo

Vzniká tavením čistého křišťálu nebo žilného křemene ve vakuu při teplotě kolem 2000°C (čistý SiO_2 má teplotu tání 1727°C). Křemenné sklo se nejčastěji používá pro výrobu osvětlovacích výbojek a různých aparatur. [7]

8.2.2. $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ – tzv. rozpustné (vodní) sklo

Vodní sklo je obchodní název tavenin alkalických křemičitanů. Vyrábí se tavením křemičitých písků se sodou (sodná vodní skla) nebo potaší (draselná vodní skla), případně se síranem sodným a dřevěným uhlím. Prodává se nejčastěji ve formě vodných roztoků, vzniklých rozpouštěním skloviny vodou nebo vodní párou. Molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ se u komerčně prodáváných sodných skel pohybuje okolo hodnot 3,1 – 3,3, což odpovídá obsahu asi 76 hm. % SiO_2 . Vodní sklo se používalo nebo používá k impregnaci papírových tkanin, ke konzervaci vajec, jako plnivo do mýdel, k ochraně a sanaci přírodního kamene, ale zejména jako pojivo kyselinovzdorných tmelů, žáruvzdorných materiálů (např. v kombinaci se šamotovou moučkou), nástřiků pro protipožární ochranu konstrukcí nebo geopolymérů. [7]

8.2.3. $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ – křemičité sodnovápenaté sklo

Jedná se o nejběžnější chemickou soustavu skla. Sklovina tohoto složení slouží pro výrobu plochého, obalového a užitkového skla. Pro průmyslová skla je nejdůležitější krystalizace devitritu – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$, wollastonitu – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ a tridymitu – SiO_2 . Složení plochého a obalového skla se pohybuje nejčastěji v rozmezí (hm. %): 70 – 73,5 SiO_2 , 0,6 – 2,0 Al_2O_3 , 6 – 11 CaO , 1,5 – 4,5 MgO a 13 – 15 Na_2O . Obdobná složení mají i barevná obalová skla, která se však liší vyšším obsahem barvicích oxidů. Zelená skla mají obsah 1,5 – 2,0 Fe_2O_3 a 0,3 – 0,8 MnO , u hnědých skel dosahuje poměr $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}$ 1:2 – 1:3. [7]

8.2.4. $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ a $\text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ – křišťálová skla

Jako křišťálové sklo se označuje velmi kvalitní druh čirého bezbarvého skla s vysokým leskem a vysokou světelnou propustností. Používá se pro výrobky umělecké, dekorační, ale také užitkové. Historickými reprezentanty této chemické soustavy byly tzv. český (draselnovápenatý) a anglický (draselnoolovnatý) křišťál. Podle současné mezinárodní konvence se pojmem křišťálové sklo omezuje pouze na olovnaté sklo s více než 24 % PbO a s indexem lomu vyšším než 1,545. Kromě uvedených typů skel je PbO a K_2O častou součástí skel optických nebo zátavových. [7]

8.2.5. $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – tepelně odolná skla

Jako tepelně odolná skla se označují skla s lineárním koeficientem teplotní roztažnosti menším než $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. První tepelně odolné (laboratorní) sklo bylo u nás vyrobeno již v roce 1837 v Sázavě. Po roce 1945 byly představiteli této skupiny skel např. tzv. jenské sklo (75 % SiO_2 a 8 % B_2O_3) nebo u nás sklo Simax (80 % SiO_2 a 12,8 % B_2O_3). Z těchto typů skel se

vyrábí laboratorní nádobí nebo varné nádobí pro domácnosti. Vysoký obsah SiO_2 vyžaduje tavicí teploty okolo 1600°C . [7]

8.2.6. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – nízkoalkalická skla

Tyto skla obsahující méně než 1 % $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ mají využití v chemickém a farmaceutickém průmyslu, když je přítomnost alkálií nežádoucí. [7]

8.2.7. Skleněná vlákna

Jsou materiál, který má v současnosti velmi široké uplatnění ve stavebnictví. Vyrábějí se taháním, odstředováním nebo rozfukováním roztavené skloviny. Používají se zejména jako tepelně a zvukově izolační materiál. Skleněná vlákna mohou mít uplatnění také jako rozptýlená výztuž v betonech. Patent na rozptýlenou výztuž pochází již z roku 1874, k podstatnějšímu uplatnění skleněných vláken v betonech však dochází až od 90. let 20. století. Vláknitá výztuž především omezuje vznik trhlin při smršťování betonu a zlepšuje pevnostní vlastnosti ztvrdlého betonu. Používá se jak v monolitickém, tak v prefabrikovaném betonu. Skleněná vlákna v betonech musejí především odolávat silně alkalickému prostředí cementového tmelu a kamene, čehož se dosahuje buď speciálním složením sklářského kmene, nebo povrchovou lubrikací. [11]

9. Skelný recyklát

Skelný recyklát je v posledních letech velmi diskutovanou tématikou. Bylo již provedeno mnoho výzkumných prací a analýz v této problematice. V současnosti existuje celá řada recyklačních linek na sklo. Tyto jsou upraveny a vybaveny v závislosti na charakteru zpracovávané suroviny.

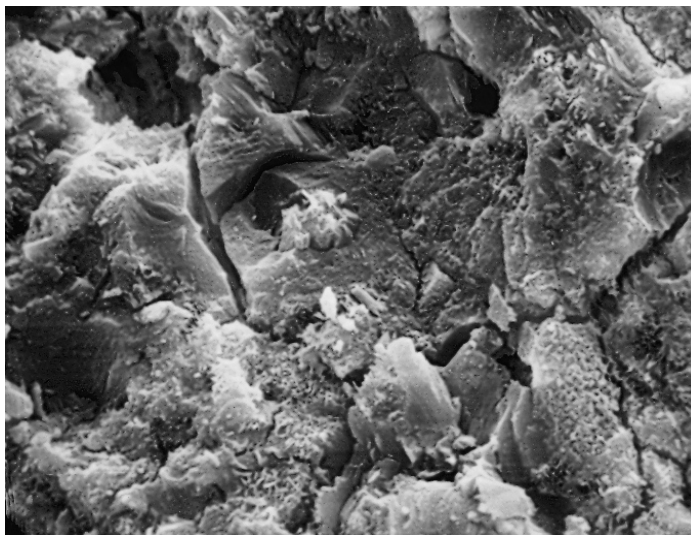
Dle původu lze skelný recyklát rozdělit na:

- skelný recyklát pocházející ze sběru čirého obalového skla,
- skelný recyklát pocházející ze sběru barevného obalového skla,
- skelný recyklát pocházející z plochého skla,
- skelný recyklát pocházející z již neupotřebitelných obrazovek,
- skelný recyklát pocházející z vraků automobilů – tzv. autosklo,
- atd.

V případě čirého obalového skla dochází ke zpětné recyklaci, při výrobním procesu tohoto sortimentu, kde je možné skleněné střepy přidávat do množství 30 %. Již problematičtější skupinou je barevné obalové sklo, které již nenalézá takového uplatnění jako předchozí sklovina. Současným velice zmiňovaným a analyzovaným tématem je obrazovková sklovina, která se svým charakterem řadí mezi odpady nebezpečné. [12]

10. Použití odpadního skla jako náhrady jemného kameniva

V současné době se zkoumají možnosti znovupoužití odpadního skla z rozdrcených obalů a stavebního odpadového skla jako kameniva pro přípravu malt a betonů. Nyní toto opětovné použití ještě není běžné kvůli rizikovosti alkalicko-křemičité reakce mezi alkáliemi z cementu a oxidem křemičitým z odpadního skla. Tato expanzivní reakce může zapříčinit značně velké problémy způsobené postupným vznikem trhlin, což může být extrémně škodlivé pro trvanlivost malty a betonu. Nicméně některé literatury uvádí, že pokud je odpadní sklo jemně mleté, pod 75 μm , k tomuto efektu nedochází a trvanlivost malty je zaručena. [13] U velmi jemných částic dochází k alkalicko-křemičité reakci stejně jako u hrubších zrn, tlak při bobtnání zůstává ale vlivem menší velikosti zrn tak malý, že nevznikne žádné poškození ve formě trhlin. [14]



Obr. 2: REM snímek skelného recyklátu frakce 0,063 až 0,100 mm v betonovém kompozitu.

[6]

11. Pucolánová aktivita skla

Skelný pucolán je vyráběn mletím odpadního skla do jemného prášku, který je pak přidáván do betonové směsi jako možná náhrada části cementu, což nesníží 28denní pevnosti dosažené s obyčejným portlandským cementem. Jemně mleté sklo má vhodné chemické složení pro reakci s alkáliemi v cementu a vlastní formování cementových produktů, které je známo jako pucolánová reakce (Byars). Sklo má vysoký obsah SiO_2 , což ho činí vhodným pro použití jako pucolánový materiál. Jeho částice jsou amorfni křemen ($85\% \text{SiO}_2$) s extrémně velkým měrným povrchem. Chemicky reagují s hydroxidem vápenatým z cementu a tvoří CSH gel.

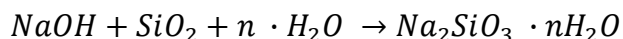
C–S–H je hydratační produkt obsažený v zatvrdlé cementové pastě. Použitím recyklovaného skla jako pucolánového materiálu se zvyšuje tvorba CSH gelu, což vede k snižování množství pórů, čímž se snižuje propustnost betonu, zároveň roste pevnost, a tak se zvyšuje kvalita a trvanlivost betonu. [6]

12. Možnost použití skla jako náhrady cementu

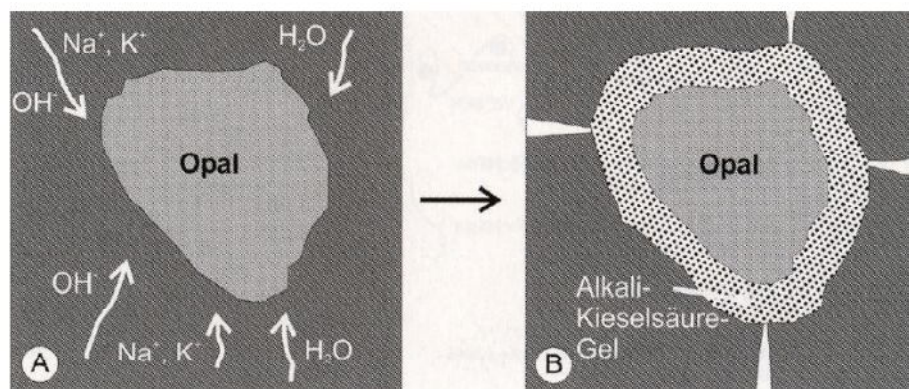
Dřívější laboratorní práce ukazují uspokojivé technické parametry skleněného prachu v betonu jako pucolánového materiálu. Při podobné velikosti částic má mletý skelný prach vyšší měrný povrch podle Blaina než portlandský cement. Toto je způsobeno díky ostrohranné morfologii skleněných částic. Jemně mleté skelné prachy vykazují velmi vysokou pucolánovou aktivitu. Zvýšení vytvrzovací teploty urychluje aktivaci pucolánové reaktivity skelného prachu v rámci vývoje pevnosti. Negativním faktorem je možnost vzniku alkalicko-křemičité reakce. Toto riziko lze ovšem eliminovat velikostí částic použitého skelného recyklátu. A pokud i přesto k reakci dojde, tak objemové změny u takto malých částic jsou tak nepatrné, že nedochází k narušení struktury kompozitu. [15] Další možnou negativní stránkou je ekonomická náročnost mletí, ale ta je do jisté míry eliminována možností náhrady cementu. Pokud je tento materiál vhodně mletý, může být použit v maltách a betonu jako velmi jemný přídavek bez problémů vztahujících se k alkalicko-křemičité reakci. [14] Navíc se zdá, že odpadní sklo pozitivně přispívá k mikrostrukturně-technickým vlastnostem malt, což má za následek očividné zlepšení jejich mechanických vlastností. [15] Je důležité si uvědomit, že reaktivita skla závisí na jeho konstrukčním typu, složení a fyzických parametrech, jako je přítomnost pórů a oddělených pevných fází ve skle. Bylo zjištěno, že skla obsahující bor, jako je pyrex sklo, jsou z hlediska alkaliového rozpínání více reaktivní než sodno-vápeno-křemičité skla. [16]

