

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 24/20 (2006.01)

C04B 24/32 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKAÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2018-19
(22) Přihlášeno: 17.01.2018
(40) Zveřejněno: 24.07.2019
(Věstník č. 30/2019)
(47) Uděleno: 05.11.2020
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 16.12.2020
(Věstník č. 51/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 2015-882 A; CZ 2013-155 A; CZ 2002-1011 A; CN 104478245 A.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, Dejvice, CZ
České vysoké učení technické v Praze, Praha 6,
Dejvice, CZ
ČEZ Energetické produkty, s.r.o., Hostivice, CZ

(72) Původce:
Ing. Rostislav Šulc, Ph.D., Praha 4, Libuš, CZ
doc. RNDr. František Škvára, DrSc., Praha 4,
Modřany, CZ
Ing. Roman Snop, Králův Dvůr, Zahořany, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi popela, hydraulické pojivo a jejich použití

(57) Anotace:
Předkládané řešení se týká způsobu výroby hydraulického pojiva na bázi popela, kdy se ložový fluidní popel ze spalování uhlí s mletým vápencem, obsahující alespoň 8 % hmotn. CaO, alespoň 2 % hmotn. CaSO₄ a alespoň 5 % hmotn. hlinitokřemičité látky, přičemž ložový fluidní popel obsahuje alespoň 90 % částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, umele na měrný povrch 350 až 1050 m²/kg, odpovídající mediánu velikosti částic d₅₀ větší než 5 μm, a takto umletý ložový fluidní popel se dále smíchá se záměsovou vodou, jejíž množství je v rozmezí od 20 do 65 % hmotnosti ložového fluidního popela, za vzniku hydraulického pojiva. Předkládané řešení se dále týká hydraulického pojiva na bázi popela a jejich použití

Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi popela, hydraulické pojivo a jejich použití

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká způsobu výroby hydraulického pojiva na bázi popela, hydraulického pojiva a jejich použití ve stavebnictví pro přípravu kaší, malt a betonů, hydraulicky pojených podkladních spojovacích vrstev, stabilizaci zemin a zlepšování zemin pro komunikace.

10

Dosavadní stav techniky

Při výrobě elektrické energie spalováním uhlí vzniká řada sekundárních energetických produktů. Mezi ně patří úletový elektrárenský popílek, sádrovec a fluidní popílek z odsiřovacích procesů kouřových plynů. Nově také popílek z procesů odstraňování NO_x z kouřových plynů (deNO_x popílek, ammonia contaminated fly ash). Tyto produkty vznikají v ČR i ve světě v obrovských množstvích.

Při spalování uhlí klasickým způsobem vzniká při teplotách 800 až 1100 °C z nespalitelných částí uhlí vysokoteplotní úletový popílek. Pojem vysokoteplotní úletový popílek označuje popílek vzniklý bez spoluspalování CaO. Popílek je z kouřových plynů odstraňován v elektrofiltrech. Chemické a mineralogické složení vysokoteplotních popílků je pestré a závisí na lokalitě uhlí a technologii spalování. Vysokoteplotní úletové popílky obsahují převážně hlinitokřemičitou skelnou fázi, dále je obsažen ve skelné fázi i Ca, Mg, Fe a další. Morfologie těchto popílků je také pestrá, převažují skelné kulovité částice. V popílku jsou obsaženy také některé krystalické fáze, jako je křemen, mullit, hematit a další.

Rozsáhlé přehledy o dosavadním stavu využití úletových křemičitých popílků byly uveřejněny: v M. Ahmaruzzaman „A review on the utilization of flyash“, Progress in Energy and Combustion Science, díl 36, č. 3, červen 2010, str. 327 až 363, a v Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, J.H. Tang, L.Q. Ge, M.S. Xia, Y.Q. Xi: “A comprehensive review on the applications of coal fly ash“, Earth-Science Reviews Vol. 141, February 2015, Pages 105–121 a dále v R.S. Blissett, N.A. Rowson: “A review of the multi-component utilisation of coal fly ash“, Fuel Vol. 97, July 2012, Pages 1 až 23.

35

Pro vysokoteplotní úletový popílek existuje řada norem, které vymezují jeho složení. Jsou v nich vymezeny limity pro obsah SiO₂, obsah aktivního SiO₂ (ČSN EN 197-1), obsah CaO (CSA A3001), obsah SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ (ASTM C 618). Všechny normy striktně vymezují obsah SO₃ na max. hodnotu 3 až 5 %.

40

Jiný charakter má popílek z fluidního spalování uhlí při současném přidávání mletého vápence s cílem odstranit z kouřových plynů SO₂. Při tomto suchém odsiřovacím postupu při teplotách optimálně do 850 °C probíhají reakce:

45

- Vyhořívání organické části uhlí
- Rozklad vápence na CaO
- Rozklad nespalitelných jílovitých částí a jejich částečné slinutí
- Postupná sulfatace částic CaO na CaSO₄

50

Tyto reakce probíhají ve fluidním loži velmi rychle.

Vzniklý produkt – úletový fluidní popílek a ložový fluidní popel z odsiřovacího procesu obsahuje CaSO₄ anhydrit II (vysokoteplotní), převážně amorfní částečně slinutou hlinitokřemičitou fázi, zbytky volného CaO a některé krystalické minerály z nespalitelných částí uhlí, jako je křemen, hematit. Hlinitokřemičitá fáze vzniká z kaolinitických resp. jílovitých částí uhlí. Morfologicky se

55

úletový fluidní popílek a ložový fluidní popel výrazně odlišuje od vysokoteplotního úletového popílku. Úletový fluidní popílek a ložový fluidní popel mají porézní částečně slinuté hlinitokřemičité částice, částice CaSO_4 a CaO .

- 5 Při fluidním spalování uhlí za přísady mletého vápence vzniká jednak úletový fluidní popílek z odlučovačů a hrubý ložový fluidní popel. Jedná se o dva různé typy produktu fluidního spalování uhlí, jak je patrné například z ČSN 722080 „Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely“. Tato norma popisuje druhy fluidních produktů při spalování uhlí. Jsou to tuhé zbytky fluidního spalování uhlí, směsi minerálního podílu uhlí a produktu odsíření vzniklých reakcí sorbentu (např. vápenec, dolomit) s oxidem siřičitým (teplota jejich vzniku nepřesahuje 850 °C. Podle této normy se rozlišuje fluidní popel z lože a fluidní popílky z filtru nebo cyklonu. Popely a popílky se od sebe liší granulometrií. V dalším textu je ve smyslu této normy použit termín úletový fluidní popílek a ložový fluidní popel.

- 15 Úletový fluidní popílek je jímán z horní části fluidního kotle z proudu kouřových plynů elektrofiltry. Další část fluidního popela propadá do spodní části fluidního kotle, kde je jímána jako fluidní ložový popel. Úletový fluidní popílek a ložový fluidní popel se od sebe liší především ve velikosti částic a obsahu volného CaO . Úletový fluidní popílek má obvykle interval velikosti částic 0,5 až 200 μm a obsahuje 1 až 8 % volného CaO . Ložový fluidní popel je výrazně hrubší a kompaktnější a má rozdělení velikosti částic 0,5 μm až 80 mm. Obsah volného CaO je vyšší než u úletového fluidního popílku, a to v rozmezí 8 až 20 %. V ložovém fluidním popelu může být také obsažena malá část písku, který je přidáván pro stabilizaci fluidního lože. Křemenný podíl z písku je součástí krystalických částí ložového fluidního popela.

- 25 Úletový fluidní popílek a ložový fluidní popel z odsiřovacích procesů se využívají jen velmi omezeně. Základním problémem je vznik destrukčního expanzivního ettringitu při hydrataci fluidního popílku nebo popelu. Z tohoto důvodu není dovoleno používat fluidní popílek či popel jako přísadu do cementů a betonů. Využití popelu a popílku z fluidního spalování pro výrobu betonu je tak podle normy ČSN EN 450 a ČSN EN 206 nepřipustné. Použití fluidního popílku a popelu jako přísady do cementů, malt a betonů je spojeno s nebezpečím expanzních reakcí, snižování pevnosti a následnou destrukcí. Fluidní popílek se proto využívá jen z malé části a to především jako složka solidifikačních nebo zpevňujících vrstev. Většina fluidního popílku a popelu je deponována.

- 35 Výzkum možností přípravy materiálů z fluidního popílku je předmětem trvajících výzkumných prací, jak o tom svědčí údaje z literatury.

- 40 Z CZ 299539 je známa směs pojiva a plniva pro výrobu pevných, ve vodě stálých a nehořlavých stavebních hmot a výrobků, která obsahuje ložový popel z fluidního uhlí s přídavkem přírodního bentonitu, jehož převážnou složkou je montmorillonit, v hmotnostním poměru směsi v oblasti 9:1. Tato směs dále obsahuje plnivo, vybrané ze skupiny, zahrnující křemenný písek z plavení kaolinu, kamennou drť, vysokopeční strusku, ocelářskou strusku, jemný obrus slídy a přírodní lupek, přičemž měrný povrch částic této směsi bez alkalických složek je v rozsahu od 600 do 2000 m^2kg^{-1} .

- 45 Ze spisu CN 101643328 je známo složení směsi 15 až 50 % fluidního popílku z odsiřovacích procesů, 44 až 83 % slínku portlandského cementu a 2 až 6 % sádrovce.

- 50 Ze spisu CZ 2008-662 A1 je známo pojivo, zejména cement, vyznačující se tím, že obsahuje vztaženo na hmotnost směsi až 99 % hmotn. cementářského slínku, od 0,5 do 99 % hmotn. fluidních popílků, až 99 % hmotn. křemičitých popílků a/nebo vápenatých popílků a/nebo ostatních složek vybraných ze skupiny zahrnující strusku, pucolány, tufy, křemelinu apod., přičemž zbytek tvoří nečistoty.

Dále je známa ze spisu číslo CZ 20316 U1 suchá pojivová směs pro výrobu malt, obsahující cement a/nebo vápenný hydrát, vyznačující se tím, že je tvořena až 75 % hmotn. fluidního popílku, přičemž zbytek do 100 % hmotn. tvoří cement nebo vápenný hydrát anebo jejich vhodná kombinace. Dále tato směs může obsahovat vláknitou výztuž v množství do 0,5 % hmot., která má zamezit vzniku trhlin vlivem objemových změn (expanze).

Je známo z CZ 22922 U1 hydraulické pojivo na bázi fluidních popílků vyznačující se tím, že obsahuje fluidní popílek a vápenný hydrát ve vzájemném hmotnostním poměru v rozmezí od 25% popílku: 75 % vápenného hydrátu až 65 % popílku: 35 % vápenného hydrátu a má hydraulický modul v rozmezí $M_H = 3,0$ až $M_H = 1,0$. Dále hydraulické pojivo s upřesněným poměrem popílku: vápennému hydrátu a upřesněným M_H . Toto pojivo vykazuje objemové změny (expanzi) v rozmezí +3 až 3,9 procent (uvedeno v příkladech).

Je známo tepelné hydrotermální zpracování úletového fluidního popílku při teplotách vyšších než 100 °C, optimálně při 175 až 230 °C v autoklávu z prací „Cementitious Materials Based on Fluidized Bed Coal Combustion“ autorů Havlica J., Odler I., Brandštetr J., Mikulíková R., Walther D. v Advances Cem. Res. 16 (2004), No. 2, s. 61–67 a „Durability of autoclaved aerated concrete produced from fluidized fly ash“ autorů Drábik M., Balkovic S., Peteja M. v Cement-Wapno-Gips str. 29-33, no.7, 2011.

Dále je znám z CZ 305487 (PV 2013-155) způsob zpracování energetických produktů– fluidního popílku z procesu fluidního spalování uhlí s mletým vápencem, kdy fluidní popílek obsahuje kromě hlinitokřemičité látky také nejméně 2 % hmotn. volného CaO a nejméně 2 % hmotn. CaSO_4 . Připraví se směs fluidního popílku s vodou, obsahující plastifikátor, s výhodou na bázi karboxylátů či derivátů fosfonátů, pro zlepšení reologických vlastností v koncentraci 0,2 až 3 % hmotn., vztaženo na hmotnost fluidního popílku, a dále se přidá se 2 až 30 % hmotn., vztaženo na hmotnost fluidního popílku, vápenného hydrátu, kdy poměr voda/fluidní popílek je 0,5 až 1,5. Připravená směs se uloží 0,5 až 4 hod. při teplotě 15 až 25 °C a poté se ponechá 2 až 36 hodin v horké vodní páře při teplotě 40 až 95 °C, nebo se ponechá volnému tuhnutí při běžné teplotě. Přísada plastifikátoru na bázi polykarboxylátů, resp. polyfosfonátů, změnila habitus expanzního ettringitu takovým způsobem, že ke škodlivé expanzi nedochází, což rozšiřuje možnosti využití fluidního popílku. Změna spočívá v přeměně původně usměrněných masivních jehlic na neusměrněné vláknité tenké krystalky. Dle CZ 305487 lze připravit tříslůžkové hydraulické pojivo o složení: fluidní popílek + úletový popílek + Ca(OH)_2 .

CZ 306484 (PV 2015-882) popisuje způsob přípravy bezslinkového hydraulického pojiva na bázi fluidního popílku smíchaného se záměsovou vodou obsahující plastifikátor a jejich semletím na měrný povrch 350 až 650 m²/kg.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká způsobu výroby hydraulického pojiva na bázi ložového fluidního popela. Termín hydraulické pojivo značí pojivo, které tuhne za přítomnosti vody, tedy výsledný produkt spojený hydraulickým pojivem odolává působení vody. Podmínkou, aby pojivo plnilo svou funkci a nedocházelo k přílišným objemovým změnám, je semletí fluidního ložového popela na měrný povrch 350 až 1050 m²/kg, s výhodou na 450 až 800 m²/kg. Mletí na vyšší měrný povrch nad 1050 m²/kg a další zvýšení obsahu frakce menších než 2 μm způsobuje větší smrštění a křehnutí materiálu. Mletí na nižší měrný povrch menší než 350 m²/kg způsobuje dosažení nižších pevností a tendenci k vyšším objemovým změnám. Semletím ložového fluidního popela se výrazně zvýší objemová stálost pojiva. Bylo zjištěno, že rozložení volného CaO v ložovém fluidním popelu je nestejněměrné. V hrubých frakcích s velikostí částic nad 250 až 500 μm je obsah volného CaO a CaSO_4 velmi nízký. Naopak v těchto frakcích je výrazně vyšší obsah Fe_2O_3 .

