

FLUIDNÝ POPOLČEK VO VÝROBE PÓROBETÓNU

Svetozár Balkovic¹, Milan Drábik²

Abstrakt

Fluidný popolček (lôžko, resp. úlet) má odlišné fyzikálne a chemické vlastnosti oproti obyčajnému elektrárenskému popolčeku z klasického spaľovania. Obsahuje amorfné fázy vznikajúce dehydratáciou fľových minerálov a tiež nezreagovaný sorbent vo forme CaCO_3 , voľného CaO a anhydritu (CaSO_4). V rámci experimentálnej výroby pórobetónu sa použil fluidný popolček v dávkovaní 0 – 30 – 100%. Ako porovnávacía vzorka sa použil pórobetón z bežnej výroby bez prídavku fluidného popolčeka. Fluidný popolček (FP) je zmes lôžkového a úletového popolčeka, (pomer lôžko : úlet = 2: 1).

ÚVOD

Odpad z fluidného spaľovania možno rozdeliť na tri časti z hľadiska granulometrie a chemického zloženia:

- popolček z lôžka – fluidnej vrstvy, (má hrubšiu granulometriu),
- popolček z cyklónov,
- popolček z filtrov

podľa typu fluidného spaľovania a použitého kotla. Rozdiely sa prejavujú z hľadiska obsahu CaO a SO_3 . Tieto hodnoty sú podstatne vyššie než pri popolčeku z roštových kotlov. Vďaka aditívam (prísadám) pridaným na odsírenie majú úplne iné chemické zloženie. Dominantou zložkou matrice sú SiO_2 a CaO zhruba v pomere 1 : 1. Výkyv na jednu alebo druhú stranu v prospech jednej z oboch zložiek sa okrem zloženia vsádzky líši aj tým, či sa jedná o popolček z lôžka, filtrov alebo cyklónov. Dôležitý je aj vplyv spôsobu spaľovania. Tieto dve zložky (SiO_2 a CaO) tvoria 50 až 60 % hmoty popolčekov. Ďalšími významnými zložkami (rádovo v desiatkach %) sú SO_3 a Al_2O_3 . Síra je prítomná temer výlučne ako síranová. Fluidné popolčeky obsahujú voľné CaO , a to od jednotiek po desiatky % (až do 30 %). CO_2 predstavuje nerozložený CaCO_3 (rádovo v jednotkách %) v závislosti od typu a režimu spaľovania, pričom sa jeho hodnoty líšia keď ide o popolček z lôžka, filtra alebo cyklónu. V dôsledku nízkej teploty spaľovania – okolo 850 °C – popolček obsahuje málo sklovitých častíc.

Použitie fluidného popolčeka vo výrobe pórobetónu je potrebné vždy overiť experimentálne. Výhodné je tiež použitie fluidného popolčeka vo výrobe cementu ako náhrada sadrovca.

¹ Balkovic Svetozár, Ing., CSc. (uachsbal@savba.sk), Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

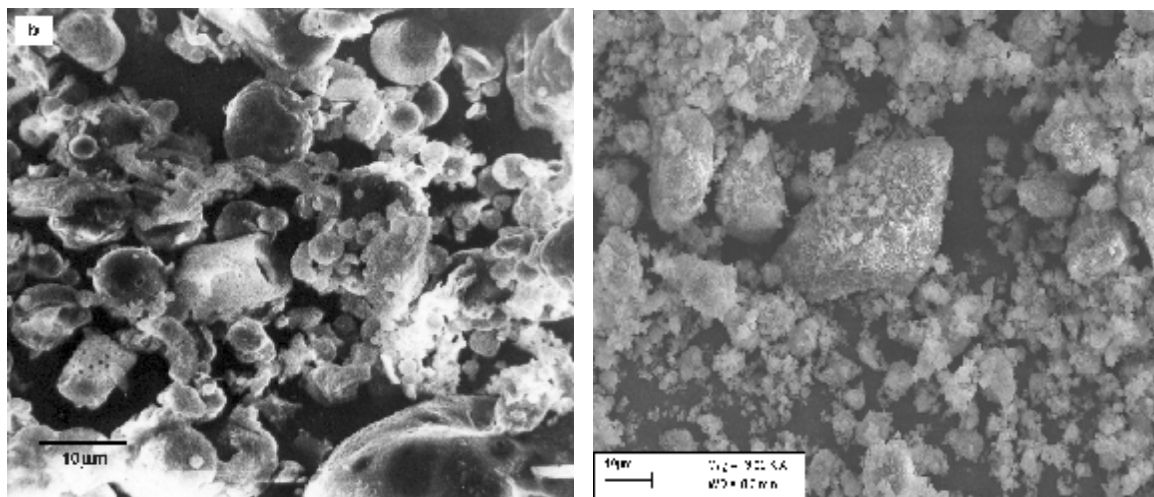
² Drábik Milan, doc. RNDr., CSc. (uachmdra@savba.sk), Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