13. Alkalicko-křemičitá reakce

Při této reakci reagují amorfni oxid křemičitý SiO_2 a hydroxid alkalického kovu jako je NaOH nebo KOH za přítomnosti vlhkosti na více či méně hustý alkalicko-křemičitý gel



Po nasáknutí kameniva je tato reakce spojena s objemovou expanzí. Protože kamenivo je v matrici cementového tmele pevně usazeno, není k dispozici odlehčující prostor pro expanzi. Objemový nárůst tak vede k vnitřnímu tlaku při bobtnání, který může v krajních případech činit až 20 N/mm^2 . Toto namáhání přesahuje pevnost v tahu přijatelnou pro cementový tmel, takže mohou velice snadno vznikat trhliny. Tyto trhliny jsou většinou jemně rozloženy, nejsou omezeny na viditelnou okrajovou oblast, nýbrž se mohou táhnout celou cementovou strukturou. Alkalicko-křemičité reakce probíhají během delšího časového období. Alkálie prosakují z uvolněných pórů postupně, také již vytvořenou vrstvou gelu, a dále reagují s amorfni oxidem křemičitým v jádru kameniva. Současně se mohou z gelu znovu uvolňovat alkalické hydroxidy, které jsou rovněž k dispozici pro pokračování reakce. Každé kamenivo obsahující oxidy křemičité se v silně alkalickém roztoku rozpouští. Rychlost reakce se však liší v závislosti na stavu vytvořené struktury. Krystalický kvarcit reaguje například tak pomalu, že během stavebně technické doby životnosti může být označen jako inertní. Ve smyslu zde pojednávaných škodlivých alkalicko-křemičitých reakcí je významné pouze kamenivo s amorfni oxidy křemičitými. Ale i v této skupině kameniva existují významné rozdíly v reaktivnosti.



Obr. 3: Reakce amorfniho oxidu křemičitého s NaOH, KOH a vodou s následným zvětšením objemu při tvorbě alkalicko-křemičitého gelu. [17]

Pro vznik alkalicko-křemičité reakce jsou stanoveny tři podmínky:

- V betonu musí být obsaženo kamenivo příslušné zrnitosti citlivé na alkálie. U velmi jemných částic (menších než cca 1 mm) dochází k alkalicko-křemičité reakci stejně jako u hrubších zrn, tlak při bobtnání zůstává ale vlivem menší velikosti zrn tak malý, že nevznikne žádné poškození ve formě trhlin.
- V kamenivu musí být obsaženo dostatečné množství alkálií. Podle dosavadních zkušeností je možné počítat s alkalicko-křemičitou reakcí teprve, když obsah alkálií v betonu činí cca 3 kg/m³.
- K alkalicko-křemičité reakci dojde pouze v případě, je-li beton dostatečně vlhký.

Při zjištění alkálií je třeba rozlišovat mezi interním a externím zdrojem. Již při výrobě betonu jsou alkálie uloženy v určitém množství ve vstupních materiálech. Alkálie mohou být také zaneseny z venku během používání vozovky, např. u stavebních dílů, které jsou v trvalém kontaktu s mořskou vodou, nebo u takových, které jsou ostříkovány alkalickými rozmrazovacími kapalinami. Pokud beton obsahuje kamenivo s SiO₂, není možné vzhledem k alkáliím obsaženým v cementu alkalicko-křemičité reakci zabránit. Je třeba ovšem vyloučit, aby alkalicko-křemičitá reakce – podmíněná odpovídajícím reaktivním kamenivem a pojivem – mohla proběhnout tak rychle, aby během předpokládané doby životnosti stavby vedla k masivní tvorbě gelu a eventuálnímu poškození. Pro omezení reakce je nutné zamezit alespoň některým z uvedených předpokladům. V suchých vnitřních prostorech je zpravidla vlhkost vzduchu tak malá, že se zde vzhledem k chybějící vlhkosti alkalicko-křemičitá reakce prakticky nevyskytuje. Naproti tomu ve venkovních prostorech je prakticky nemožné této reakci zabránit cíleným zadržováním vlhkosti. [17]

14. Reaktivita skelného recyklátu

Jak v ČR, tak v zahraničí již proběhly či stále probíhají výzkumné práce týkající se zužitkování skelného recyklátu. Jedním z dominantních problémů, kterými se tyto práce také zabývají, je alkalicko-křemičitá reakce. Podstata této reakce spočívá v dlouhodobém působení alkálií Na₂O a K₂O na aktivní SiO₂, čímž dochází ke tvorbě gelu alkalických křemičitanů a následným reakcím doprovázenými objemovými změnami, které způsobují postupnou destrukci cementového kompozitu. Pro stanovení AKR existuje několik metod, které jsou v praxi využívány, např. dle ASTM C1260, ASTM C227 a ASTM C1293. Z dostupných zdrojů bylo zjištěno, že k AKR nemusí vždy dojít. Hlavním faktorem ovlivňujícím tuto skutečnost je velikost samotných částic, které jsou výchozí látkou pro AKR, v našem případě skelného recyklátu. Na základě různých autorů je uvedena limitní hodnota velikosti částic 75 μm. [6]

Ing. Melichar Ph.D. uvádí: S úvahou výše uvedeného byla provedena předúprava velikosti a granulometrického zastoupení skloviny. Mletí výchozího netříděného čírého skelného recyklátu se tedy uskutečnilo ve vibračním mlýnu, který je využíván pro dosažení velmi vysoké jemnosti výsledného produktu. Na základě empirických zkušeností byla zvolena doba mletí cca 120 s a dotřídění frakcí bylo provedeno síťovým rozbořem za pomoci sít s čtvercovým průřezem ok. Pro účely výzkumu byly uvažovány tři frakce jemně mletého čírého skelného recyklátu, a to:

- 0,000 až 0,045 mm (označena S1),
- 0,045 až 0,063 mm (označena S2),
- 0,063 až 0,100 mm (označena S3).

V rámci dalších analýz byla stanovena pucolánová aktivita a proveden chemický rozbor.

Složka [%]	Vzorek		
	1	2	3
SiO ₂	71,2	71,66	71,05
Al ₂ O ₃	0,55	0,57	0,64
Fe ₂ O ₃	0,17	0,17	0,14
BaO	0,09	0,02	0,11
CaO	9,22	9,11	8,97
MgO	4,27	4,27	4,11
Na ₂ O	13,1	13,3	13,6
K ₂ O	0,11	0,33	0,24
Org. Látky	0,05	0,09	0,08

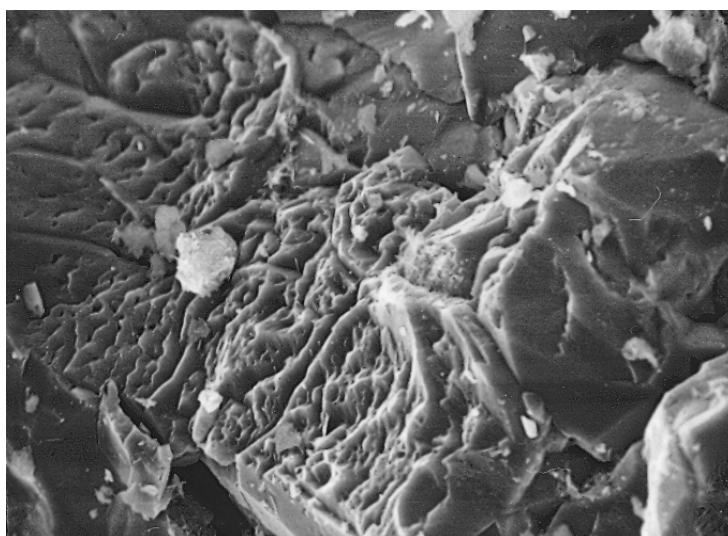
Tab. 3: Chemický rozbor skelného recyklátu.

Z výsledků chemické analýzy je patrné, že vzorky obsahují vysoké procento oxidu křemičitého, což je pro spolupůsobení v cementové matici jedním z podstatných kritérií. Dále pak zvýšené množství alkálií a jisté procento organických látek, což by mohlo představovat zbytky etiket a lepidel. Výsledky pucolánové aktivity jsou konfrontovány s běžně užívanými přísadami v cementových kompozitech. Míra pucolánové aktivity je srovnatelná s některými druhy běžně používaných přísad, jako jsou např. hnědouhelné a černouhelné popílků či některé druhy mikrosiliky. Její hodnoty vzrůstají se zvětšujícím se měrným povrchem, jak dokládá tabulka 4. [6]

Označení vzorku	Měrný povrch [m ² /kg]	Objemová hmotnost [kg/m ³]	Míra pucolánové aktivity [mg Ca(OH) ₂ /g pucolánu]
Mikrosilika Norsko	22000	2800	278
Mikrosilika Chryso	23000	2100	429
Popílek Dětmárovice ml.	391	2340	329
Popílek Chvaletice ml.	439	2250	703
S1	253	2400	342
S2	136	2400	264
S3	130	2400	175

Tab. 4: Přehled pucolánové aktivity u zájmových látek.

Předpokladem pucolanity je přítomnost aktivního SiO₂ v amorfní formě, jako je tomu např. u popílků. Skelný recyklát vykazuje vysoký obsah tohoto oxidu, čímž je tedy splněn základní předpoklad pro jeho pucolánové vlastnosti. Pucolánová aktivita, jež je podstatnou informací o tom, zda je daná látka schopná reagovat a účastnit se reakčních pochodů vedoucích ke zkompaktnění struktury, byla stanovena metodou Chapelle test. S přihlédnutím k dosaženým výsledkům a porovnání s hodnotami jiných pucolánových materiálů se lze domnívat, že skelný recyklát vykazuje jisté pucolánové schopnosti, v některých případech dokonce vykazuje vyšší míru pucolánové aktivity, než popílek nebo mikrosilika, ale i přes vysokou hodnotu pucolánové aktivity jen velmi málo zrn vstupuje do hydratační reakce a skelný recyklát se uplatňuje v cementovém kompozitu spíše jako plnivo. [6]



Obr. 4: REM snímek pravděpodobně zreagovaného zrna skelného recyklátu frakce S2. [6]

15. Změna pucolánových vlastností mletím

Rychlost mnoha chemických a fyzikálních procesů závisí na velikosti mezifázového povrchu. Látky s větším měrným povrchem rychleji chemicky reagují. Je-li v nich zúčastněna pevná fáze, zvětšujeme často její povrch rozmělnováním. Rozmělnováním rozumíme zmenšování rozměrů tuhých částic, tím se zvětší celkový povrch materiálu a změní rozdělení velikosti částic. Skelný recyklát upravený ve standardním mlecím zařízení, jako je například kulový nebo vibrační mlýn, nedosahuje potřebných vlastností, aby se ve větší míře podílel na hydratační reakci cementového kompozitu. Nevýhodou zrn skla je jejich ostrohranná morfologie. Ty po pomletí vytvářejí shluky, které i přes velký měrný povrch nejsou dostatečně reaktivní a chovají se jako inertní příměs. Změnou mlecího režimu bude možné ve velké míře ovlivnit výsledný charakter dané látky. Proto volba vhodného rozmělnovacího zařízení je klíčová. Vzhledem k tomu, že dosavadní znalosti o povaze procesu jsou převážně empirické povahy, lze pro daný případ zvolit vhodný drtič nebo mlýn jedině na základě mlecích pokusů. Tato práce si klade za cíl zjistit vliv mletí ve vysokorychlostním košovém mlýnu, tzv. dezintegrátoru, který se používá pro získání velkých měrných povrchů, na morfologické vlastnosti skelného recyklátu, na pucolánové vlastnosti a na průběh hydratační reakce v cementovém kompozitu.