Podmínkou pro správnou funkci pojiva na bázi ložového fluidního popela je obsah volného CaO, především ve frakcích s velikostí částic menší než 250 až 500 μm , a to nejméně 8 %. Pokud je obsah volného CaO nižší než 8 %, pak dosažené pevnosti jsou nízké a zvyšuje se tendence k objemovým expanzním změnám. Vzhledem k rozdílnému obsahu CaO v úletovém fluidním popílku (1 až 8 % CaO) a v ložovém fluidním popelu (8 až 20 % CaO) jsou výsledné vlastnosti pojiva, při stejném dávkování a stejných fyzikálních parametrech (měrného povrchu a rozdělení velikosti částic) obou typů popelů a popílků, různé.

Pojivo na bázi ložového fluidního popela podle předkládaného vynálezu vykazuje stabilní dlouhodobé pevnosti a je dlouhodobě objemově stálé. Rovněž vykazuje vysokou odolnost vůči agresivním roztokům solí. Při hydrataci semletého fluidního ložového popela dochází k reakcím (všechny hydratační reakce jsou urychleny semletím ložového fluidního popela na vysokou jemnost):

- Rozpad povrchové vrstvy CaSO_4 na částicích CaO
- Reakce CaO s vodou za vývoje hydratačního tepla
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
 analogie k hašení měkce páleného vápna
- Pomalá hydratace CaSO_4 AII na $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Ca(OH)_2 působí jako urychlovač hydratace CaSO_4 AII
- Reakce hlinitanové části z amorfni hlinitokřemičitanové fáze (blízké charakterem k metakaolinu)
 $\text{„Al část“} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ettringit (hydratovaný sulfátohlinitan vápenatý)}$
 za vývoje hydratačního tepla
- Vývoj pojivové fáze z amorfni hlinitokřemičitanové fáze
 $\text{„Al, Si část“} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{amorfni fázi C-A-S-H, resp. C-S-H}$

Hlinitokřemičitá fáze (metakaolin) v důsledku velmi rychlé dehydratace a dehydroxylace kaolinitických, resp. jílovitých částí uhlí při pálení ve fluidním loži, má vysokou reaktivitu a reaguje velmi rychle s Ca(OH)_2 , jak bylo uvedeno v. K.S. Rasmussen, M. Moesgaard, L.I. Kohler, T.T. Tran, J. Skibsted: Comparison of pozzolanic reactivity for flash and soak calcined clays in Portland cement blends, in Calcined clays for sustainable concrete, Proceedings 1st Intern.Conf. on Calcined clays for sustainable concrete, ed. K. Scrivener, A. Faviér (2015). Přítomnost $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (přítomnost iontů SO_4^{2-}) v kapalně fázi také urychluje vývoj pojivové fáze.

- Krystalické části fluidního ložového popela jako je hematit a další se hydratačních pochodů zúčastňují jen v omezené míře
- Obsah Ca(OH)_2 se postupně snižuje v důsledku vývoje hydratačních produktů. Dlouhodobá přítomnost Ca(OH)_2 je zřejmě příčinou vývoje vysokých pevností pojiva.
- Na expanzi na počátku hydratace umletého ložového fluidního popela se podílí vápenná expanze (hydratace CaO na Ca(OH)_2), sádrovcová expanze (hydratace CaSO_4 na $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Dlouhodobě mají kaše, malty i betony z tohoto pojiva objemově stabilní charakter. Pokud má zatvrdlé pojivo nízké počáteční pevnosti (10 až 20 MPa po 28 dnech) je hodnota expanze vyšší. Vysoké počáteční pevnosti pojiva eliminují destrukční charakter probíhající expanze.
- Zatvrdlé pojivo dosahuje v průběhu 28 až 150 dnů pevností 50 až 150 MPa (v tlaku).

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob výroby hydraulického pojiva na bázi popela, ve kterém se ložový fluidní popel, vzniklý z fluidního spalování uhlí s mletým vápencem a obsahující alespoň 8 % hmotn. CaO, alespoň 2 % hmotn. CaSO_4 a alespoň 5 % hmotn. hlinitokřemičité látky, přičemž ložový fluidní popel obsahuje alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, umele na měrný povrch 350 až 1050 m^2/kg , s výhodou 450 až 800 m^2/kg , odpovídající mediánu velikostí částic d_{50} větší než 5 μm , a takto umletý ložový fluidní

popel se dále smíchá se záměsovou vodou, jejíž množství je v rozmezí od 20 do 65 % hmotnosti ložového fluidního popela, za vzniku hydraulického pojiva.

- Při fluidním spalování uhlí se do fluidního kotle vedle sebe injektuje mleté uhlí a mletý vápenec, čímž v průběhu spalování dochází k odsiřování kouřových plynů reakcí vápence s SO_2 . Mletí ložového fluidního popela musí zásadně probíhat za sucha (před krokem smíchání popela se záměsovou vodou), protože za přítomnosti vody by předčasně a velmi bouřlivě docházelo k hydratační reakci CaO .
- Měrný povrch byl stanoven postupem uvedeným v ČSN EN 196-6:2010 Metody zkoušení cementu – Část 6: Stanovení jemnosti mletí (EN 196-6 Methods of testing cement – Part 6: Determination of fineness), konkrétně v části 4 Permeabilní metoda (Blaine). Měrný povrch se vypočte z času, který je potřebný pro průtok určitého množství vzduchu zhutněným cementovým lůžkem dané velikosti a porozity. Za normalizovaných podmínek je měrný povrch úměrný $\sqrt{t}$, při čemž t je čas potřebný k průtoku stanoveného množství vzduchu zhutněným lůžkem ložového popela. Počet a velikost pórů v daném lůžku ložového popela jsou ovlivněny rozdělením velikosti zrn ložového popela je jimi ovlivňován čas nutný pro průchod vzduchu.

- Protože se jedná o metodiku srovnávací a ne absolutní, je pro kalibraci přístroje nutný referenční materiál se známým povrchem (např. referenční cement).

- Stanovení obsahu volného CaO bylo prováděno sacharátovou metodou podle ČSN 72 2080:2011. Volné (nevázané) vápno (oxid vápenatý a hydroxid vápenatý) se rozpustí v roztoku sacharózy a titruje se kyselinou chlorovodíkovou na fenolftalein jako indikátor. Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 250 až 300 ml se zábrusem se přidá 20 ml převařené vody. Naváží se 0,5 až 1,0 g vzorku a vnese se do baňky s vodou. Na baňku se nasadí volně zátka. Vzorek se krouživým pohybem baňkou promíchá, zahřeje se k varu a vaří 2 minuty. Potom se přidá 15 ml studené převařené vody a 15 g sacharózy. Baňka se uzavře zátkou a intenzivně se 5 minut míchá. Po 30 minutách stání se opláchne zátka a stěny baňky převařenou vodou, přidají se 2 až 3 kapky fenolftaleinu a rychle se titruje odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové za účinného magnetického míchání až do prvního úplného zmizení růžového zbarvení. Zpětný návrat zbarvení se nedotitrovává. Měření je prováděno v průtočném systému. Jako dispergační kapalina byl použit izopropylalkohol. Výpočtem se pak stanoví % CaO vol. = $(s \cdot f \cdot 0,35 \cdot 2,804) \cdot n^{-1}$, kde s je spotřeba 0,35 M HCl , v ml; f korekční faktor 0,35 M HCl ; n navážka vzorku, v g.

- Medián velikostí částic d_{50} odpovídá takovému průměru částic v daném vzorku, kdy počet částic s průměrem menším, než d_{50} je roven počtu částic s průměrem větším než d_{50} . Distribuce velikosti částic byla určena metodou laserové difrakce. Laserový paprsek prozařuje souvislý tok částic fluidního popela v roztoku dispergační kapaliny v kyvetě, od kterých dochází k jeho difrakci (ohybu). Difrakční obraz obsahuje informace o velikosti a tvaru částic vzorku, ze kterého se pomocí Fraunhoferovy aproximace provádí vyhodnocení.

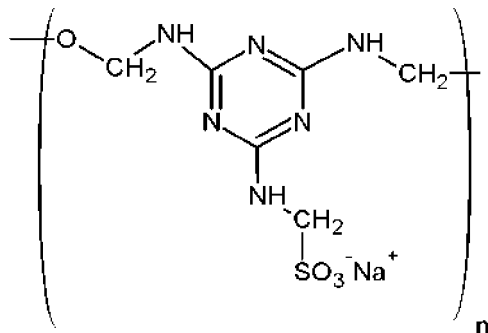
- S výhodou je obsah CaO v ložovém fluidním popelu v rozmezí od 8 do 20 % hmotn., výhodněji v rozmezí od 10 do 20 % hmotn.

- Hlinitokřemičité látky jsou převážně amorfni látky, složením blízké dehydratovanému a dehydroxylovanému produktu kaolinitu – metakaolinu, obecného vzorce $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Jde o produkty dehydratace a dehydroxylace jílovitých minerálů přítomných v uhlí, ke kterým dochází v průběhu fluidního spalování uhlí. Na rtg difrakčním spektru nejsou tyto produkty identifikovatelné, pouze na SEM ED jsou vidět pseudomorfózy vrstevnatých jílovitých struktur.

V jednom provedení způsobu podle předkládaného vynálezu záměsová voda obsahuje plastifikátor, s výhodou v množství do 6 % hmotnosti ložového fluidního popela, výhodněji v množství do 3,5 % hmotnosti ložového fluidního popela. Přísadou plastifikátoru, s výhodou na

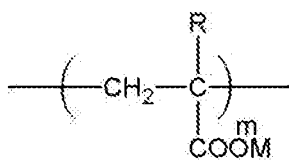
bázi polykarboxylátů, se objemová stálost pojiva zvyšuje a v důsledku snížení vodního součinitele se zvýší výrazně i pevnosti.

- 5 Plastifikátor může být vybrán ze skupiny zahrnující sulfonované polymery melaminu s formaldehydem se základní jednotkou vzorce I,

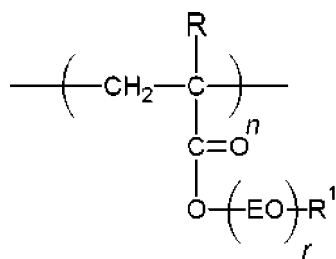


(I),

- 10 polykarboxyláty se základními jednotkami vzorců (II) a (III),



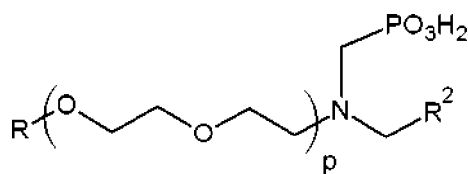
(II)



(III),

- 15 kde M je alkalický kov, R¹ je H, M, methyl, NH₄⁺, fosfonát nebo sůl kyseliny fosfonové s hydroxidem alkalického kovu, EO je oxyethylenová skupina, R je methyl nebo H a r je v
20 rozmezí od 1 do 5;

polymery difosfonátů se základní jednotkou vzorce IV,

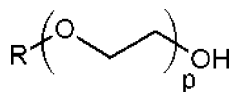


(IV),

25

kde R je H, OH nebo methyl a R² je H nebo P(O)(OH)₂;

a polyethylenglykoly obecného vzorce V

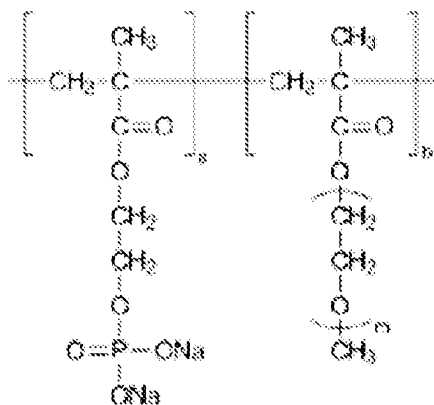


(V),

kde R je H nebo methyl;

přičemž molekulová hmotnost plastifikátoru je s výhodou v rozmezí od 20 000 do 50 000; s výhodou je plastifikátorem aminodifosfonát polyoxyethylenu vzorce IV a/nebo polyethylenglykol-monomethylether vzorce V.

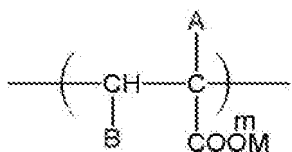
Plastifikátorem může být například i blokový kopolymer, v němž jednotlivé bloky jsou tvořeny polymery se základními jednotkami vzorců II a/nebo III, například blokový kopolymer vzorce VI



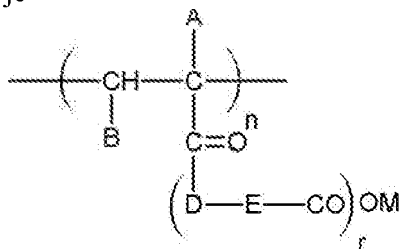
(VI).

Plastifikátory na bázi polykarboxylátů jsou na trhu například pod obchodními názvy MasterGlenium, Mapefluid, Dynamon. Jejich složení je popsáno v patentové přihlášce US 5494488 A jako polykarboxyláty se strukturou (X, Y, Z), kde

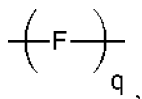
X je



Y je



a Z je



příčemž A je H, OH, (C₁ až C₆)alkyl, CH₂ CO(DECO)_{r-1} OM;

5 B je H, OH, (C₁ až C₆)alkyl, COOM;

D je O, NH;

E je (C₁ až C₆)alkyl;

10

F je kopolymerizovatelný monomer;

M je H, alkalický kov nebo kov alkalických zemin, NH₄⁺, substituovaný NH₄⁺ nebo -(CH₂-CH₂-O)₂₋₄M¹, kde M¹ je M kromě -(CH₂-CH₂-O)₂₋₄M¹;

15

r = 1 až 5;

a m = 0''99,5 % mol., n = 0,5 až 100 % mol., q = 0 až 99,5 % mol., přičemž m+n+q=100 % mol. a Y je alespoň 1 % hmotnosti uvedeného polykarboxylátu;

20

a dále v dokumentech WO 2014135318 A1, US 20110269875 A1, US 20070043190 A1, DE 10063291 A1 a US 20090111913 A1 (v nárocích uvádí například polykarboxylát obecného vzorce III).