16. Košové mlýny

Košové mlýny, známé pod názvem dezintegrátory, jsou nejstarší a kdysi nejvíce používané rotorové úderové zdrobňovací stroje. Mlecím ústrojím košových mlýnů jsou dva soustředně do sebe vsunuté mlecí koše, které se proti sobě otáčejí. Jsou zhotoveny z ocelových kotoučů, jež jsou mezi sebou spojeny ocelovými kolíky. Vznikají tak dvě soustavy proti sobě se otáčejících kolíků. Každý z obou košů má dvě nebo tři řady soustředně rozmístěných kolíků. Materiál přiváděný boční násypkou dopadá na rychle se pohybující kolíky první řady a je jimi zdrobňován. Rozdrcená zrna propadávající mezi kolíky první řady jsou dále drcena kolíky druhé řady, které se pohybují opačným směrem. Zdrobňování pokračuje při úderech kolíků dalších řad, až z poslední řady kolíků vychází produkt rozemletý na požadovanou zrnitost. Průměr vnějšího kruhu kolíků bývá od 500 do 2500 mm. Obvodová rychlost košů bývá 20 až 40 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Změnou obvodové rychlosti lze v určitých mezích měnit zrnitostní složení produktů. Při zvětšení obvodové rychlosti košů se zvětšuje jemnost získávaných produktů, současně však vzrůstá odpor vzduchu a s tím i spotřeba energie. Spotřeba energie pro mletí skelného recyklátu na požadovanou frakci bude brána jako jeden ze základních aspektů pro posouzení vhodnosti užívání skelného recyklátu jako příměsi do cementu. [18]

B. Praktická část

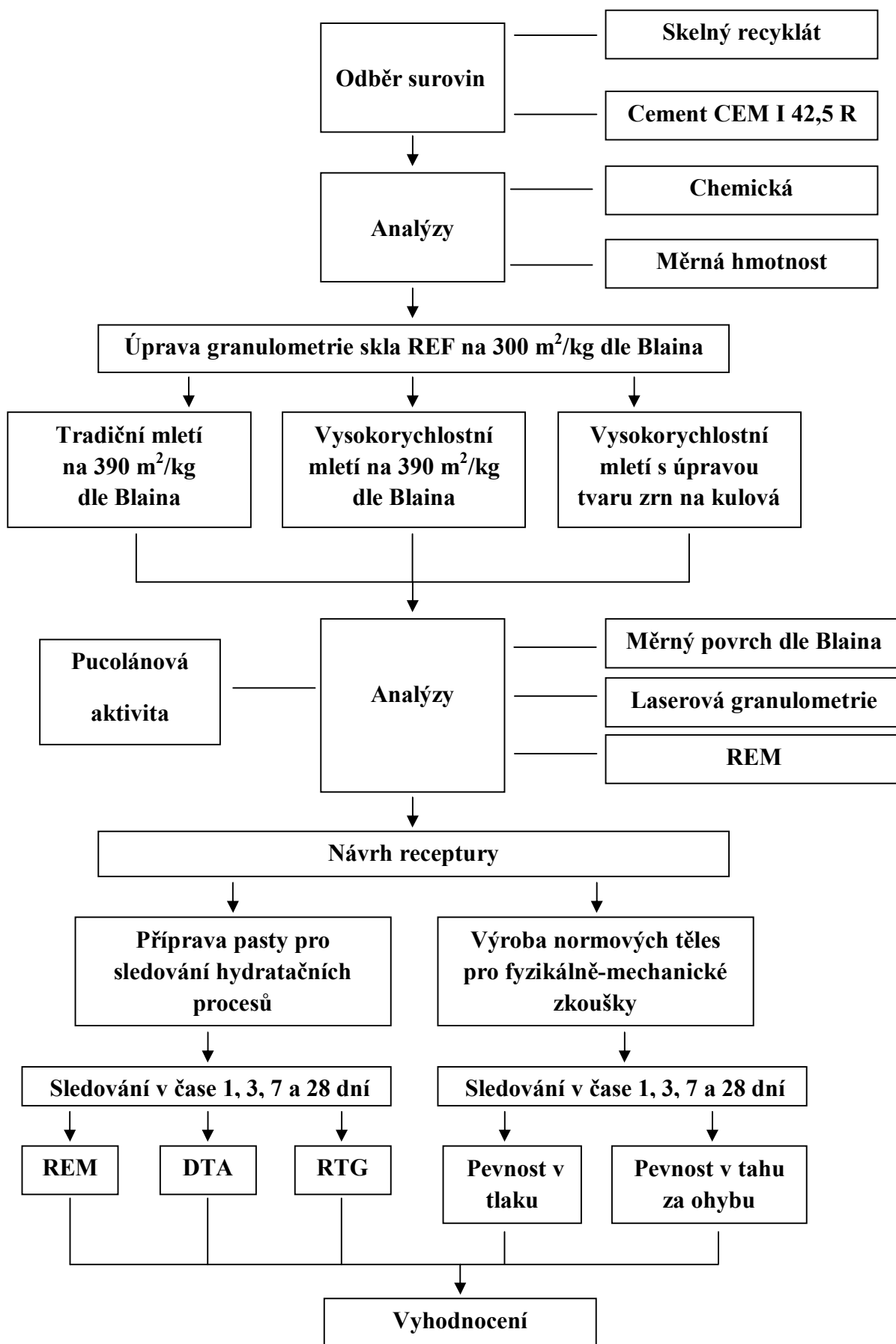
1. Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je posouzení možnosti náhrady vápence skelným recyklátem při výrobě portlandského směsného cementu. Hlavním aspektem je redukce CO₂ a snížení výrobních nákladů cementářských společností. Skelného recyklátu je v dnešní době velké množství a stále se hledá možné uplatnění pro tuto surovinu.

2. Metodika práce

Tato práce navazuje na dřívější výzkumy, které proběhly na Ústavu THD VUT Brno. Ty prokázaly, že skelný recyklát vykazuje pucolánové vlastnosti srovnatelné s některými druhy popílků, ale zároveň se v betonovém kompozitu chová spíše jako inertní příměs nebo jeho reaktivnost je velmi malá. Sklo jako takové obsahuje velké množství SiO₂ v amorfnní formě a splňuje podmínku pro zařazení mezi pucolány. Liší se však od ostatních aktivních látek svojí morfologií, která není kulová, ale ostrohranná. Nevhodný tvar zrn způsobuje shluky částic skla a dochází ke zmenšení měrného povrchu respektive reakční plochy látky. Tato odlišnost by mohla být možnou příčinou, proč nedochází k reakci s Ca(OH)₂ za vzniku sloučenin obdobným hydratačním produktům portlandského cementu. Pro potvrzení této teorie byl zvolen nový způsob úpravy této suroviny, který spočívá v použití vysokorychlostního mlýnu. Oproti klasickému kulovému mlýnu, kde dochází k zjemnění suroviny roztíráním a nárazem mlecích těles do mletého materiálu, se využívá ocelových protichůdných rotorů, kdy každý za vysoké rychlosti mele materiál pouze nárazem. U tohoto typu mlýnu je možné dosáhnout velmi vysokých hodnot měrných povrchů a zároveň je do určité míry možné upravit tvar zrn mleté suroviny z ostrohranných na kulové.

Po odběru surovin bude provedeno předemletí skelného recyklátu, u kterého bude stanovena základní chemická analýza, zjištěna měrná hmotnost a měrný povrch. Poté budou zkoušeny různé typy rotorů ve vysokorychlostním mlýnu. U zájmových vzorků bude změřen měrný povrch, určena míra pucolánové aktivity a tvar zrn pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a laserového granulometru. Po zhodnocení výsledků bude navržena receptura pro zhotovení zkušebních těles z cementových past, které budou doplněny o referenční vzorky. Na těchto vzorcích bude provedena RTG difrakční analýza a difrakční termická analýza. Následně bude provedeno stanovení pevnosti v tahu za ohybu a tlaku dle ČSN EN 196-1 na vzorcích malt. Zkoušky budou provedeny v čase 1, 3, 7, 28 dní a následně vyhodnoceny.



3. Postup práce

Odběr surovin byl proveden na Ústavu THD VUT Brno, který poskytl vzorky skelného recyklátu. Ten byl pomlet v kulovém mlýně na konstantní měrný povrch a u takto předemleté suroviny byla stanovena měrná hmotnost pyknometricky, zjištěn měrný povrch na Blainově přístroji a odebrány vzorky pro chemickou analýzu. Ve spolupráci s Výzkumným a vývojovým centrem v Moravském Berouně byl zkoumán vliv použitého rotoru ve vysokorychlostním mlýnu na výsledné vlastnosti skelného recyklátu. Pro zvolení optimálních mlecích rotorů byly rozhodující hodnoty maximálního dosaženého měrného povrchu dle Blaina a změna tvaru zrn na kulová. Podle těchto kritérií byly zvoleny 2 typy rotorů z 10 zkoušených. Pro porovnání rozdílných způsobů mletí byl domlet skelný recyklát v kulovém mlýně na stejný měrný povrch jako ve vysokorychlostním mlýnu, který slouží jako referenční vzorek. U zájmových vzorků materiálu, mletého v:

- tradičním kulovém mlýnu,
- ve vysokorychlostním mlýnu na největší měrný povrch,
- ve vysokorychlostním mlýnu s úpravou zrn na kulová,

byl navržen soubor testů pro zjištění výsledných vlastností pomletého materiálů. Pro zjištění měrných povrchů byla provedena doplňková měření laserovým granulometrem. Touto metodou bylo možné určit přesnější hodnoty měrných povrchů, než pouze Blainovým přístrojem, protože zrna skelného recyklátu z hlediska porozity a morfologie jsou jiného charakteru, než obvykle stanovované materiály, jako je cement a popílek, a předešla měření na Blainově přístroji vykazovaly chyby. Ovšem i měření na laserovém granulometru je rovněž zatíženo chybou z důvodu specifického tvaru zrn skelného recyklátu. Pro určení morfologie byl použit rastrovací elektronový mikroskop s velkou rozlišovací schopností. Základním předpokladem pro reaktivnost látky jsou její pucolánové vlastnosti. Ve spolupráci s Ústavem chemie VUT Brno byla použita metoda stanovení pucolánové aktivity na sledování úbytku Ca(OH)_2 z vodního reakčního prostředí obsahující testovaný materiál a vápno. Na základě výsledků provedených zkoušek byly navrženy dvě receptury s různým obsahem skelného recyklátu a to v hodnotách 10 % a 20 % z hmotnosti cementu. Pro fyzikálně mechanické zkoušky byla zhotovena normová tělesa malt o rozměrech 40*40*160 mm. Výsledný cementový kompozit se skládal z portlandského cementu CEM I 42,5 R Mokrý, skelného recyklátu v dávkách 10 % a 20 % z hmotnosti cementu, destilované vody a normového křemičitého písku. Na těchto tělesech byly sledovány nárůsty pevností v tahu za ohybu a tlaku v časových intervalech 1, 3, 7 a 28 dní. Pro porovnání výsledků pevností a průběhu hydratačního procesu byly zhotoveny referenční vzorky pouze z cementu CEM I 42,5 R

Mokrá. Pro sledování hydratačního procesu pomocí RTG difrakční analýzy a difrakční termické analýzy byly zhotoveny vzorky cementových past rovněž s 10% a 20% náhradou cementu. Zkoušky byly vyhodnocovány v časovém intervalu 1, 3, 7 a 28 dní.

4. Použité suroviny

- Skelný recyklát poskytnutý Ústavem THD VUT Brno je získáván recyklací skelného odpadu. Zpracovává se za zvýšené teploty, kdy se odstraňují stopy lepidel a etiket.
- Portlandský cement CEM I 42,5 R, který byl použit k výrobě vzorků, pochází z cementárny Mokrá. Výsledky chemického rozboru provedeného na cementu uvádí tabulka 5.

Chemické složení Cementu CEM I 42,5 R Mokrá [%]										
SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Cl ⁻
55,62	1,77	1,251	26,92	6,18	0,2	2	1,75	0,3	0,03	0,1

Tab. 5: Výsledky chemického rozboru cementu CEM I 42,5 R Mokrá.

- Normalizovaný křemičitý písek CEN je přírodní křemičitý písek sestávající se ze zaoblených částic, jehož obsah oxidu křemičitého je nejméně 98 %. Zrnitost písku odpovídá požadavkům normy ČSN EN 196-3.

5. Měřicí přístroje:

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Analytické váhy
KERN ABS 120-4 M, • sada pyknometrů, • Blainův přístroj, • kulový mlýn Ústavu THD, • vysokorychlostní mlýn
Desi 16, • laboratorní míchačka, • laserový granulometr
Mastersizer 2000, | <ul style="list-style-type: none"> • ocelové formy, • hutníci stolek, • RTG analyzátor
Panalytical Empyrean series 2, • DTA analyzátor
Mettler Toledo TGA/SDTA 851 E, • rastrovací elektronový mikroskop
Hitachi S – 3700 N, • zatěžovací lis. |
|--|--|

6. Vyhodnocení výsledků

6.1. Úprava skelného recyklátu

6.1.1. Základní rozbor skelného recyklátu

Použitím sady pyknometrů a Blainova přístroje byly stanoveny hodnoty měrné hmotnosti a měrného povrchu na předemletém vzorku skelného recyklátu v kulovém mlýnu s těmito výsledky:

- Měrná hmotnost: 2 528 kg/m³
- Měrný povrch: 295 m²/kg

Na stejném vzorku byla provedena chemická analýza. Vzorek se převážně skládal z SiO₂ a splňuje požadavek normy ČSN EN 197-1 na minimální obsah SiO₂ pro pucolánové látky. U vzorku byly dále zjištěny stopy BaO a CaO, které se používají při výrobě sklářského kmene jako stabilizátory a určité množství B₂O₃, Na₂O a K₂O, tyto oxidy se uplatňují jako taviva při výrobě. Přesné chemické složení dokládá tabulka 6.

Složka [%]	Vzorek			
	1	2	3	4
SiO ₂	71,42	72,93	71,95	74,56
Al ₂ O ₃	7,11	7,02	6,92	7,05
BaO	1,98	1,83	1,93	2,08
CaO	1,05	1,08	1,02	1,01
B ₂ O ₃	10,24	9,32	10,03	10,15
Na ₂ O	6,22	6,02	6,14	6,07
K ₂ O	2,02	1,81	1,97	1,94

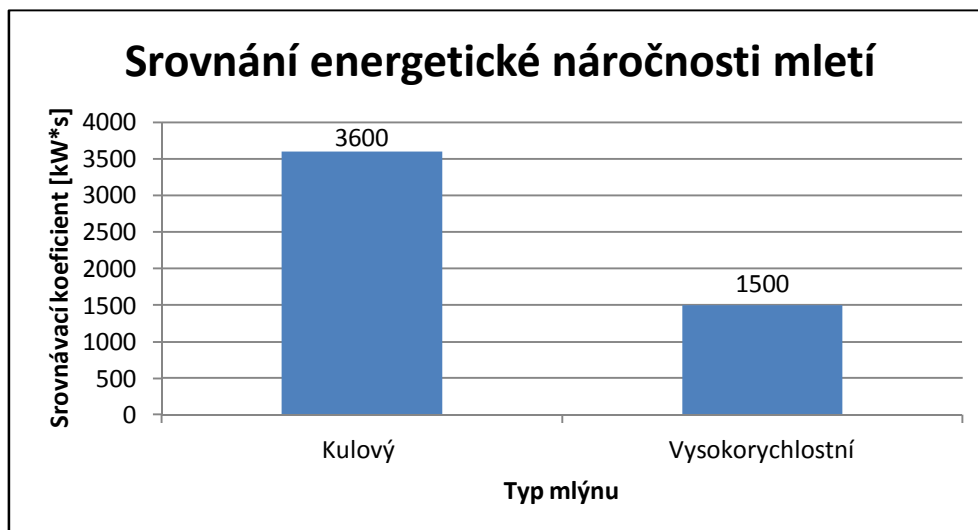
Tab. 6: Chemický rozbor skelného recyklátu.

6.1.2. Energetická náročnost mletí

Hodnoty pro srovnání energetické náročnosti mletí ve vysokorychlostním a kulovém mlýnu jsou zpracovány v tabulce a grafu.

Typ mlýnu	Čas mletí [s]	Příkon [kW]	Srovnávací koeficient [kW*s]
Kulový	900	4	3600
Vysokorychlostní	300	5	1500

Tab. 7: Naměřené hodnoty pro jednotlivé typy mletí.

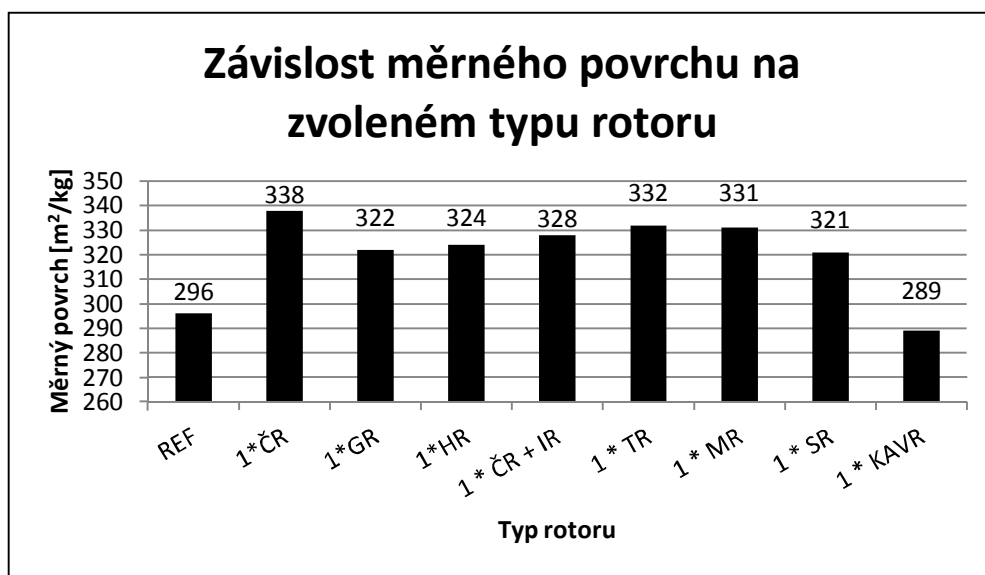


Obr. 5: Graf porovnání srovnávacího koeficientu pro jednotlivé typy mlýnů.

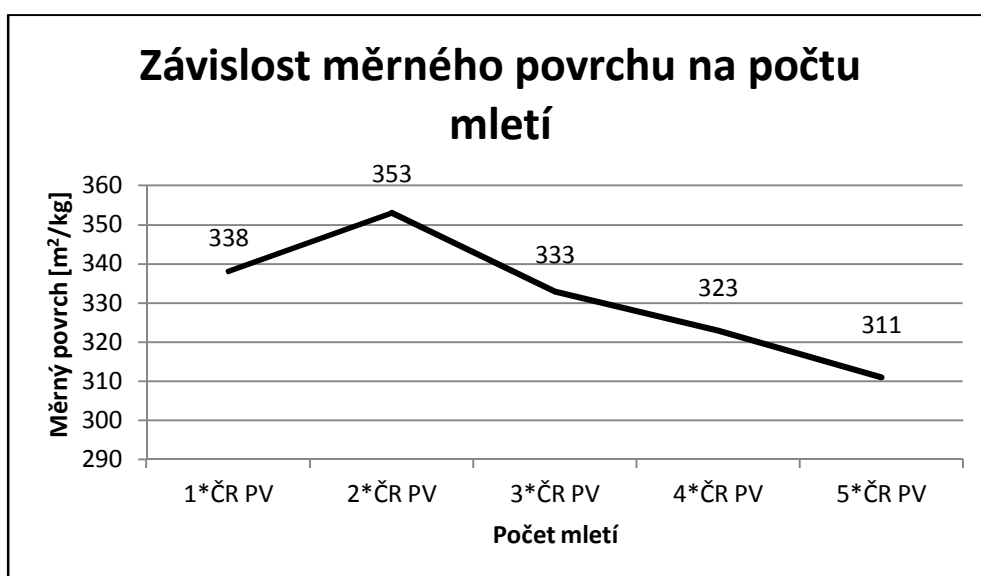
Na základě změřených časů potřebných na domletí stejného množství skelného recyklátu na srovnatelný měrný povrch a zjištěním příkonů jednotlivých typů mlýnů, byl proveden výpočet srovnávacích koeficientů energetické náročnosti mletí [kW*s]. Z jejich vzájemného porovnání je patrné, že koeficient vysokorychlostního mlýna činí pouze 40 % koeficientu kulového mlýna a mletí ve vysokorychlostním mlýně je tedy podstatně méně náročné, viz graf na obr. 5. Z tohoto důvodu se mletí ve vysokorychlostním mlýnu jeví jako velice výhodné a je možné ho z ekonomického hlediska používat pro mletí skelného recyklátu.

6.1.3. Zhodnocení vlivu mlecích rotorů

Hodnoty naměřených měrných povrchů všech zkoušených rotorů dokládá obr. 6. Na základě výsledků lze konstatovat, že největšího měrného povrchu a s ním související největší reakční plochy bylo dosaženo použitím rotorů s označením ČR. Tento typ je charakteristický kvádrovitými výstupky řazenými do soustředných kruhů a na základě předchozích zkušeností Výzkumného a vývojového centra-Moravský Beroun se nepředpokládala úprava tvaru zrna na kulová. U těchto rotorů byl zkoumán vliv počtu mletí na výsledný měrný povrch, kdy největší hodnota byla dosažena na surovině, která byla dvakrát pomleta. Snižování hodnot měrného povrchu s rostoucím počtem mletí je nejspíše způsobena vznikem elektrostatického náboje a následným vytvořením shluků částic. I když tato hypotéza nebyla dále řešena, je velmi pravděpodobná, neboť problematika shlukování mletých částic vlivem elektrostatického náboje se vyskytuje ve všech provozech s klasickými kulovými mlýny, kde je běžně řešena přísadou intenzifikátoru mletí. Vliv počtu mletí na výsledný měrný povrch je patrný z obr. 7.

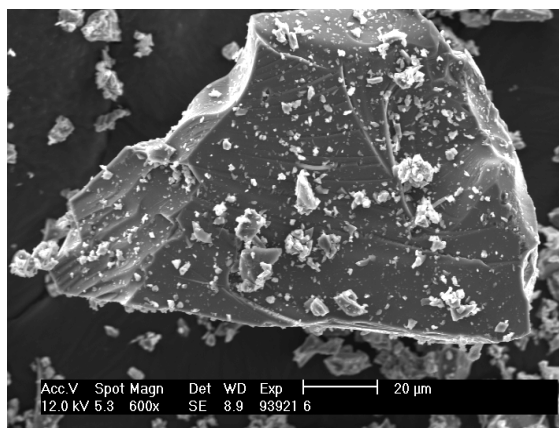
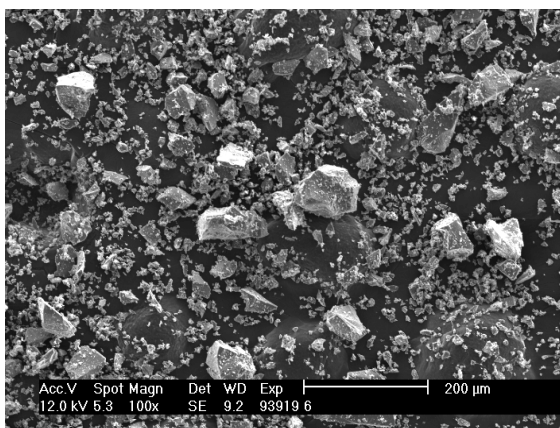


Obr. 6: Graf závislosti měrného povrchu na zvoleném typu rotoru.