25

V jednom provedení způsobu podle předkládaného vynálezu dále následuje krok, ve kterém se ke směsi umletého ložového fluidního popela se záměsovou vodou přimísí do 99 % hmotn. vysokoteplotního úletového popílku, s výhodou do 80 % hmotn. vysokoteplotního úletového popílku, výhodněji do 50 % hmotn. vysokoteplotního úletového popílku, nejvýhodněji do 20 % hmotn. vysokoteplotního úletového popílku (vztaženo na celkovou hmotnost umletého ložového fluidního popela). Vysokoteplotní úletový popílek vzniká spalováním uhlí klasickým způsobem bez spoluspalování CaO (tedy nikoliv fluidním spalováním) při teplotách 800 až 1100 °C z nespalitelných částí uhlí.

30

35

V jiném provedení způsobu podle předkládaného vynálezu kroku mletí na měrný povrch 350 až 1050 m²/kg předchází krok, ve kterém se ložový fluidní popel smísí s vysokoteplotním úletovým popílkem, jehož množství je do 99 % hmotn. celkové hmotnosti ložového fluidního popela, s výhodou do 80 % hmotn., výhodněji do 50 % hmotn., nejvýhodněji do 20 % hmotn. celkové hmotnosti ložového fluidního popela.

40

Předmětem předkládaného vynálezu je rovněž hydraulické pojivo na bázi popela, obsahující směs ložového fluidního popela, vzniklého fluidním spalováním uhlí s mletým vápencem, a záměsovou vodu, přičemž ložový fluidní popel obsahuje alespoň 8 % hmotn. CaO, alespoň 2 % hmotn. CaSO₄ a alespoň 5 % hmotn. hlinitokřemičité látky, a přičemž množství záměsové vody je v rozmezí od 20 do 65 % hmotnosti ložového fluidního popela;

45

a přičemž měrný povrch částic ložového fluidního popela je v rozmezí od 350 do 1050 m²/kg, s výhodou od 450 do 800 m²/kg, odpovídající mediánu velikostí částic d₅₀ větší než 5 μm.

50

V jednom provedení je hydraulické pojivo na bázi popela podle předkládaného vynálezu připravitelné způsobem podle předkládaného vynálezu, kdy se ložový fluidní popel, vzniklý z fluidního spalování uhlí s mletým vápencem a obsahující alespoň 8 % hmotn. CaO, alespoň 2 % hmotn. CaSO₄ a alespoň 5 % hmotn. hlinitokřemičité látky, přičemž ložový fluidní popel obsahuje alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, umele na měrný povrch 350 až 1050 m²/kg, s výhodou 450 až 800 m²/kg, odpovídající mediánu velikostí částic

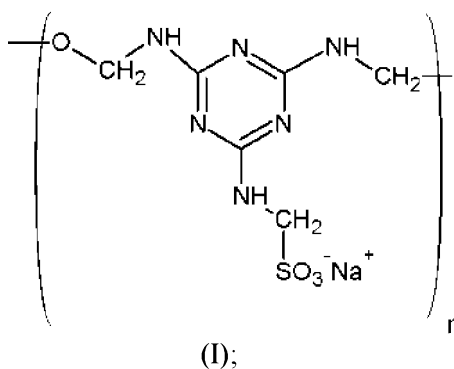
d_{50} větší než $5\text{ }\mu\text{m}$, a takto umletý ložový fluidní popel se dále smíchá se záměsovou vodou, jejíž množství je v rozmezí od 20 do 65 % hmotnosti ložového fluidního popela za vzniku hydraulického pojiva.

- 5 S výhodou je obsah CaO v ložovém fluidním popelu v rozmezí od 8 do 20 % hmotn., výhodněji v rozmezí od 10 do 20 % hmotn.

V jednom provedení obsahuje záměsová voda v hydraulickém pojivu podle předkládaného vynálezu dále plastifikátor v množství do 6 % hmotnosti ložového fluidního popela, s výhodou do 3,5 % hmotnosti ložového fluidního popela.

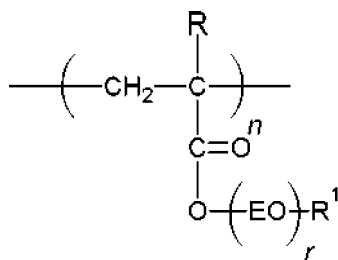
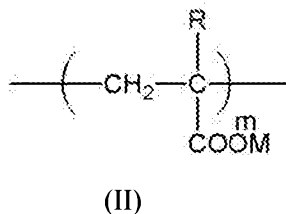
S výhodou je plastifikátor vybraný ze skupiny zahrnující sulfonované polymery melaminu s formaldehydem se základní jednotkou vzorce I,

15



polykarboxyláty se základními jednotkami vzorců II a III,

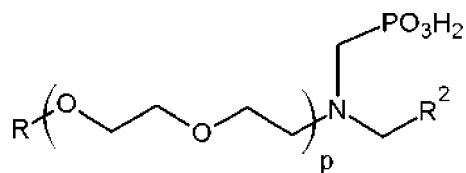
20



25

kde M je alkalický kov, R^1 je H, M, methyl, NH_4^+ , fosfonát nebo sůl kyseliny fosfonové s hydroxidem alkalického kovu, EO je oxyethylenová skupina a R je methyl nebo H a r je v rozmezí od 1 do 5;

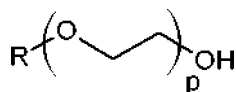
30 a polymery difosfonátů se základní jednotkou vzorce IV



(IV),

kde R je H, OH nebo methyl a R^2 je H nebo $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$;

a polyethylenglykoly obecného vzorce V

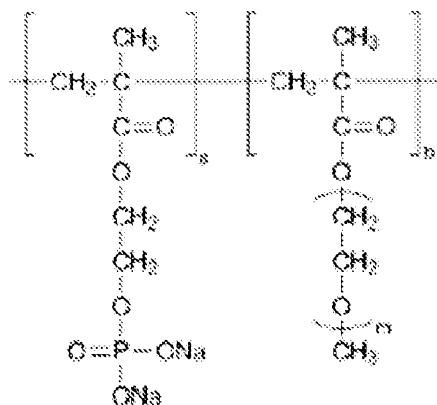


(V),

kde R je H nebo methyl;

přičemž molekulová hmotnost plastifikátoru je s výhodou v rozmezí od 20 000 do 50 000; s výhodou je plastifikátorem aminodifosfonát polyoxyethylenu vzorce IV a/nebo polyethylenglykol-monomethylether vzorce V.

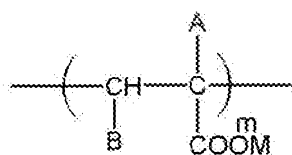
Plastifikátorem může být například i blokový kopolymer, v němž jednotlivé bloky jsou tvořeny polymery se základními jednotkami vzorců II a/nebo III, například blokový kopolymer vzorce VI



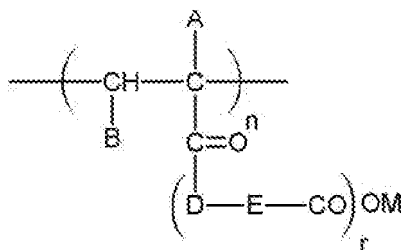
(VI).

Plastifikátory na bázi polykarboxylátů jsou na trhu pod obchodními názvy MasterGlenium, Mapefluid, Dynamon. Jejich složení je popsáno v patentové přihlášce US 5494488 A jako polykarboxyláty se strukturou (X, Y, Z), kde

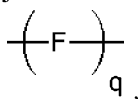
X je



Y je



a Z je



5

přičemž A je H, OH, (C₁ až C₆)alkyl, CH₂ CO(DECO)_{r-1} OM;

B je H, OH, (C₁ až C₆)alkyl, COOM;

10

D je O, NH;

E je (C₁ až C₆)alkyl;

F je kopolymerizovatelný monomer;

15

M je H, alkalický kov nebo kov alkalických zemin, NH₄⁺, substituovaný NH₄⁺ nebo -(CH₂-CH₂-O)₂₋₄M¹, kde M¹ je M kromě -(CH₂-CH₂-O)₂₋₄M¹;

r = 1 až 5;

20

a m = 0 až 99,5 % mol., n = 0,5 až 100 % mol., q = 0 až 99,5 % mol., přičemž m+n+q=100 % mol.
a Y je alespoň 1 % hmotnosti uvedeného polykarboxylátu;

25

a dále v dokumentech WO 2014135318 A1, US 20110269875 A1, US 20070043190 A1, DE 10063291 A1 a US 20090111913 A1.

30

Plastifikátory mohou dále obsahovat modifikované základní jednotky polykarboxylátů, např. jak je uvedeno v publikaci J. Plank „Concrete Admixtures – where are we now and what can we expect in the future“, sborník kongresu IBAUSIL 19th, 2015 (Schéma 1) nebo Wilinski D., Lukowski P., Rokicki G., Polimery 2016, 61, nr 7-8.

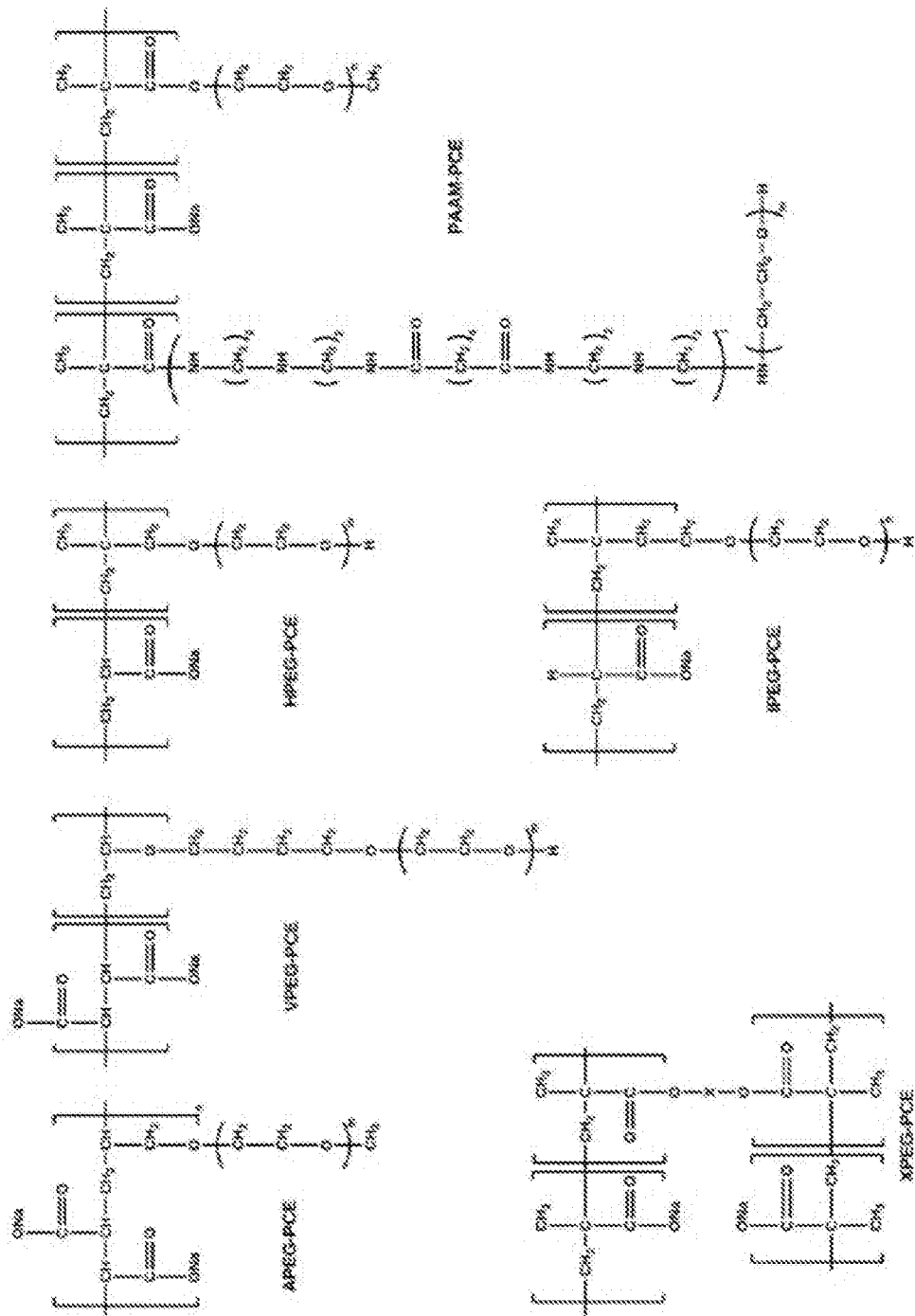


Schéma 1

- 5 V jednom provedení obsahuje hydraulické pojivo podle předkládaného vynálezu dále vysokoteplotní úletový popílek v množství do 99 % hmotnosti ložového fluidního popela, s výhodou do 80 % hmotnosti ložového fluidního popela, výhodněji do 50 % hmotnosti ložového fluidního popela, nejvýhodněji v množství do 20 % hmotnosti ložového fluidního popela.

- 10 Předmětem předkládaného vynálezu je rovněž použití způsobu výroby hydraulického pojiva na bázi popela a/nebo hydraulického pojiva podle předkládaného vynálezu ve stavebnictví, s výhodou pro výrobu kaší, malt a/nebo betonů, hydraulicky pojených podkladní spojovacích vrstev, stabilizaci zemin a zlepšování zemin pro komunikace.

- Při přípravě malt a betonů je možné různé pořadí mísení jednotlivých složek (vody, kameniva, pojiva). Připravenou čerstvou betonovou směs je možné uložit běžným způsobem jako klasický beton na bázi portlandského cementu, nebo je možné ji podrobit hydrotermálnímu procesu (UTB) či autoklávování. Do stavebních hmot s pojivem podle vynálezu je možné přidávat další přísady používané při přípravě betonů z portlandského cementu, jako jsou např. vlákna, křemičitý úlet a další. Stabilizace zemin a zlepšování vlastností zeminy se provádí posypem pojiva na stávající zeminu a případně jeho zapracováním pomocí zemní frézy.
- 10 Předkládaný vynález poskytuje kvalitní hydraulické pojivo, získané semletím hrubozrného fluidního ložového popela, obsahujícího volný CaO v množství 8 až 20 % hmotn., na vysoký měrný povrch 350 až 1050 m²/kg. Vlastnosti zatvrdlého umletého ložového fluidního popela odpovídají vlastnostem zatvrdlého portlandského cementu, přičemž obdobných vlastností nelze dosáhnout nahrazením ložového fluidního popela úletovým fluidním popínkem nebo vysokoteplotním úletovým popínkem.

- Ze stavu techniky je známo, že vysoký obsah volného CaO v portlandském cementu je považován za nebezpečný, neboť vyvolává tzv. vápennou expanzi, která může být příčinou destrukcí stavebních hmot vedoucích až k pádu konstrukcí. U nemletého fluidního ložového popela se tato nebezpečná vápenná expanze projevuje při hydrataci také, spolu s expanzí ettringitu. Proto dosud nebylo využití ložového fluidního popela ani úletového fluidního popínku jako pojiva ve stavebnictví povoleno. Překvapivě se semletím ložového fluidního popela s vysokým obsahem volného CaO toto nebezpečí eliminuje.
- 25 Použití jemného úletového fluidního popínku, který je charakteristický nižším obsahem volného CaO (2 až 8 %) vede ke snížení pevností po zatvrdnutí a, paradoxně, ke hmotám s objemovou nestálostí. Pro dosažení vyšších pevností a objemové stálosti je nutné přidávat k úletovému fluidnímu popínku Ca(OH)₂, resp. i vysokoteplotní úletový popílek, jak je uvedeno v CZ 306484. Navíc je u tohoto řešení vždy nutný přídavek plastifikátoru na bázi karboxylátů pro eliminaci expanze.

Objasnění výkresů

- 35 Obr. 1: Ložový fluidní popel s přítomnými fázemi.

Obr. 2: Zonální charakter částice CaO obklopené vrstvou CaSO₄ v ložovém fluidním popelu.

- 40 Obr. 3: Hlinitokřemičitá část ložového fluidního popela (hvězdice). Tato část je amorfní (bez difrakcí na rtg. difrakčním spektru.). Morfologicky odpovídá metakaolinu – pseudomorfózy po rozkladu kaolinitu.

Obr. 4: Chemické složení jednotlivých frakcí fluidního ložového popela.

- 45 Obr. 5: Chemické složení úletového fluidního popínku (propad pod 63 μm je více než 95 %) stanovené rtg fluorescenční analýzou.

Obr. 6: Vliv mletí na rozdělení velikostí částic fluidních ložových popelů. Nemletý ložový fluidní popel je označen 0. Další čísla odpovídají dalšímu postupu mletí.

50

Obr. 7: Mlecí křivka ložového fluidního popela stanovená metodou podle Blaine.

Obr. 8: Pevnosti betonů z jednotlivých produktů popsanych v příkladu 6.

- 55 Obr. 9: Pevnosti betonů z jednotlivých produktů popsanych v příkladu 7.

- Obr. 10: Pevnosti betonů s přidavkem Ca(OH)_2 popsaných v příkladu 8.
- Obr. 11: Objemové změny malty z příkladu 9 (Mletý ložový fluidní popel A).
- 5 Obr. 12: Objemové změny kaše z příkladu 10 v závislosti na typu uložení (Mletý ložový fluidní popel B).
- Obr. 13: Nárůst expanze malty z příkladu 11 (Mletý ložový fluidní popel CaO v 5 %).
- 10 Obr. 14: Rozdíl v objemové stálosti mletých a nemletých fluidních ložových popelů z příkladu 12, která je srovnatelná s objemovou stálostí portlandských cementů (podle ČSN 405-1).
- Obr. 15: Výsledky měření pevností v tlaku materiálů z příkladu 13 (Mletý ložový fluidní popel C).
- 15 Obr. 16: Snímek lomové plochy (SEM+ED) kaše po 270 dnech hydratace z příkladu 15.
- Obr. 17: Krystalky ettringitu nemají usměrněný (vektorový) charakter, příklad 15.
- 20 Obr. 18: Pevnosti betonu z příkladu 16 (Mletý ložový fluidní popel).
- Obr. 19: Dosažené pevnosti z příkladu 17 (Mletý ložový fluidní popel (80 %) + úletový popílek (20 %)).
- 25 Obr. 20: Objemové změny malty připravené v příkladu 20 z mletého ložového fluidního popela.
- Obr. 21: Objemové změny malty připravené v příkladu 20 z úletového fluidního popílku.
- 30 Obr. 22: Pevnost v tlaku malty dle příkladu 21.

Příklady uskutečnění vynálezu

- 35 V příkladech uvedený obsah volného CaO byl stanovován analyticky sacharátovou metodou podle ČSN 72 2080:2011. Volné (nevázané) vápno (oxid vápenatý a hydroxid vápenatý) se rozpustí v roztoku sacharózy a titruje se kyselinou chlorovodíkovou na fenolftalein jako indikátor. Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 250 až 300 ml se zábrusem se přidá 20 ml převařené vody. Naváží se 0,5 až 1,0 g vzorku a vnese se do baňky s vodou.
- 40 Na baňku se nasadí volně zátka. Vzorek se krouživým pohybem baňkou promíchá, zahřeje se k varu a vaří 2 minuty. Potom se přidá 150 ml studené převařené vody a 15 g sacharózy. Baňka se uzavře zátkou a intenzivně se 5 minut míchá. Po 30 minutách stání se opláchne zátka a stěny baňky převařenou vodou, přidají se 2 až 3 kapky fenolftaleinu a rychle se titruje
- 45 odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové za účinného magnetického míchání až do prvního úplného zmizení růžového zbarvení. Zpětný návrat zbarvení se nedotitrovává. Výpočtem se pak stanoví % CaO vol. = $(s \cdot f \cdot 0,35 \cdot 2,804) \cdot n - 1$, kde s je spotřeba 0,35 M HCl, v ml; f korekční faktor 0,35 M HCl; a n navážka vzorku, v g.
- Medián velikostí částic d_{50} odpovídá takovému průměru částic v daném vzorku, kdy počet částic s průměrem menším, než d_{50} je roven počtu částic s průměrem větším než d_{50} . Distribuce velikosti částic byla určena metodou laserové difrakce. Laserový paprsek prozařuje souvislý tok částic fluidního popela v roztoku dispergační kapaliny v kyvetě, od kterých dochází k jeho difrakci (ohybu). Difrakční obraz obsahuje informace o velikosti a tvaru částic vzorku, ze kterého se pomocí Fraunhoferovy aproximace provádí vyhodnocení. Měření je prováděno v průtočném
- 55 systému. Jako dispergační kapalina byl použit izopropylalkohol.

Obsah CaSO_4 byl přepočten z obsahu síry (SO_3) stanovené rtg. fluorescenční analýzou.

Měrný povrch byl stanoven postupem uvedeným v ČSN EN 196-6:2010 Metody zkoušení cementu – Část 6: Stanovení jemnosti mletí (EN 196-6 Methods of testing cement – Part 6: Determination of fineness), konkrétně v části 4 Permeabilní metoda (Blaine). Měrný povrch se vypočte z času, který je potřebný pro průtok určitého množství vzduchu zhuštěným cementovým lůžkem dané velikosti a porozity. Za normalizovaných podmínek je měrný povrch úměrný $\sqrt{t}$, při čemž t je čas potřebný k průtoku stanoveného množství vzduchu zhuštěným lůžkem ložového popela. Počet a velikost pórů v daném lůžku ložového popela jsou ovlivněny rozdělením velikosti zrn ložového popela je jimi ovlivňován čas nutný pro průchod vzduchu.

Protože se jedná o metodiku srovnávací a ne absolutní, je pro kalibraci přístroje nutný referenční materiál se známým povrchem (např. referenční cement).

Objemová stálost byla měřena podle ČSN EN 196-3:2017 Metody zkoušení cementu – Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti. Připraví se cementová kaše normální konzistence. Lehce naolejovaná Le Chatelierova objímka se postaví na mírně naolejovanou podložní destičku, ručně se naplní kaší bez výrazného zhušťování nebo potřásání a, je-li to nutné, zároveň se vhodnou rovnou pomůckou. Během plnění se musí tlakem prstů nebo vhodným pryžovým kroužkem zabránit rozevírání objímky. Objímka se přikryje lehce naolejovanou krycí destičkou, je-li to nutné, zatíží se přidavným závažím a přikrytá objímka na podložní destičce se umístí ihned do vlhkého uložení. Ponechá se v něm při teplotě $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti nejméně 90 % po dobu 24 hodin ± 30 minut. Objímka z obou stran krytá destičkami, případně s dodatečným závažím, smí být uložena do vodní lázně o teplotě $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ na dobu 24 hodin ± 30 minut za předpokladu, že použitý postup byl kalibrován proti referenční metodě. Po 24 hodinách ± 30 minutách se změří vzdálenost (A) mezi hroty tyčinek s přesností 0,5 mm. Objímka se pak postupně zahřívá ve vodní lázni po dobu (30 ± 5) minut až k varu a vaření se udržuje po dobu 3 hodin ± 5 minut. Objímka se vyjme z vodní lázně, ochladí se na teplotu laboratoře a změří se vzdálenost (C) mezi hroty tyčinek s přesností 0,5 mm.

Příklad 1

Z ložového fluidního popela byly přepraveny vzorky pro SEM zalitím částic do epoxidu a následným nábrusem. Výsledné snímky jsou zobrazeny na obr. 1 až 3.

Příklad 2

Ložový fluidní popel s celkovým obsahem CaO 13,8 % hmotn. byl roztříděn na sítích 500, 250, 125 a $63\ \mu\text{m}$ a propad pod $63\ \mu\text{m}$. V jednotlivých frakcích bylo stanoveno chemické složení rtg. fluorescenční analýzou (obr. 1). Výsledky analýzy ukazují, že v nejhrubší frakci je přítomno minimum CaO a CaSO_4 (SO_3). Frakce je bohatší na SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Jemnější frakce mají poměrně podobné složení a obsahují více CaO . V těchto frakcích byla provedena rtg difrakční analýza. Rtg. difrakce ukazuje, že hrubá frakce ložového fluidního popela neobsahuje CaSO_4 a jen minimum volného CaO . CaSO_4 a volný CaO je přítomen v jemnějších frakcích.

Chemické složení jednotlivých frakcí ložového fluidního popela je znázorněno na obr. 4.

Příklad 3

V úletovém fluidním popílku (propad pod $63\ \mu\text{m}$ je více než 95 % hmotn.) bylo rtg fluorescenční analýzou stanoveno chemické složení (obr. 5).

Příklad 4

- 5 Ložový fluidní popel, obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, s obsahem volného CaO 13,5 % hmotn. a 6,9 % hmotn. SO_3 byl mlet v kulovém mlýnu. Z obr. 6 je vidět výrazný posun v granulometrii popelů a výrazné obohacení frakcí pod 5 μm .

Příklad 5

- 10 Ložový fluidní popel s obsahem volného CaO 15 % hmotn., obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, byl mlet v trubnatém mlýnu o objemu 75 l. V daných časových intervalech byl stanovován měrný povrch propustnostní metodou podle Blaine (popsaná výše). Výsledky jsou na obr. 7.

15 Příklad 6

- Ložový fluidní popel s obsahem 14 % hmotn. volného CaO a 6,9 % hmotn. SO_3 (analyticky stanovený síran), obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, byl semlet na měrný povrch 510 m^2/kg . Dále byl ložový popel mlet s 15 % hmotn. $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
 20 Dále byl připraven produkt podle CZ 306484 semletím směsi 45 % hmotn. fluidního ložového popela + 45 % hmotn. úletového fluidního popílku + 10 % hmotn. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tyto tři produkty byly použity pro přípravu betonů s kamenivem 0 až 4, 4 až 8, 8 až 16 mm, přísadou plastifikátoru na bázi polykarboxylátů obecného vzorce II (1,5 % hmotnosti mletých produktů). Vodní součinitel betonových směsí byl 0,42 až 0,45 při plastické konzistenci betonů. Byly připraveny
 25 kostky o hraně 10 cm, které byly po zatuhnutí směsi odformovány a uloženy trvale ve vodě při teplotě 22 °C.

- V termínech 7, 14, 28 a 120 dní byly stanoveny pevnosti v tlaku. Dosažené pevnosti pro betony z jednotlivých produktů jsou na obr. 8. Z těchto stanovení vyplývá, že nejvyšších pevností
 30 dosahuje beton, kde jako pojivo byl použit pouze semletý ložový fluidní popel, bez přídavku úletového fluidního popílku a $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Příklad 7

- 35 Ložový fluidní popel byl mlet na různou jemnost, která byla charakterizována střední velikostí částic (medián velikostí částic d_{50}). Ze semletých produktů byly připraveny betony, u kterých byla v daných časových intervalech stanovována pevnost v tlaku (tělesa 10x10x10 cm). Betony byly uloženy v prostředí s 95% relativní vlhkostí (r.v.) při teplotě 22 °C. Výsledky jsou na obr. 9.

40 Příklad 8

- Ložový fluidní popel, obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, byl semlet s 15 % hmotn. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Z tohoto produktu byly připraveny betony, které byly po zatuhnutí uloženy ve vodě a v prostředí s 45% r.v. Výsledky jsou na obr. 10. Výsledek
 45 ukazuje, že přídavek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ k semletému fluidnímu ložovému popelu není vhodný, neboť při uložení ve vodě jsou pevnosti výrazně nižší.

Příklad 9

- 50 Ložový fluidní popel, obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, byl semlet na měrný povrch 480 m^2/kg . Ložový fluidní popel obsahoval 15 % hmotn. Volného CaO, které bylo stanoveno titračně sacharátovou metodou (podobně jako v dalších příkladech). Z tohoto produktu byla připravena malta (3 frakce křemičitého písku, $w = 0,39$, přísada 2 % plastifikátoru na bázi polykarboxylátů obecného vzorce III, písek ku semletému
 55 produktu 1,5:1). Veličina w značí vodní součinitel, tj. hmotnostní poměr vody ku popelu. Malta

byla uložena do forem s koncovými měrkami, které umožnily měření objemových změn na délkovém komparátoru. Malty byly ponechány 5 dní v prostředí 95% r.v. a poté umístěny do vody (vodní uložení, prostředí s 40 až 50% r.v. (vzduch) a prostředí s 95% r.v., vlhko). V časových termínech až do 180 dní od přípravy byly měřeny objemové změny v závislosti na typu uložení. Po počáteční krátkodobé expanzi jsou tělesa objemově stabilní. Dále byla připravena malta o téže složení, která byla trvale uložena v prostředí s 95% r.v. Tato malta dosáhla po 14 dnech pevnosti v tlaku 40 MPa. Výsledky jsou na obr. 11. Výsledek ukazuje objemovou dlouhodobou stálost.