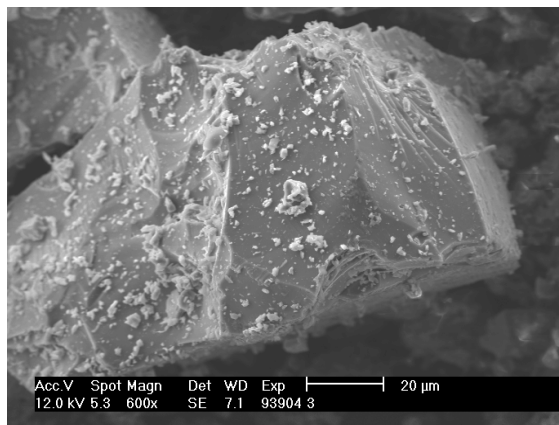
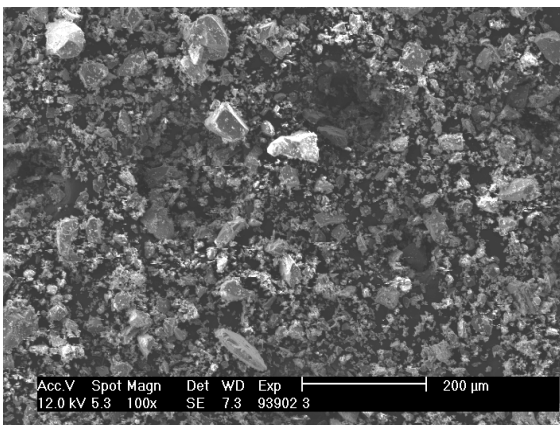


Obr. 7: Graf závislosti měrného povrchu na počtu mletí.

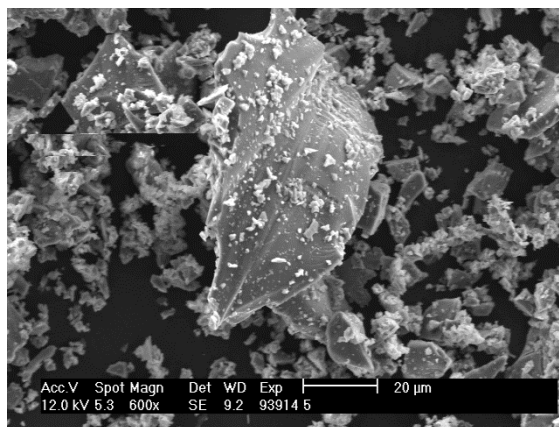
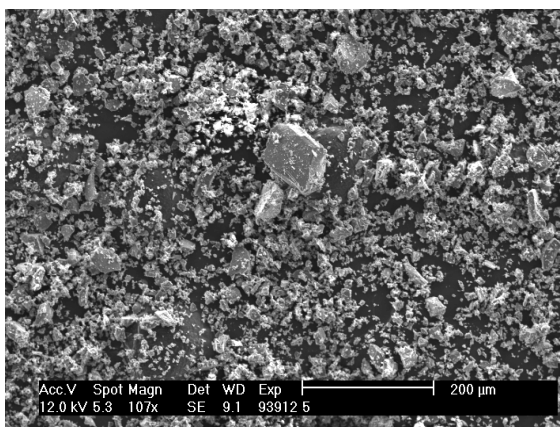
Na základě sledování změn měrného povrchu u vzorků, které byly pomlety na různých typech rotorů, byly pro další zkoumání vybrány dva typy mlecích rotorů, a to výše zmiňované rotory ČR a dále rotory s označením GR. Rotory GR jsou vhodné pro odstranění nevhodné ostrohranné morfologie. Tyto rotory mají vlnité výstupky, o které se jednotlivá zrna obrušují a jejich tvar se mění na sférický. Vliv mlecího cyklu na výsledný tvar zrn byl vyhodnocen pomocí REM snímků.



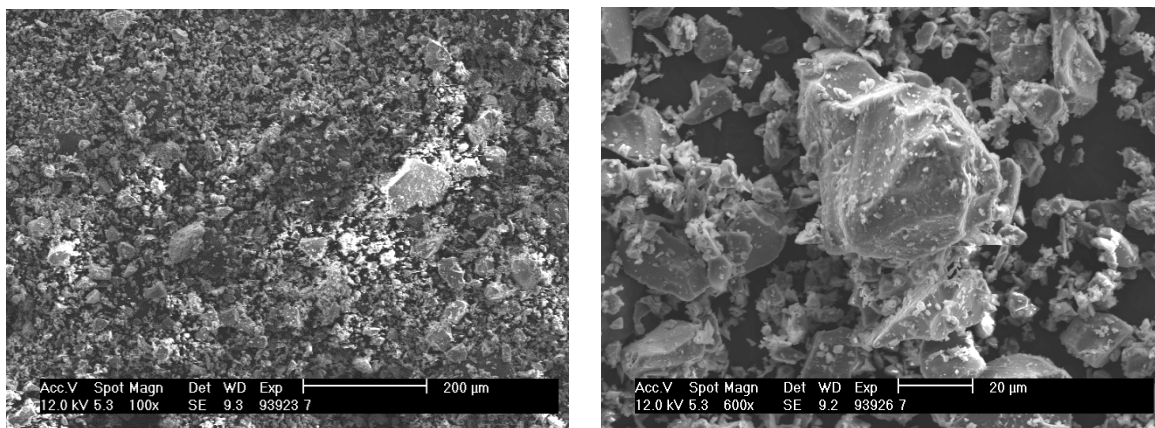
Obr. 8-9: Předemletý skelný recyklát na kulovém mlýně.



Obr. 10-11: Skelný recyklát domletý ve vysokorychlostním mlýně na GR rotorech.



Obr. 12-13: Skelný recyklát domletý v kulovém mlýně na srovnatelný měrný povrch se vzorky domletými na ČR rotorech.

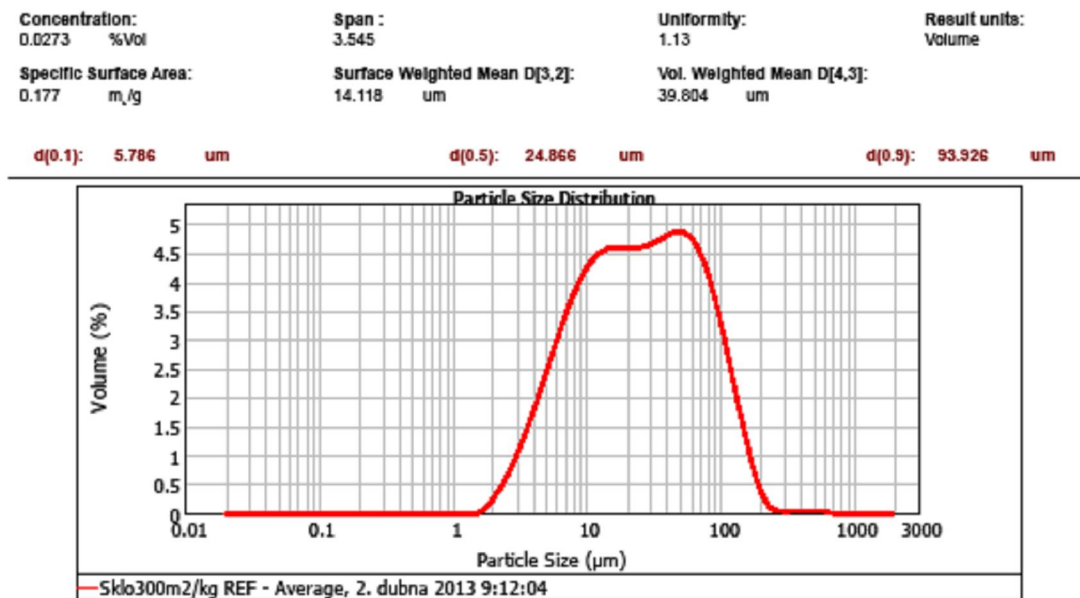


Obr. 14-15: Skelný recyklát domletý ve vysokorychlostním mlýně na ČR rotorech.

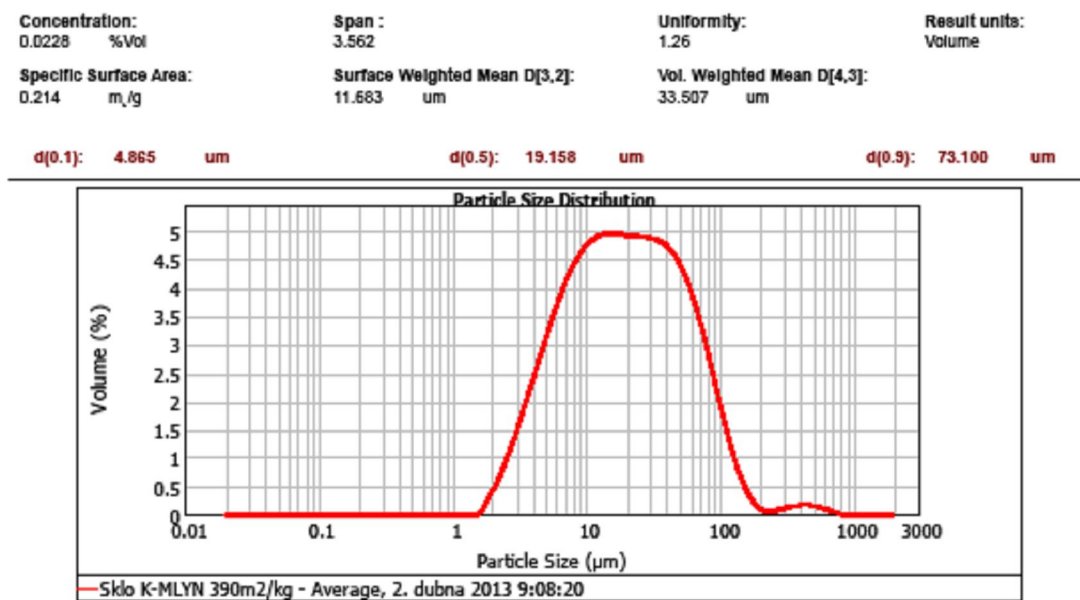
Pořízené snímky potvrzují nerovnoměrné zastoupení velikosti částic a ostrohrannou morfologii u vzorku skelného recyklátu předemletého v kulovém mlýně na měrný povrch 300 m²/kg dle Blaina (obr. 8 a 9). Odstranění této nevhodné morfologie bylo docíleno pomocí GR rotorů. Po domletí na tomto typu rotorů byly hrany zrn ohlazené a celkově se zlepšil tvarový index, ovšem zrna vytvářela i přes to shluky, které jsou nevhodné z důvodů zmenšení reakční plochy a následné snížené možnosti hydratace (obr. 10 a 11). Zrna domletá v kulovém mlýnu nevykazují změnu tvaru zrn oproti původnímu vzorku předemletému v kulovém mlýnu, ale rovněž vykazují vznik aglomerovaných částic skelného recyklátu (obr. 12 a 13). Velice vhodné se jeví použití ČR rotorů. Tyto rotory dosáhly největšího měrného povrchu a tvary zrn jsou velice blízké pořízeným vzorkům z GR rotorů, ovšem je patrné rovnoměrné zastoupení velikosti částic ve frakci bez aglomerace zrn do větších celků (obr. 14 a 15). Tyto rotory jsou používány pro velice intenzivní mletí v porovnání s kulovým mlýnem v krátkém čase, kdy je vyloučen otěr zrn o mlecí tělesa a stěny mlýnu. Pravděpodobně z tohoto důvodu nevzniká elektrický náboj na povrchu zrn, která se následně neaglomerují ve větší celky. Omezením vzniku shluků tvořených, jednak díky ostrohranné morfologii, ale i díky omezenému vzniku elektrostatického náboje na povrchu zrn, je možná lepší homogenizaci skelného recyklátu s cementem, kdy při stejném způsobu a době homogenizace vykazovala receptura obsahující skelný recyklát domletý na ČR rotorech menší počet nerozmíchaných shluků v pojivu než ostatní dva vzorky, ale i přes zlepšenou schopnost mísení nebylo pojivo dokonale homogenní. Jako možné řešení tohoto problému je semílání portlandského cementu se skelným recyklátem a použití intenzifikátoru mletí pro odstranění elektrostatického náboje na povrchu zrn.

6.1.4. Výsledky laserové granulometrie

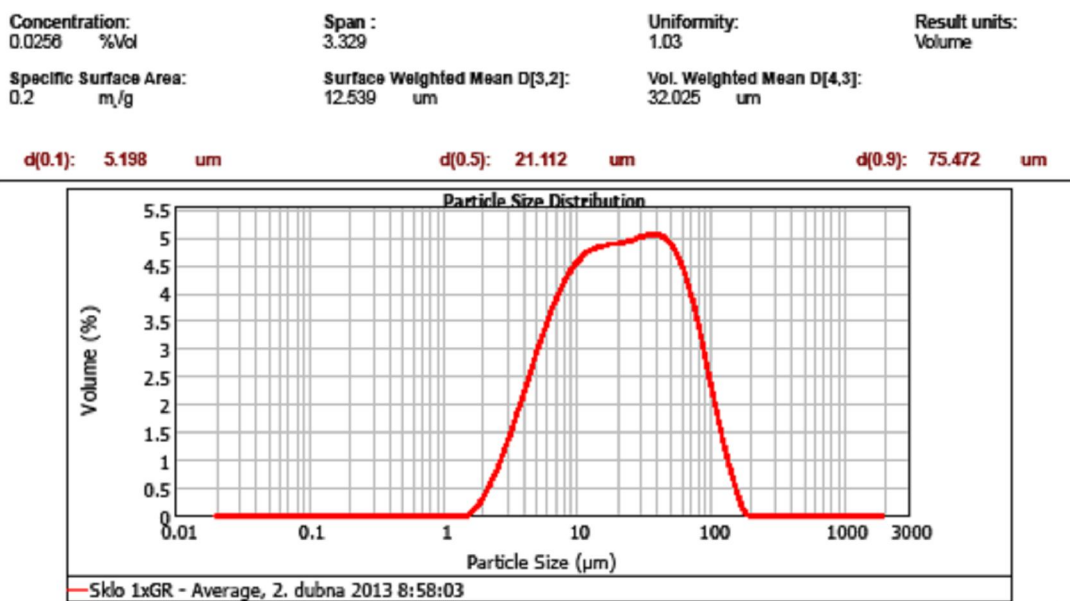
Výsledky laserové granulometrie pro jednotlivé vzorky skla uvádějí protokoly č. 1- 4.



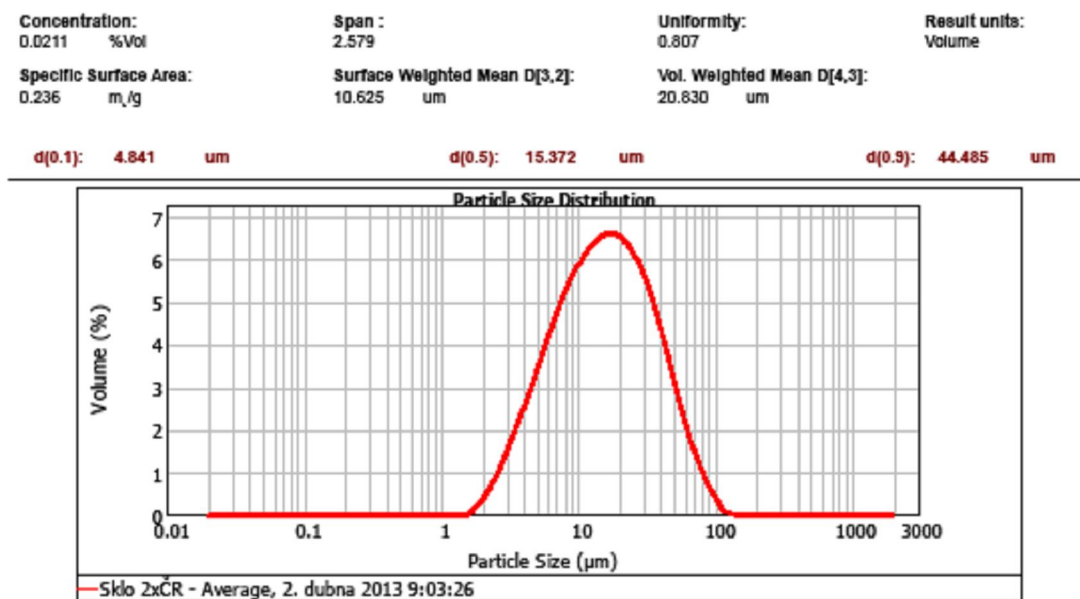
Protokol 1: Výsledek laserové granulometrie sklo referenční 300 m²/kg.



Protokol 2: Výsledek laserové granulometrie sklo kulový mlýn.



Protokol 3: Výsledek laserové granulometrie sklo 1*GR.



Protokol 4: Výsledek laserové granulometrie sklo 2*ČR.

Z provedených měření je patrné, že:

- pomletím skelného recyklátu v obou typech mlýnů došlo ke zvýšení měrného povrchu. Největší zvýšení měrného povrchu bylo dosaženo domletím skla ve vysokorychlostním mlýnu s ČR rotory. Výsledná hodnota byla 236 m²/kg. Použitím GR rotorů byla dosažena hodnota měrného povrchu 200 m²/kg. U srovnávacího

vzorku domletého v kulovém mlýně byla výsledná hodnota měrného povrchu 214 m²/kg. Tyto hodnoty mají ovšem pouze informativní charakter. Měření měrného povrchu laserovým granulometrem je primárně určeno pro kulová zrna. Skelný recyklát, na rozdíl od zrn cementů a popílků, vykazuje ostrohrannou morfologii. Z tohoto důvodu dochází k chybě při výpočtu.

- výsledné granulometrie si jsou velice podobné u vzorků domletých v kulovém mlýně (protokol 2) a ve vysokorychlostním mlýně na GR rotorech (protokol 3). Křivky zastoupení jednotlivých frakcí ve vzorcích dosahují obdobných hodnot s ohledem na velikost minimálního, průměrného i maximálního zrna. Naopak vzorek domletý ve vysokorychlostním mlýnu na ČR rotorech (protokol 4) vykazuje obdobnou velikost minimálního zrna jako předešlé dva vzorky, ale nižší velikost částic u průměrného i maximálního zrna. Z těchto výsledků je patrné, že vzorek skelného recyklátu domletého na ČR rotorech, je domlet na užší frakci, než předešlé dva vzorky.
- z hlediska minimalizování rizika vzniku alkalicko-křemičité reakce se domletí skelného recyklátu ve vysokorychlostním mlýnu na ČR rotorech jeví nejvýhodněji ze všech testovaných způsobů mletí. Velikost částic nad 75 µm, která na základě různých autorů je uvedena jako limitní hodnota velikosti částic pro možný vznik této reakce, je pouze 1,5 %. Tento předpoklad je ovšem nutné ověřit, jelikož skelný recyklát není standardně používané pojivo a tyto teoretické poznatky nejsou ověřeny (protokol 4).

6.2. Míra pucolánové aktivity

Ve spolupráci s Ústavem chemie na VUT Brno byly změřeny hodnoty pucolánové aktivity na základě úbytku Ca(OH)₂ z vodního reakčního prostředí obsahující skelný recyklát a vápno.

Označení	Pucolánová aktivita [mg Ca(OH) ₂ /g pucolánu]	Nárůst pucolánové aktivity [%]
REF	709	-
ČR	812	15,8
GR	720	1,6
KM	855	20,6

Tab. 8: Výsledky stanovení pucolánové aktivity.

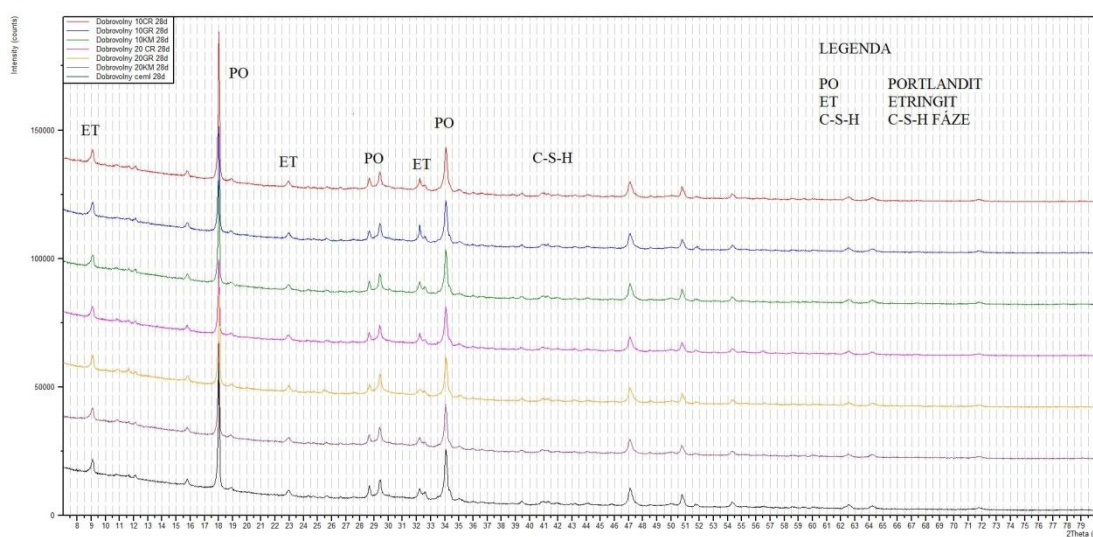
Z těchto výsledků je patrné, že největších hodnot dosáhl vzorek z kulového mlýna domletého na stejný měrný povrch jako při použití ČR rotorů ve vysokorychlostním mlýnu. Nárůst oproti referenčnímu vzorku pomletému v kulovém mlýnu je o 20,6 %.

U vzorků domletých ve vysokorychlostním mlýně byl také sledován nárůst pucolánové aktivity. U ČR rotorů byl nárůst oproti referenci 15,8 % a u GR rotorů 1,6 % (tab. 8)

6.3. Vzorky cementových past

6.3.1. Výsledky RTG analýzy

Vznik jednotlivých hydratačních produktů v čase hydratace a porovnání jejich difrakčních intenzit u jednotlivých receptur dokládá srovnávací protokol RTG.



Protokol 5: Srovnávací rentgenogram po 28 dnech zrání.