10 Příklad 10

Ložový fluidní popel, obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, byl semlet na měrný povrch 510 m^2/kg . Ložový fluidní popel obsahoval 8 % hmotn. Volného CaO. Z tohoto produktu byla připravena kaše $w = 0,38$, přísada 2 % plastifikátoru na bázi polykarboxylátů obecného vzorce III. Kaše byla uložena do forem s koncovými měrkami, které umožnily měření objemových změn na délkovém komparátoru. Kaše byla ponechána 5 dní v prostředí 95% r.v. a poté umístěna do vody (vodní uložení, prostředí s 40 až 50% r.v. (vzduch) a prostředí s 95% r.v., vlhko). V časových termínech až do 180 dní od přípravy byly měřeny objemové změny v závislosti na typu uložení. Po počáteční krátkodobé expanzi jsou tělesa objemově stabilní. Výsledky jsou na obr. 12. Výsledek ukazuje dlouhodobou objemovou stálost.

Příklad 11

Z mletého ložového fluidního popela (měrný povrch 500 m^2/kg , 5 % hmotn. volného CaO, 2 % hmotn. SO_3) byla připravena malta s $w = 0,8$. Na tělesech 4x4x16 cm byla měřeny objemové změny délkovým komparátorem. Malta vykazuje nárůst expanze, viz obr. 13. Dále byla připravena kaše o téže složení, která byla trvale uložena v prostředí s 95% r.v. Tato kaše dosáhla po 14 dnech pevnosti v tlaku 12 MPa.

30 Příklad 12

U ložových fluidních popelů byla stanovena objemová stálost podle ČSN EN 196-3:2017 Metody zkoušení cementu – Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti. Norma ČSN EN 197-1 ed. 2:2012 stanovuje limit objemové stálosti rozevření objímky 10,0 mm.

Při přípravě kaší nebyla přidávána do záměsové vody žádná přísada. Obr. 14 ukazuje výrazný rozdíl v objemové stálosti mletých a nemletých fluidních ložových popelů. Objemová stálost mletých ložových fluidních popelů je srovnatelná s objemovou stálostí portlandských cementů, viz obr. 14.

40 Příklad 13

Z ložového fluidního popela, obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, který obsahoval 14,8 % hmotn. volného CaO a 7,1 % hmotn. SO_3 , byl semlet produkt s měrným povrchem 620 m^2/kg . Tento produkt obsahoval 8 % hmotn. křemene. Z tohoto produktu byla připravena tekutá malta $w = 0,30$ a poměru 1 : 0,8 písku. Jako přísada byl do záměsové vody přidán plastifikátor na bázi směsi polykarboxylátů a polyfosfonátů obecného vzorce IV v koncentraci 1,9 % hmotnosti semletého produktu. Tělesa 4x4x16 cm byla po přípravě uložena v prostředí s 95% r.v. a poté v tomto prostředí ponechána, nebo po 3 dnech byla umístěna ve vodě při teplotě 22 °C. Výsledky měření pevností v tlaku jsou na obr. 15, ze kterých je zřejmé, že pojivo podle vynálezu dosahuje vysokých pevností.

Příklad 14

Ložový fluidní popel, obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, byl semlet na měrný povrch 510 m^2/kg . Z tohoto produktu byla připravena malta (3 frakce křemičitého písku, $w = 0,42$, přísada 2 % plastifikátoru na bázi polykarboxylátů obecného vzorce II, písek ku semletému produktu 1,8:1). Po přípravě byla malta ve formách (4x4x16 cm) ihned uložena v nezatuhlé formě do prostředí s teplotou +4 °C. Po 28 dnech dosáhla pevnost v tlaku 34,1 MPa a po 120 dnech 36,2 MPa.

Příklad 15

Z umletého ložového fluidního popela (dle příkladu 10) byla připravena kaše $w = 0,35$, která byla uložena 270 dní v prostředí s 95% r.v. Na lomových plochách byla provedena analýza SEM + ED. Analýza pojivové fáze na lomových plochách ukázala hmotnostní složení (přepočtené na oxidy) CaO 21,9 %, SiO₂ 45,1 %, Al₂O₃ 25,1 %, SO₃ 0 %, Fe₂O₃ 2,2 %, TiO₂ 3,1 %, K₂O 2,46 %. Složení ukazuje na přítomnost C-A-S-H fáze (Al substituovaná fáze C-S-H).

Další analýzy pojivové fáze vykazovaly hmotnostní složení: CaO 19,9 %, SiO₂ 43,4 %, Al₂O₃ 24,1 %, SO₃ 1,1 %, Fe₂O₃ 6,9 %, TiO₂ 1,8 %, K₂O 2,66 %. Složení ukazuje přítomnost C-S-H, C-A-S-H fáze + C₆As₃H₃₂- ettringit.

²⁷Al a ²⁹Si NMR v pevném stavu rovněž ukazují na přítomnost C-A-S-H fáze vedle C-S-H fáze C₆As₃H₃₂- ettringitu. Ve spektru ²⁷Al NMR byl nalezen pik 61 ppm, který odpovídá koordinaci Al^{IV}. Tato koordinace Al je přítomna ve fázi C-A-S-H.

Na obr. 16 je snímek lomové plochy (SEM+ED) kaše po 270 dnech hydratace. Zatvrdlé pojivo obsahuje převážně amorfni pojivovou fázi, v níž nejsou zřetelné výrazné krystalové fáze. Krystalky ettringitu nemají usměrněný (vektorový) charakter, viz obr. 17. Ettringit je ve formě vláknitých zohýbaných vláken (vlivem přísady polykarboxylátu). Na rozdíl od zatvrdlého portlandského cementu zde nejsou výrazné krystalky portlanditu – Ca(OH)₂.

Příklad 16

Z mletého ložového fluidního, vzniklého semletím ložového fluidního popela obsahujícího alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm na popel s měrným povrchem 530 m^2/kg a hmotn. obsahem CaOv 14 %, byl připraven beton. Do záměsové vody nebyly přidány žádné další přísady. Dosažené pevnosti jsou na obr. 18.

Příklad 17

Mletý ložový fluidní popel, vzniklý semletím ložového fluidního popela obsahujícího alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm na popel s měrným povrchem 510 m^2/kg , byl smísen s úletovým elektrárenským popílkem v poměru 80 : 20 % hmotn. Ze směsi byla připravena kaše, kdy do záměsové vody byl přidán plastifikátor na bázi polykarboxylátů obecného vzorce III v koncentraci 2 % hmotn. směsi při $w = 0,30$. Dosažené pevnosti jsou na obr. 20.

Příklad 18

Z mletého fluidního ložového popela (viz Příklad 10) byly připravovány betony různým postupem, kdy byly použity variace:

- Smísení pojiva se záměsovou vodou, popřípadě s plastifikátorem, poté přidání jednotlivých frakcí kameniva a následné mísení.

- Smísení frakcí kameniva se záměsovou vodou, poté popřípadě přidání plastifikátoru, a dále přidání pojiva, a následné mísení.
- 5 • Smísení jemné frakce kameniva se záměsovou vodou, popřípadě s plastifikátorem, dále přidání dalších frakcí kameniva a následně pojiva, následné mísení.
- Smísení jemné frakce kameniva s pojivem, přidání vody, popřípadě s plastifikátorem, pak postupné přidávání dalších frakcí kameniva, následné mísení.

10

Připravené betony měly prakticky stejnou konzistenci.

Příklad 20

- 15 Z mletého fluidního ložového popela, vzniklého semletím ložového fluidního popela obsahujícího alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm na popel s měrným povrchem 720 m^2/kg a obsahem volného CaO 17 % hmotn., byla připravena malta s $w = 0,39$ za přísady 1,8 % hmotn. plastifikátoru na bázi karboxylátů obecného vzorce II (vztaženo na hmotnost fluidního ložového popela). Z úletového fluidního popílku s obsahem
- 20 volného CaO 7 % hmotn. byla dále připravena malta s $w = 0,75$ s přísadou 1,8 % téhož plastifikátoru. Obě malty měly stejnou vizuální zpracovatelnost. Po zatvrdnutí byly malty uloženy do vody a do prostředí s 95% r.v. při teplotě 22 °C . U obou malt byly měřeny objemové změny délkovým komparátorem. Po 28 dnech byla stanovena pevnost v tlaku. Rozdíly v objemových změnách mezi maltami jsou značné (obr. 20, 21). Pevnosti po 28 dnech
- 25 mletý ložový fluidní popel 65 MPa, fluidní úletový popílek 12 MPa při uložení ve vodě při teplotě 22 °C.

Příklad 21

- 30 Z umletého ložového fluidního popela, vzniklého semletím ložového fluidního popela obsahujícího alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm na popel s měrným povrchem 780 m^2/kg a obsahem volného CaO 14,2 % hmotn., byla připravena malta s $w = 0,4$. Po zatvrdnutí byla maltová tělesa uložena v prostředí s 95% r.v. a ve vodě při teplotě 22 °C. Dosažené pevnosti v tlaku jsou na obr. 22.

35

Příklad 22

- Z mletého ložového fluidního popela, připraveného dle Příkladu 10, byly připraveny kaše s $w = 0,45$ za přidavku 2 % hmotn. plastifikátoru. Zpracovatelnost kaší byla posuzována podle
- 40 níže uvedené empirické stupnice:

Empirická stupnice

	nezpracovatelné	0
45	při vibraci teče	1
	při poklepu teče	2
	teče gravitací	3
	volně teče	4
	zcela volně teče	5

50

Plastifikátory:

- LS..ligninsulfonan,
NSF...sulfonovaný kondenzát naftalenu s formaldehydem
55 MeLSF...sulfonovaný kondenzát melaminu s formaldehydem

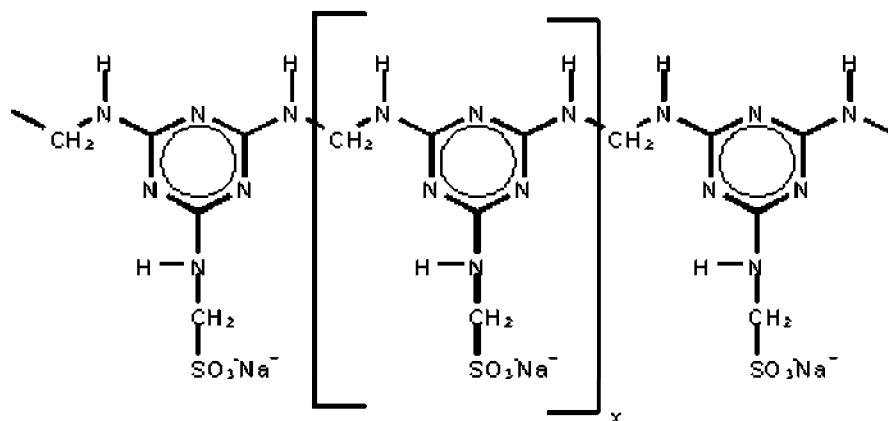
PK A.....polykarboxylát obecného vzorce (II)
 PK B.....polykarboxylát obecného vzorce (III)
 PK C.....plastifikátor obecného vzorce (V)

5 Zpracovatelnost kaší:

	Bez plastifikátoru	2
	LS	2
	NSF	2
10	MelSF	3
	PK A	4
	PK B	4,5
	PK C	4,5

15 Příklad 23

Z mletého ložového fluidního popela, vzniklého semletím ložového fluidního popela obsahujícího alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm na popel s měrným povrchem 530 m^2/kg , byla připravena kaše $w = 0,42$, kdy do záměsové vody bylo
 20 přidáno 1,5 % hmotn. plastifikátoru na bázi sulfonovaného kondenzátu melaminu s formaldehydem Melment F10 níže uvedeného strukturního vzorce. Kaše vykazovala dobrou zpracovatelnost. Počátek tuhnutí byl 40 minut.



25 Strukturní vzorec Melment F10

Příklad 24

Z umletého ložového fluidního popela, vzniklého semletím ložového fluidního popela obsahujícího alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm na popel s měrným povrchem podle tabulky 1 a obsahem volného CaO 12,8 % hmotn., s přidavkem vysokoteplotního úletového popílku podle tabulky 1, byla připravena kaše. Po zatvrdnutí byla
 30 kašová tělesa uložena v prostředí s 95% r.v. a ve vodě při teplotě 22 °C. Dosažené pevnosti v tlaku jsou uvedeny v tabulce 1.

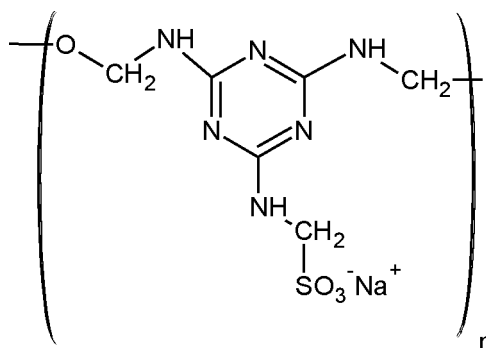
35

Tabulka 1

Směs			Měrný povrch [kg/m ²]	Pevnost [MPa]		Objemová hmotnost [kg/m ³]
Ložový fluidní popel	Vysokoteplotní úletový popílek	Voda		Tah	Tlak	
74,10%	0%	25,90%	84	5,57	32,57	1653
75,50%	0%	24,50%	504	6,76	87,61	1825
76,70%	0%	23,30%	710	2,86	101,13	1883
77,20%	0%	22,80%	850	-	113,96	1929
35,25%	35,25%	29,50%	477	5,95	45,25	1704
36,95%	36,95%	26,10%	701	4,72	74,04	1740
37,45%	37,45%	25,10%	830	-	77,31	1772
39,05%	39,05%	21,90%	1050	5,51	88,07	1876
0,79%	77,72%	21,50%	237	3,21	17,33	1613
0,76%	75,24%	24,00%	321	3,02	16,25	1605
0,77%	76,23%	23,00%	405	3,13	23,90	1663
0,80%	79,10%	20,10%	733	5,40	23,81	1827

PATENTOVÉ NÁROKY

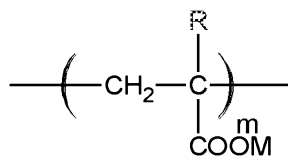
1. Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi popela, **vyznačený tím**, že se ložový fluidní popel ze spalování uhlí s mletým vápencem, obsahující alespoň 8 % hmotn. CaO, alespoň 2 % hmotn. CaSO₄ a alespoň 5 % hmotn. hlinitokřemičité látky, přičemž ložový fluidní popel, obsahující alespoň 90 % obj. částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm, se umele na měrný povrch 350 až 1050 m²/kg, odpovídající mediánu velikostí částic d₅₀ větší než 5 μm, a takto umletý ložový fluidní popel se dále smíchá se záměsovou vodou, jejíž množství je v rozmezí od 20 do 65 % hmotnosti ložového fluidního popela, za vzniku hydraulického pojiva.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že záměsová voda obsahuje plastifikátor, s výhodou v množství do 6 % hmotnosti ložového fluidního popela.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačený tím**, že plastifikátor je vybraný ze skupiny zahmující sulfonované polymery melaminu s formaldehydem se základní jednotkou vzorce I,



(I),

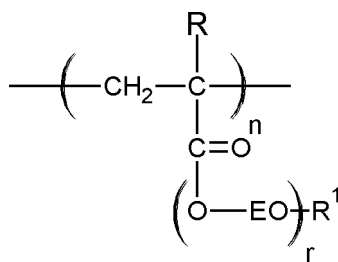
20

polykarboxyláty se základními jednotkami vzorců II a III,



(II)

25

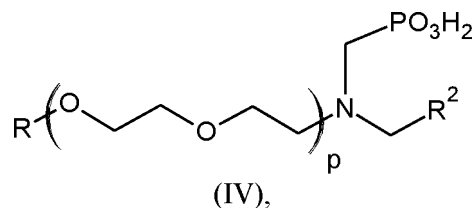


(III),

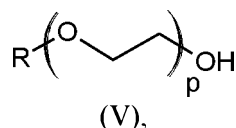
kde M je alkalický kov, R¹ je H, M, methyl, NH₄⁺, fosfonát nebo sůl kyseliny fosfonové s hydroxidem alkalického kovu, EO je oxyethylenová skupina, R je methyl nebo H a r je v rozmezí od 1 do 5;

30

polymery difosfonátů se základní jednotkou vzorce IV



kde R je H, OH nebo methyl a R^2 je H nebo $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$;
a polyethylenglykoly obecného vzorce V



kde R je H nebo methyl;

příčemž molekulová hmotnost plastifikátoru je s výhodou v rozmezí od 20 000 do 50 000.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, **vyznačený tím**, že dále následuje krok, ve kterém se ke směsi umletého ložového fluidního popela se záměsovou vodou přimísí do 99 % hmotn. vysokoteplotního úletového popílku, vztaženo na celkovou hmotnost ložového fluidního popela, s výhodou do 80 % hmotn. vysokoteplotního úletového popílku, vztaženo na celkovou hmotnost ložového fluidního popela.

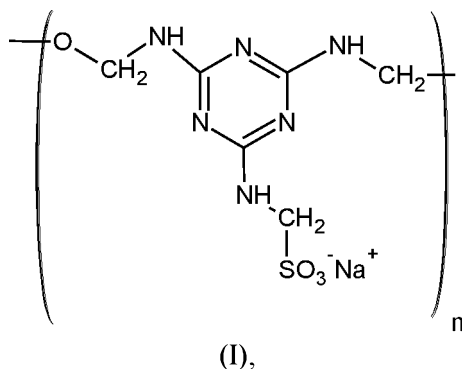
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačený tím**, že kroku mletí na měrný povrch 350 až 1050 m²/kg předchází krok, ve kterém se ložový fluidní popel smísí s vysokoteplotním úletovým popílkem, jehož množství je do 99 % hmotn. celkové hmotnosti ložového fluidního popela, s výhodou do 80 % hmotn. celkové hmotnosti ložového fluidního popela.

6. Hydraulické pojivo na bázi popela, připravené způsobem podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 5, obsahující směs ložového fluidního popela z fluidního spalování uhlí s mletým vápencem, a záměsovou vodu, přičemž ložový fluidní popel obsahuje alespoň 8 % hmotn. CaO, alespoň 2 % hmotn. CaSO₄ a alespoň 5 % hmotn. hlinitokřemičité látky,

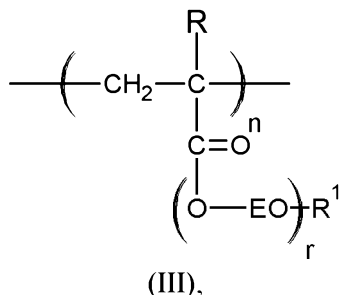
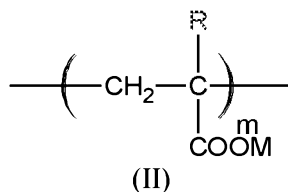
a přičemž množství záměsové vody je v rozmezí od 20 do 65 % hmotnosti ložového fluidního popela;

a přičemž měrný povrch částic ložového fluidního popela je v rozmezí od 350 do 1050 m²/kg, odpovídající mediánu velikosti částic d₅₀ větší než 5 μm.

7. Hydraulické pojivo podle nároku 6, **vyznačené tím**, že dále obsahuje plastifikátor v množství do 6 % hmotnosti ložového fluidního popela, s výhodou vybraný ze skupiny zahrnující sulfonované polymery melaminu s formaldehydem se základní jednotkou vzorce I,

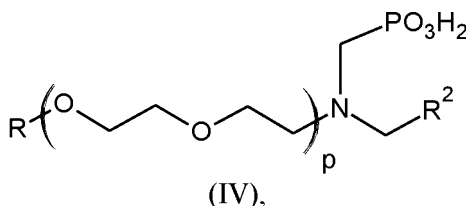


polykarboxyláty se základními jednotkami vzorců II a III,



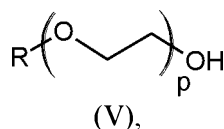
- kde M je alkalický kov, R¹ je H, M, methyl, NH₄⁺, fosfonát nebo sůl kyseliny fosfonové s hydroxidem alkalického kovu, EO je oxyethylenová skupina, R je methyl nebo H a r je v rozmezí od 1 do 5;

polymery difosfonátů se základní jednotkou vzorce (IV)



kde R je H, OH nebo methyl a R² je H nebo P(O)(OH)₂;

a polyethylenglykoly obecného vzorce (V)



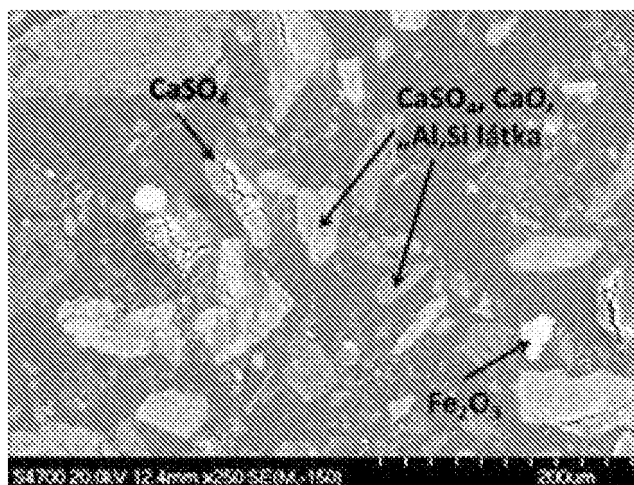
kde R je H nebo methyl;

příčemž molekulová hmotnost plastifikátoru je s výhodou v rozmezí od 20 000 do 50 000.

8. Hydraulické pojivo podle kteréhokoliv z nároků 6 a 7, **vyznačené tím**, že dále obsahuje vysokoteplotní úletový popílek v množství do 99 % hmotnosti ložového fluidního popela, s výhodou v množství do 80 % hmotnosti ložového fluidního popela.

9. Použití hydraulického pojiva podle kteréhokoliv z nároků 6 až 8, připraveného způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, ve stavebnictví, s výhodou pro výrobu kaší, malt a/nebo betonů, hydraulicky pojených podkladních spojovacích vrstev, stabilizaci zemin a zlepšování zemin pro komunikace.