Z vyhodnoceného RTG protokolu je patrné, že

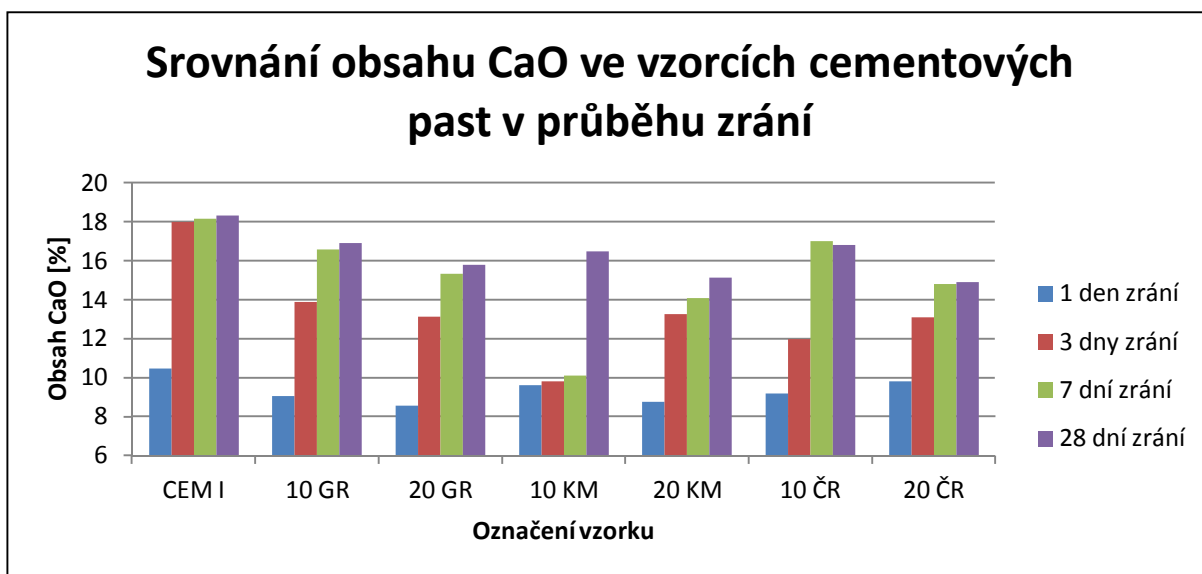
- hydratační produkty po 28 dnech zrání jsou stejné, jako u klasického portlandského cementu. Jedná se především o:
 - Portlandit,
 - Ettringit,
 - C-S-H fáze.
- všechny vzorky vykazovaly obdobnou intenzitu difrakcí portlanditu, proto na základě difrakčních linií nebylo možné určit úbytek tohoto minerálu, který by naznačoval průběh pucolánové reakce (protokol 5).

6.3.2. Výsledky DTA analýzy

Srovnání obsahu CaO ve vzorcích cementových past, který byl vyhodnocen na základě zkoušky DTA, je uvedeno v následující tabulce a grafech.

Obsah CaO [%] v cementových pastách v průběhu zrání				
Označení vzorku	Průběh zrání [dny]			
	1	3	7	28
CEM I	10,458	17,986	18,158	18,329
10 GR	9,058	13,890	16,574	16,913
20 GR	8,555	13,141	15,341	15,779
10 KM	9,628	9,816	10,116	16,475
20 KM	8,771	13,274	14,081	15,124
10 ČR	9,176	11,976	16,994	16,799
20 ČR	9,811	13,082	14,807	14,903

Tab. 9: Obsah CaO ve vzorcích cementových past v průběhu zrání.

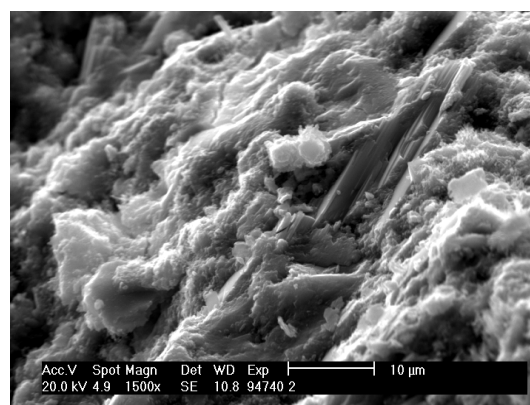
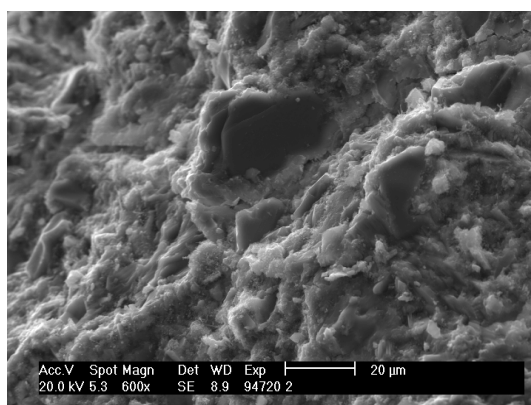


Obr. 16: Graf obsahu CaO ve vzorcích cementových past v průběhu zrání.

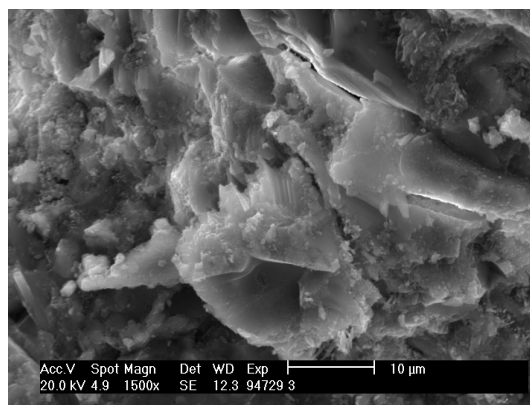
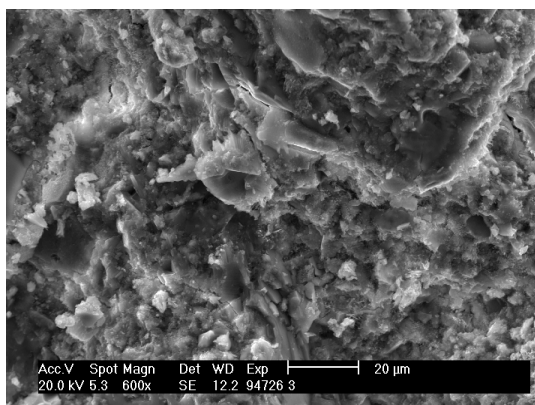
Hodnoty všech zkoušených vzorků obsahujících skelný recyklát vykazují snížený obsah CaO oproti referenčnímu vzorku cementové pasty (tab. 9). Oxid vápenatý se účastní pucolánové reakce spolu se skelným recyklátem a je spotřebováván na tvorbu obdobných hydratačních produktů jako při hydrataci portlandského cementu. U všech vzorků dle dostupných výsledků došlo k této reakci (obr. 16). U vzorku 10 KM v čase zrání 3 a 7 dní došlo nejspíše k chybě měření, kdy zjištěná hodnota CaO je velice nízká a neodpovídá předpokládané hodnotě. Vzorek 20 KM, který obsahuje skelný recyklát upravený stejným způsobem jako 10 KM, vykazuje klasický průběh hydratace a proto je pravděpodobné, že hodnoty vzorku 10 KM jsou zkreslené.

6.3.3. REM snímky hydratovaných cementových past

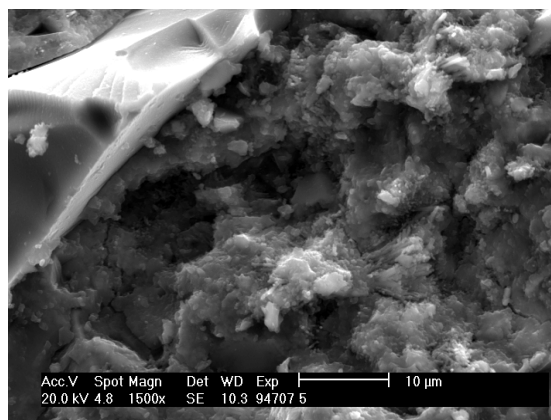
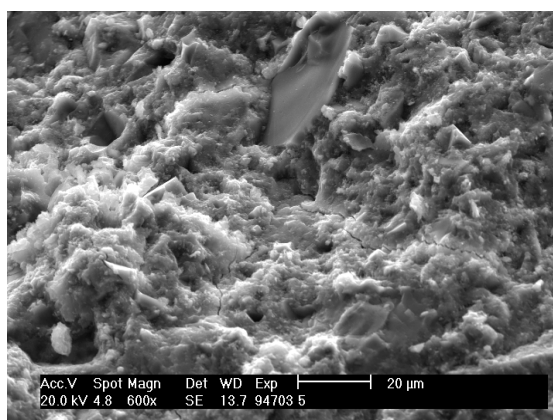
Snímky pro jednotlivé receptury jsou uvedeny níže.



Obr. 17-18: Hydratované zrno skelného recyklátu u receptury ČR.



Obr. 19-20: Hydratované zrno skelného recyklátu u receptury KM.



Obr. 21-22: Hydratované zrno skelného recyklátu u receptury GR.

U všech receptur jsou patrná hydratovaná zrna skelného recyklátu (obr. 17 – 22). U vzorku domletého na ČR rotorech jsou tyto produkty lépe viditelné a oblast zreagovaného zrna je větší (obr. 17 a 18). K tomuto jevu nejspíše dochází díky odlišnému způsobu mletí ve vysokorychlostním mlýnu, který ve větší míře naruší povrch zrn, rovněž dochází ve zmenšené míře ke vzniku elektrostatického náboje oproti GR rotorům a kulovému mlýnu a zlepšení morfologie zrna. Proto hydratace může lépe proběhnout. Jelikož pucolánová reakce je z časového hlediska pomalejší, než hydratace portlandského cementu, je možné předpokládat nárůst hydratačních produktů v čase.

6.4. Vzorky malt

6.4.1. Výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek

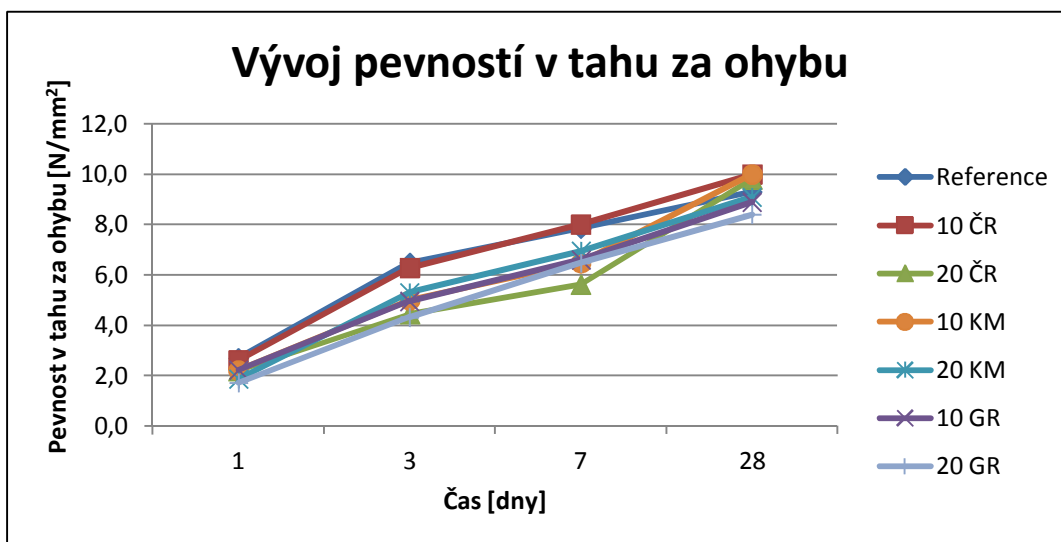
Hodnoty pevností v tahu za ohybu a v tlaku u jednotlivých receptur uvádí tabulka a grafy.