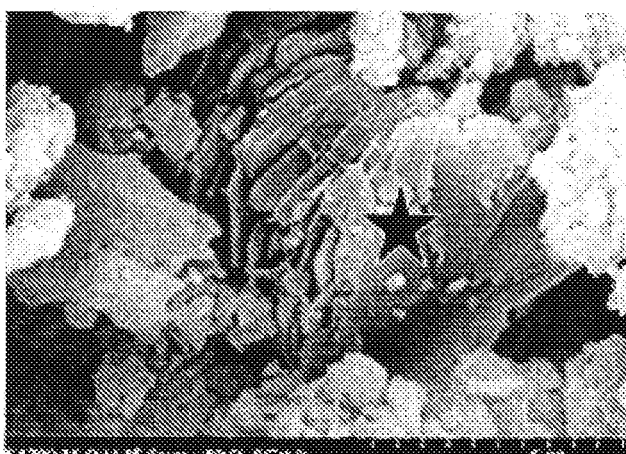
10 výkresů



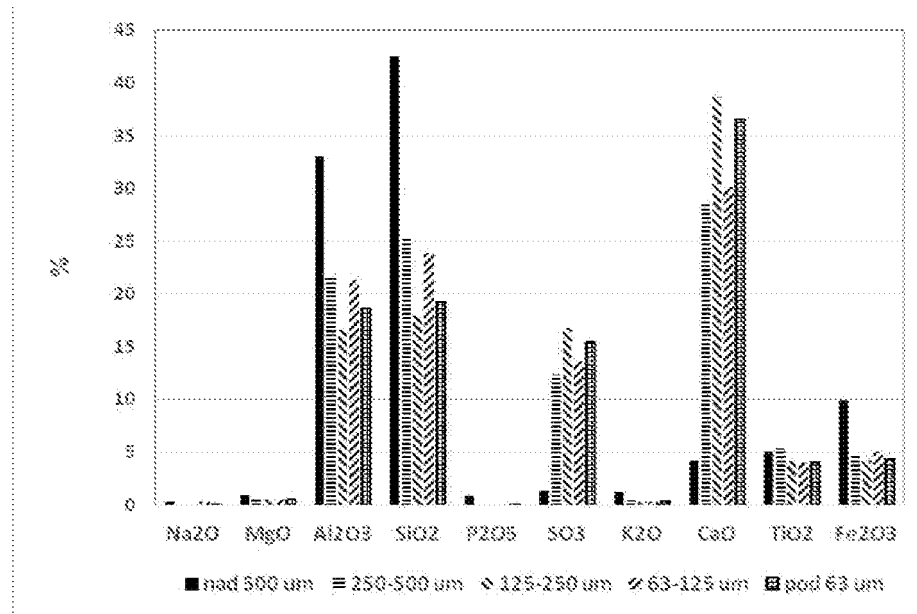
Obr. 1



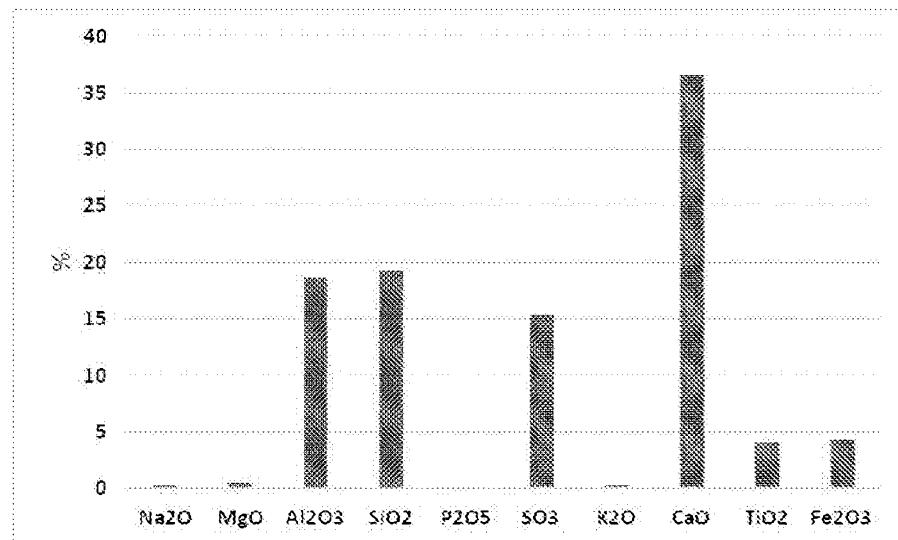
Obr. 2



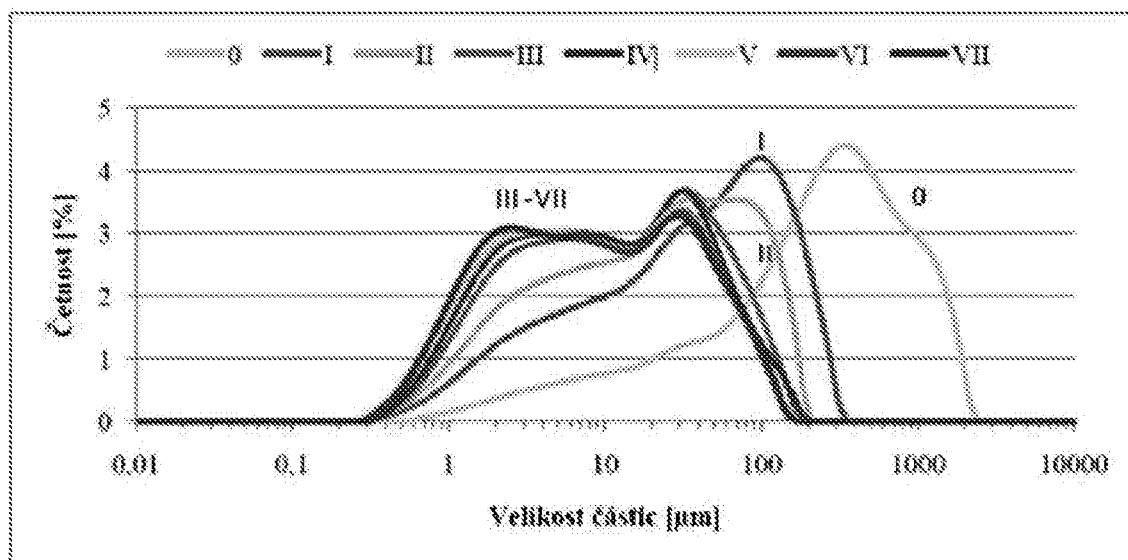
Obr. 3



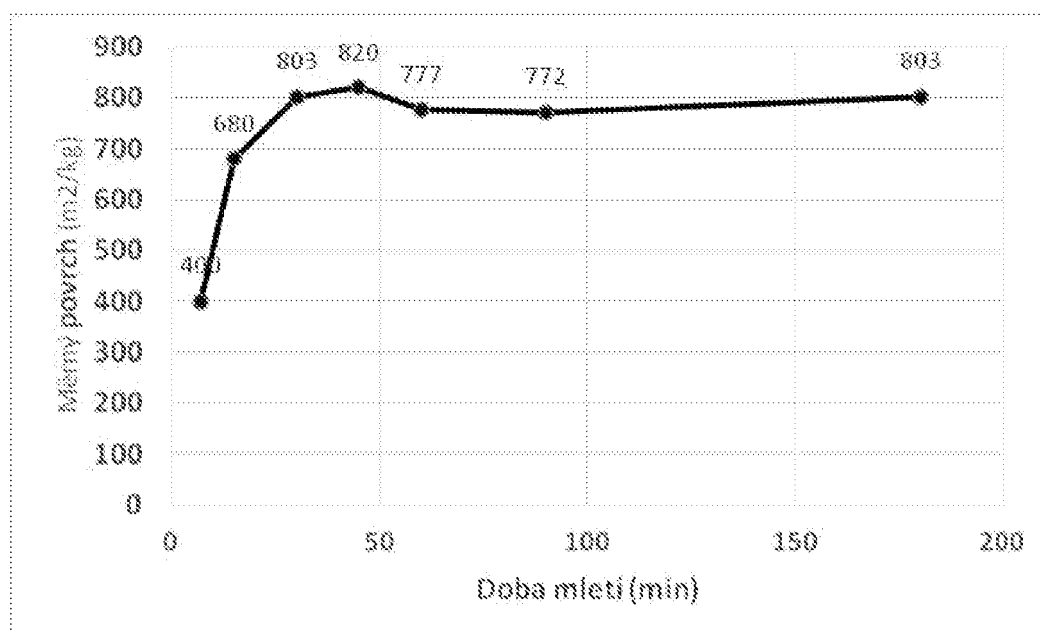
Obr. 4



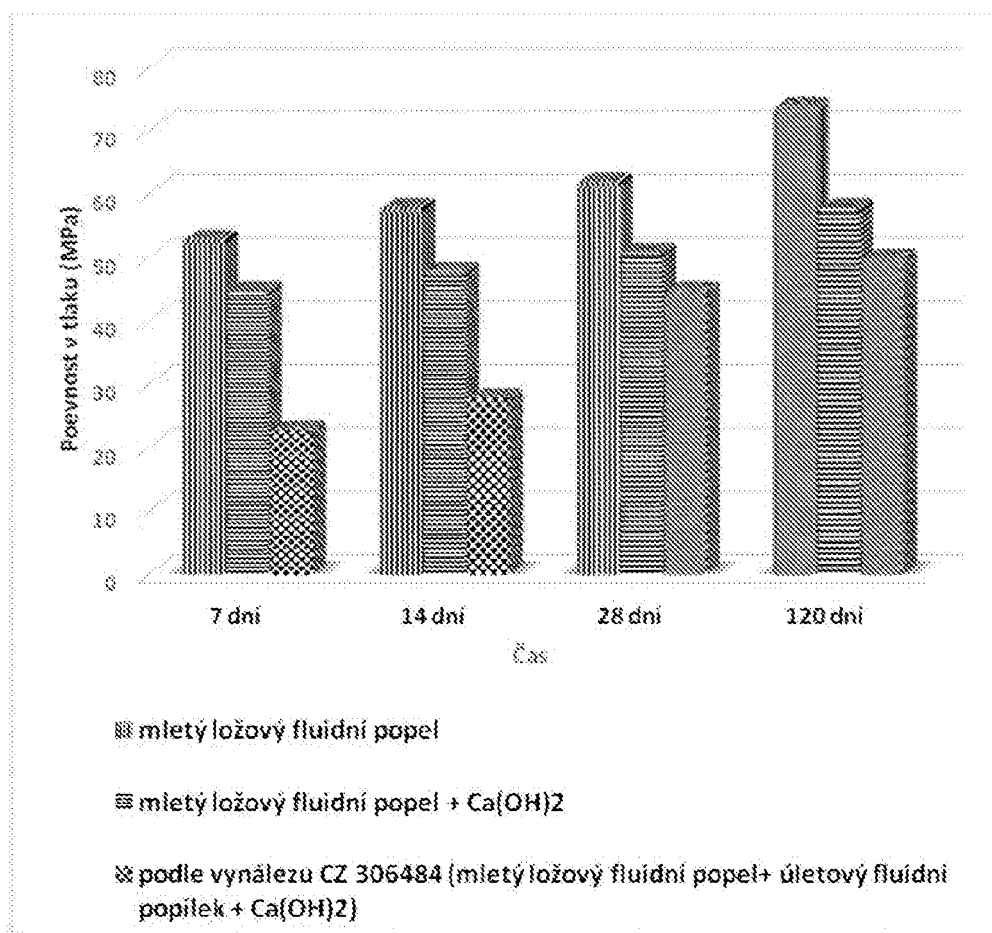
Obr. 5



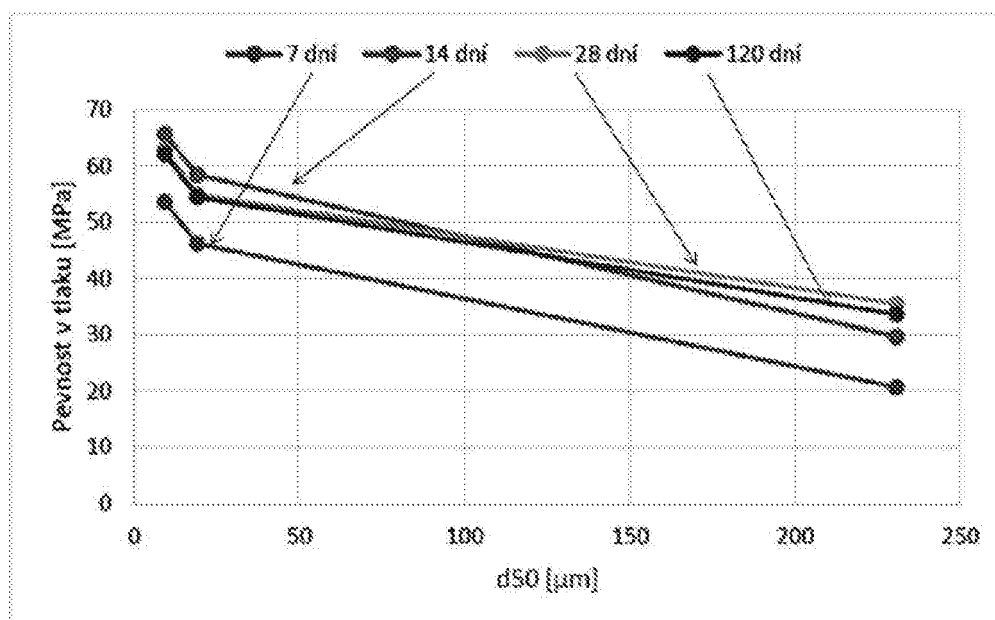
Obr. 6



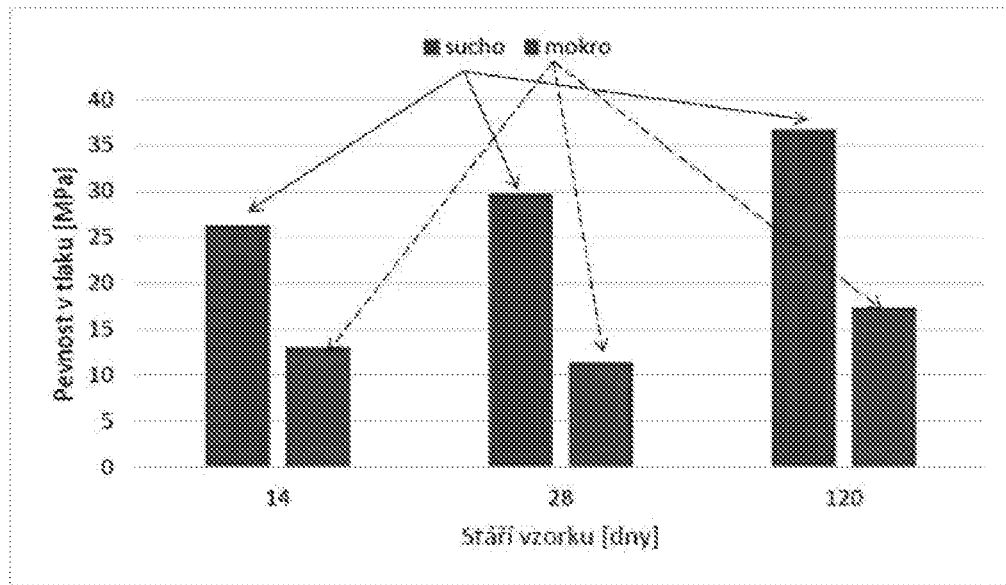
Obr. 7



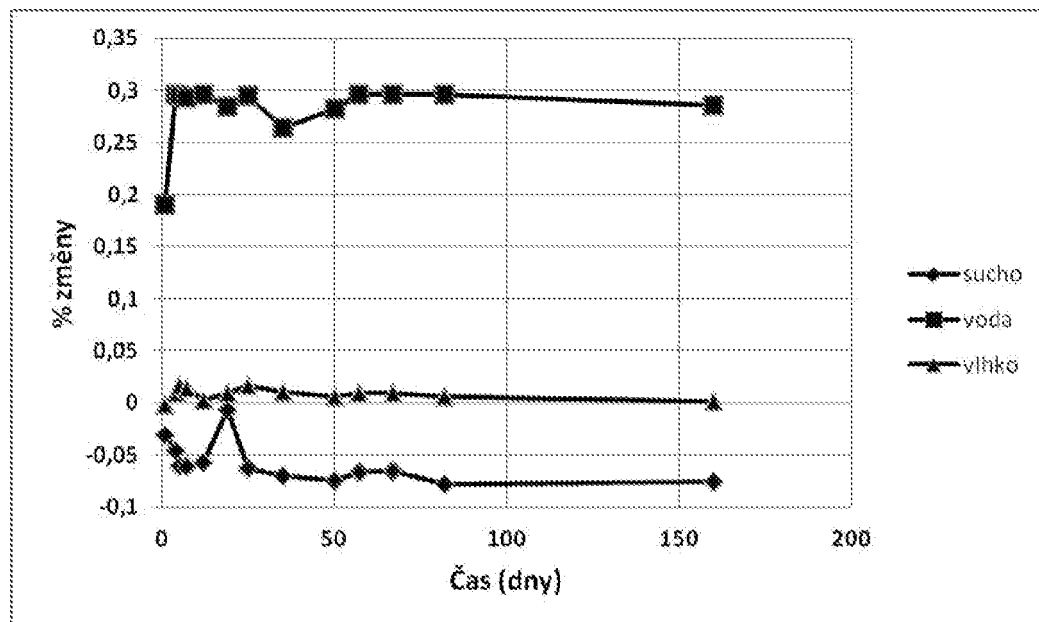
Obr. 8



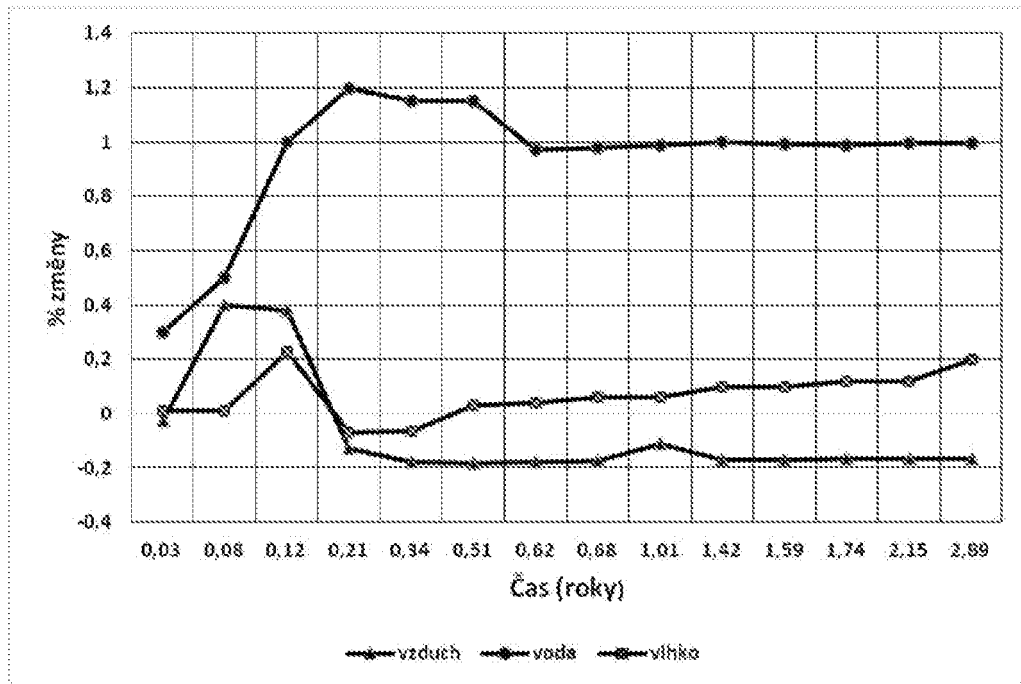
Obr. 9



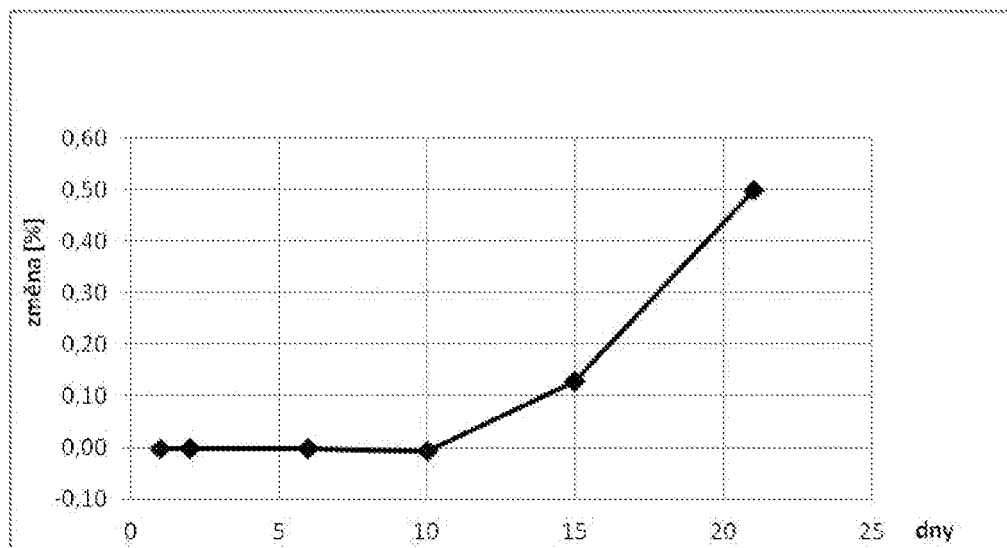
Obr. 10



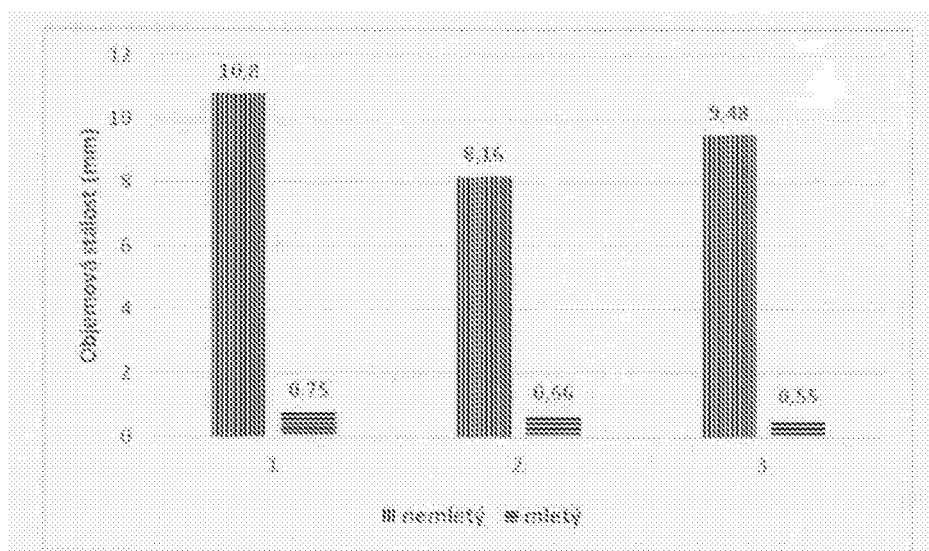
Obr. 11



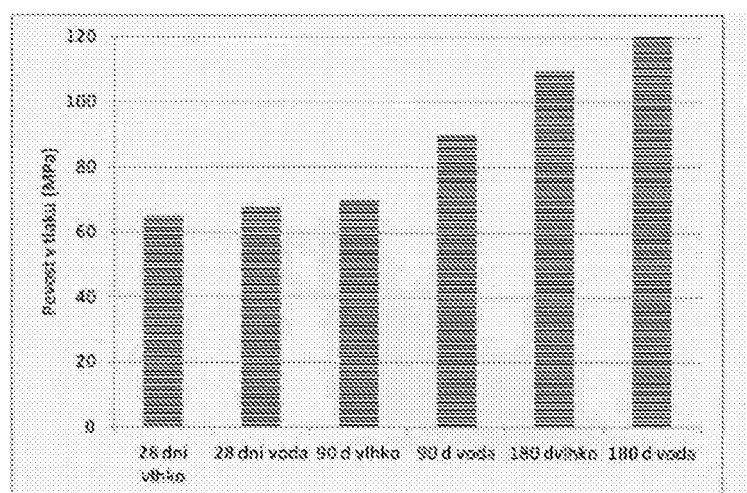
Obr. 12



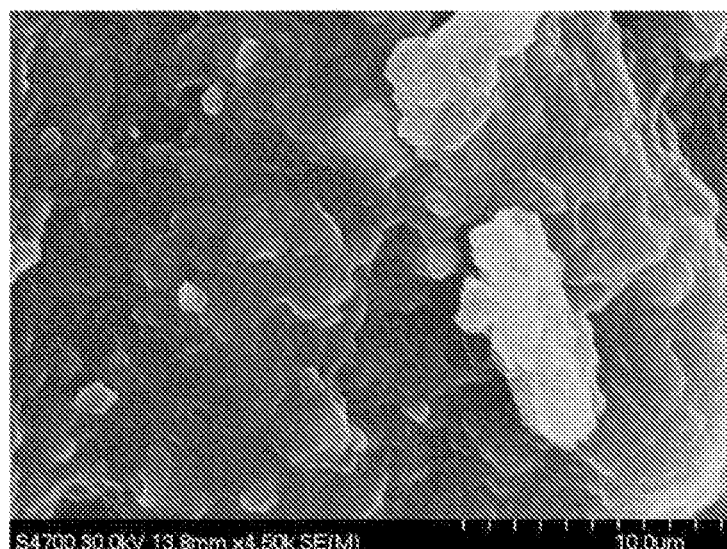
Obr. 13



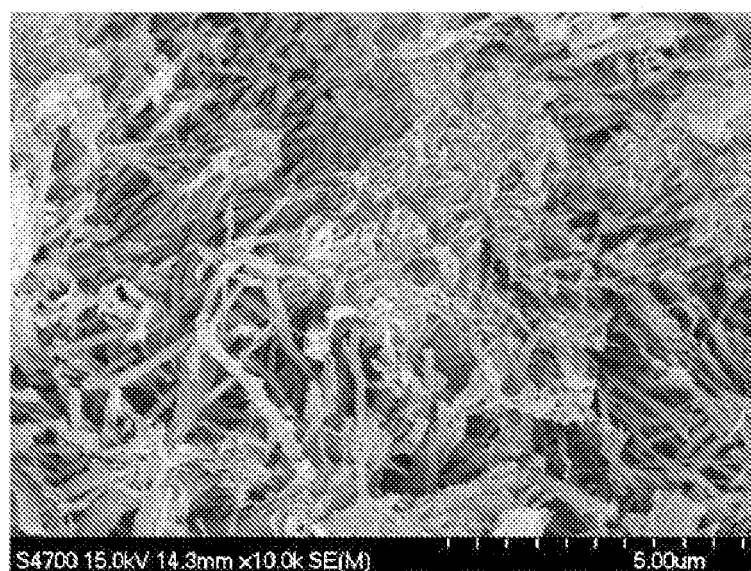
Obr. 14



Obr. 15

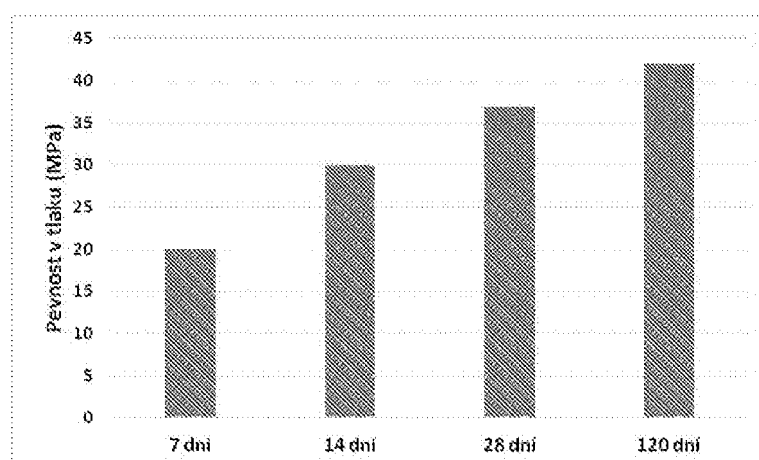


Obr. 16

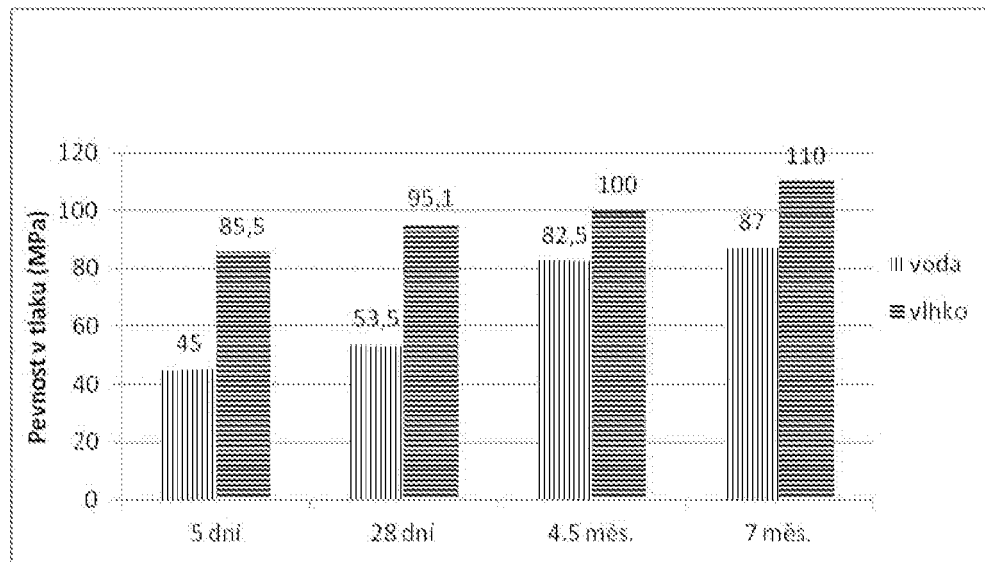


Obr. 17

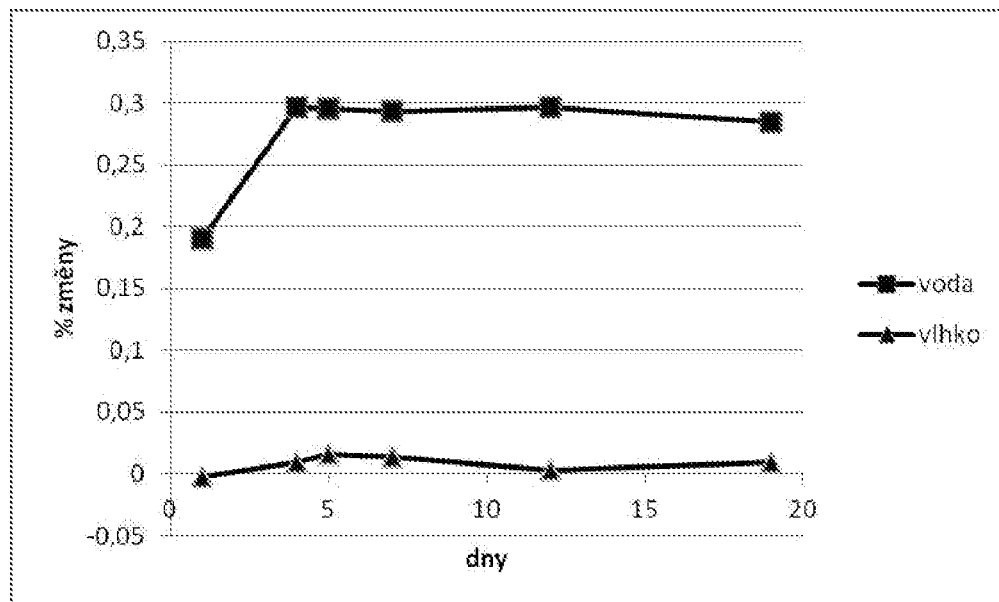
5



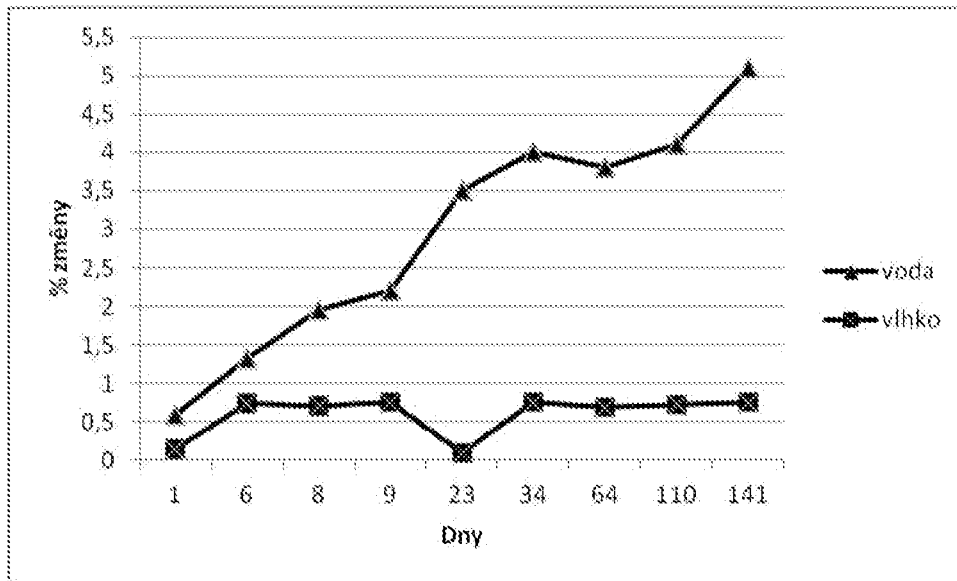
Obr. 18



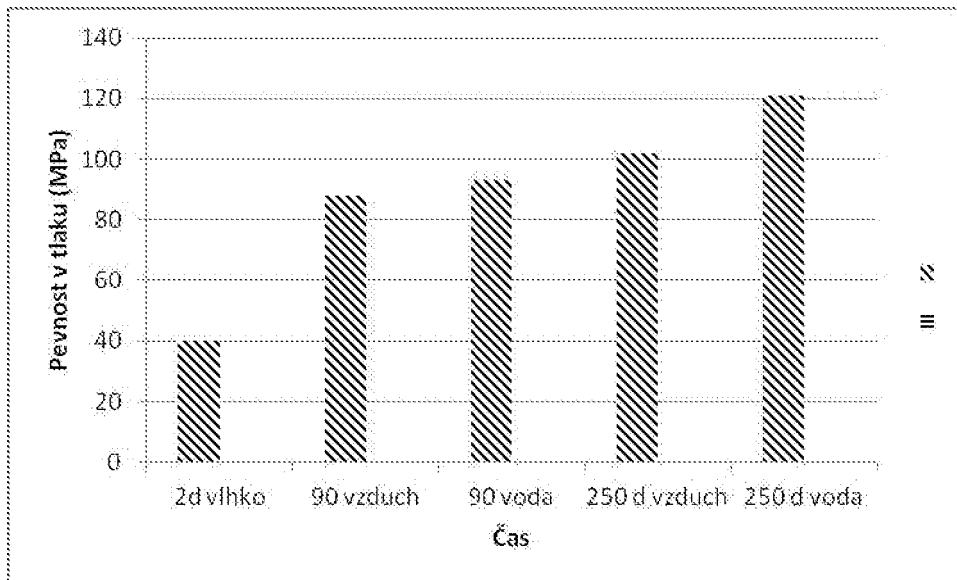
Obr. 19



Obr. 20



Obr. 21



Obr. 22