Receptura	Objemová hmotnost [kg/m ³]	Průměrná pevnost v tahu za ohybu [N/mm ²]				Průměrná pevnost v tlaku [N/mm ²]			
		Čas [dny]				Čas [dny]			
		1	3	7	28	1	3	7	28
Reference	2180	2,7	6,5	7,9	9,3	7,7	29,0	41,1	48,8
10 ČR	2190	2,6	6,3	8,0	10,0	8,1	26,5	41,3	49,4
20 ČR	2160	2,2	4,5	5,6	9,8	6,3	16,9	27,0	36,9
10 GR	2180	2,2	5,0	6,6	8,9	7,0	20,6	35,4	41,3
20 GR	2110	1,7	4,3	6,5	8,4	5,3	16,5	29,0	35,9
10 KM	2130	2,2	5,0	6,5	10,0	6,8	21,2	32,3	42,4
20 KM	2160	1,9	5,3	7,0	9,1	5,4	18,5	29,6	40,2

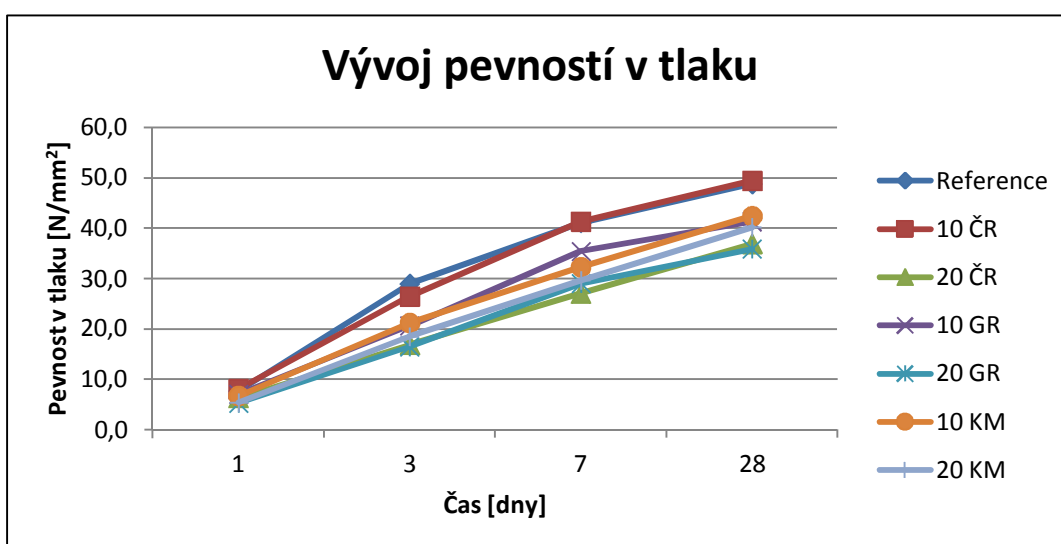
Tab. 10: Přehled výsledků fyzikálně-mechanických zkoušek.

Na základě naměřených výsledků je patrné (tab. 10), že nejlepších hodnot ze zkoušených vzorků dosahuje receptura s 10% náhradou cementu v podobě skelného recyklátu domletého ve vysokorychlostním mlýnu na ČR rotorech. Tyto hodnoty se velice blíží referenční receptuře, která byla provedena bez náhražky cementu. Receptura s 20% náhradou cementu v podobě skelného recyklátu rovněž domletého ve vysokorychlostním mlýnu na ČR rotorech nevykazuje srovnatelné hodnoty s referenčním vzorkem. Pravděpodobně došlo v okolí zrna skelného recyklátu ke spotřebování $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a zastavení hydratační reakce. Ostatní dva vzorky, sklo domleté ve vysokorychlostním mlýnu na GR rotorech a sklo domleté v kulovém mlýnu, nevykazují srovnatelné hodnoty pevností jako referenční vzorek. Rozdíly byly patrné

již u zkoušek provedených po prvním dni zrání a nadále se zvětšovaly. Po sedmi dnech zrání byl zjištěn rozdíl přibližně 10 N/mm^2 oproti referenci a tento trend byl obdobný i po 28 dnech zrání (obr. 23 a 24). Jelikož skelný recyklát se řadí do skupiny pucolánů, u kterých hydratační proces probíhá pomaleji, než u klasického cementu, je možné předpokládat nárůst pevností v čase, který by se výrazně přibližoval hodnotám portlandského cementu obdobně jako při použití popílků nebo strusky.



Obr. 23: Graf vývoje pevností v tahu za ohybu.



Obr. 24: Graf vývoje pevností v tlaku.

7. Závěr

Dle zadání bakalářské práce byla řešena problematika možnosti redukce emisí CO_2 produkovaných při výrobě portlandských cementů. Konkrétně byla zpracována možnost náhrady portlandského cementu pomocí skelného recyklátu.

Skelný recyklát není v dnešní době používán jako pucolán i přes to, že na základě chemického rozboru a pucolánové aktivity splňuje požadavky pro zařazení mezi pucolány a jeho vlastnosti jsou obdobné jako u některých druhů popílků. Limitujícím faktorem je jeho nevhodná ostrohranná morfologie, která vytváří shluky a snižuje tím reakční plochu. Proto byl navržen nový progresivní způsob mletí ve vysokorychlostním mlýnu na různých typech rotorů, které tuto negativní vlastnost minimalizovaly. Ve srovnání se vzorkem mletým v kulovém mlýnu došlo ke zlepšení morfologie a použitím ČR rotorů k výraznému zúžení frakce skelného recyklátu. Rovněž bylo dosaženo výrazné úspory elektrické energie a času.

Pro zjištění vlivu různého způsobu mletí na vlastnosti skelného recyklátu byla provedena zkouška pucolánové aktivity, difrakční termická analýza, pořízeny REM snímky a RTG difrakční analýza na cementových pastách obsahujících skelný recyklát jako 10% a 20% náhradu cementu. Tyto zkoušky potvrdily reaktivnost skelného recyklátu, která se zvětšuje s měrným povrchem. Všechny vzorky na základě výsledků difrakční termické analýzy reagovaly s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vzniku obdobných hydratačních produktů jako portlandský cement. Výsledky RTG analýzy potvrdily výskyt portlanditu, ettringitu a C-S-H fází. Nedošlo ke vzniku nových modifikací spojených s přítomností skelného recyklátu. Snímky z elektronového mikroskopu potvrdily hydratovaná zrna ve všech vzorcích. Na výsledky těchto zkoušek neměl způsob mletí zásadní vliv.

Dále byly provedeny zkoušky pevností v tahu za ohybu a v tlaku na maltách, které rovněž obsahovaly skelný recyklát jako 10% a 20% náhradu cementu. Zde se nejvíce projevil pozitivní vliv mletí ve vysokorychlostním mlýnu na ČR rotorech, kdy pouze receptura se skelným recyklátem upraveným tímto způsobem vykazovala srovnatelné hodnoty pevností s referenčním vzorkem bez skelného recyklátu.

Pro další výzkum v této problematice se předpokládá sledování vzniku shluků během mletí vlivem elektrostatického náboje a jeho odstranění za pomoci intenzifikátorů mletí, optimalizace tvaru mlecích rotorů a semílání cementu se skelným recyklátem ve vysokorychlostním mlýnu pro dosažení homogenního pojiva.

Seznam použitých zdrojů

- [1] BÁRTA, R.: Chemie a technologie cementu, ČAV, Praha 1961.
- [2] VAVŘÍN, F.: Maltoviny, Vysoké učení technické v Brně, 1980.
- [3] ŠAUMAN, Z.: Maltoviny I. Skripta VUT v Brně, PC-DIR, 1993. 198 s.
- [4] HLAVINKOVÁ, E. Potencionální náhrada vysokopecní strusky se směsných portlandských cementech [online]. Brno, 2012 [cit. 2013-04-29]. 64 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc. Dostupné z: <http://www.vutbr.cz>
- [5] ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [6] Ing. MATULOVÁ, P., Ing. MELICHAR, T., Ing. PŘIKRYL, J. : Substituce pojiva v cementových kompozitech jemně mletou recyklovanou sklovinou s ohledem na životní prostředí, BETON TKS 3/2009, 76 s.
- [7] HLAVÁČ, J.: Základy technologie silikátů, SNTL Praha, 1988
- [8] BRANDŠTETER, J., ŠAUMAN Z.: Teorie struktury stavebních látek, Ediční středisko VUT Brno, 1979
- [9] BODNÁROVÁ, L.: Kompozitní materiály ve stavebnictví, Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., Brno, 2002
- [10] BOUŠKA, V. et al.: Přírodní skla. Praha: Academia, 1987, 264 s.
- [11] SVOBODA, L. et al.: Stavební hmoty. Bratislava: Jaga, 2004. 471 s.
- [12] BYDŽOVSKÝ, J., Vybrané statě z technologie stavebních hmot, VUT v Brně, FAST, Brno, 2008
- [13] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1st ed., 1993, reprint 1995, Int. Org. for Standardization (Geneva, Switzerland)
- [14] MEYER, C., BAXTER, S.: Use of recycled glass and fly ash for precast concrete, Final Report to New York State Energy Research and Development Authority, Rep. 98-18, Albany, NY, Oct. 1998

- [15] CORINALDESI, V., GNAPPI, G., MORICONI, G., MONTENEARO, A.: Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars. *Waste Management* 25 (2005) pp. 197–201
- [16] FIGG, J. W.: Reaction between cement and artificial glass in concrete, *Proc. 5th Int. Conf. on AAR in concrete*, Cape Town, South Africa, 1981, paper S252/7
- [17] BREINTEBÜCHER, R., Alkalicko-křemičitá reakce – důsledky pro cementobetonové kryty, *Strasse + Autobahn*, č. 4/2006, str. 205 – 209
- [18] DINTER, O., drcení a mletí nerostných surovin, *sntl praha* 1984, 244 s
- [19] FRIDRICHOVÁ, M. Maltoviny II, přednášky 2013

Seznam tabulek

- Tab. 1 Přehled vlastností slínekových minerálů.
- Tab. 2 Druhy cementů podle směsnosti.
- Tab. 3 Chemický rozbor skelného recyklátu.
- Tab. 4 Přehled pucolánové aktivity u zájmových látek.
- Tab. 5 Chemický rozbor cementu CEM I 42,5 R Mokrá.
- Tab. 6 Chemický rozbor skelného recyklátu.
- Tab. 7 Naměřené hodnoty pro jednotlivé typy mletí.
- Tab. 8 Výsledky stanovení pucolánové aktivity.
- Tab. 9 Obsah CaO ve vzorcích cementových past v průběhu zrání.
- Tab. 10 Přehled výsledků fyzikálně-mechanických zkoušek.

Seznam obrázků

- Obr. 1 Tetraedrické znázornění sodnovápenatého skla.
- Obr. 2 REM snímek skelného recyklátu frakce 0,063 až 0,100 mm
v betonovém kompozitu.

- Obr. 3 Reakce amorfního oxidu křemičitého s NaOH, KOH a vodou s následným zvětšením objemu při tvorbě alkalicko-křemičitého gelu.
- Obr. 4 REM snímek pravděpodobně zreagovaného zrna skelného recyklátu frakce S2.
- Obr. 5 Graf porovnání srovnávacího koeficientu pro jednotlivé typy mlýnů.
- Obr. 6 Graf závislosti měrného povrchu na zvoleném typu rotoru.
- Obr. 7 Graf závislosti měrného povrchu na počtu mletí.
- Obr. 8-9 Předemletý skelný recyklát na kulovém mlýně.
- Obr. 10-11 Skelný recyklát domletý ve vysokorychlostním mlýně na GR rotorech.
- Obr. 12-13 Skelný recyklát domletý v kulovém mlýně na srovnatelný měrný povrch se vzorky domletými na ČR rotorech.
- Obr. 14-15 Skelný recyklát domletý ve vysokorychlostním mlýně na ČR rotorech.
- Obr. 16 Graf obsahu CaO ve vzorcích cementových past v průběhu zrání.
- Obr. 17-18 Hydratované zrno skelného recyklátu u receptury ČR.
- Obr. 19-20 Hydratované zrno skelného recyklátu u receptury KM.
- Obr. 21-22 Hydratované zrno skelného recyklátu u receptury GR.
- Obr. 23 Graf vývoje pevností v tahu za ohybu.
- Obr. 24 Graf vývoje pevností v tlaku.

Seznam protokolů

- Protokol 1 Výsledek laserové granulometrie sklo referenční 300 m²/kg.
- Protokol 2 Výsledek laserové granulometrie sklo kulový mlýn.
- Protokol 3 Výsledek laserové granulometrie sklo 1*GR.
- Protokol 4 Výsledek laserové granulometrie sklo 2*ČR.
- Protokol 5 Srovnávací rentgenogram po 28 dnech zrání.