VÝSLEDKY MERANÍ

Ako vyplýva z chemického zloženia fluidného popolčeka je zásadný rozdiel v zložení roštového popolčeka (ENO) a fluidného popolčeka (FP) z elektrárne Nováky, ktoré sa oba používajú vo výrobe pórobetónu. Podobný je aj rozdiel v habituse oboch popolčekov.

Tab.1 Chemické zloženie elektrárenského popolčeka z elektrárne Nováky (ENO) a fluidného lôžkového popolčeka (FP)

Zložka	ENO	FP
	Obsah [% hm.]	
strata žíhaním	3,96	4,10
SiO ₂	56,80	38,79
Fe ₂ O ₃	10,18	3,21
Al ₂ O ₃	19,19	16,08
TiO ₂	0,71	0,51
CaO	3,24	21,28
MgO	2,55	1,98
SO ₃	1,45	13,99



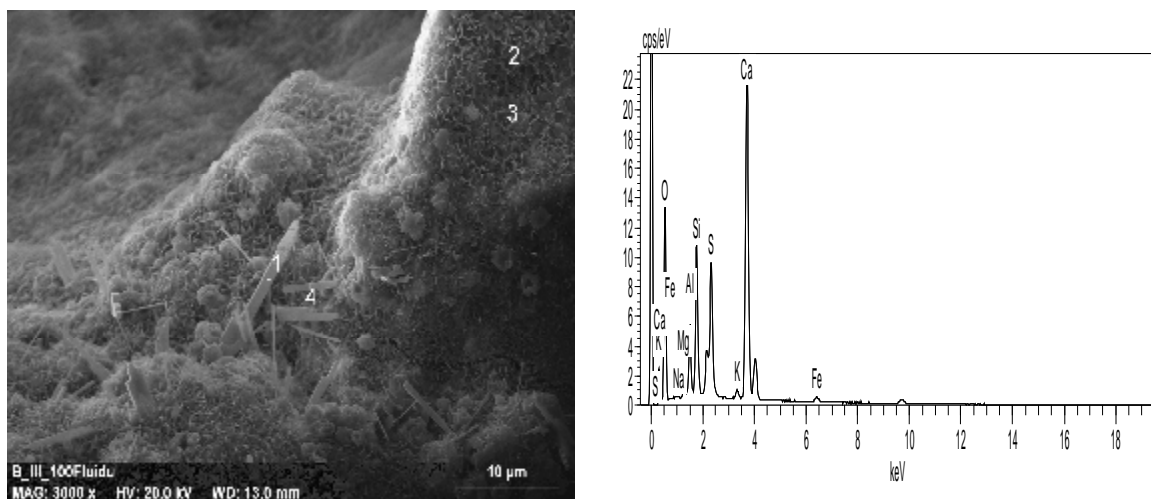
Obr. 1 Zábery z elektrónového riadkovacieho mikroskopu, vľavo - popolček ENO – vzorka z roštového kotla, vpravo - fluidný popolček

Priebeh DTA kriviek pórobetónu zodpovedá známemu priebehu termického rozkladu pórobetónových vzoriek s únikom povrchovo viazanej a hydrátovej vody (teploty cca 60 a 105 °C), s rozkladom C-S-H fázy pri cca 290 °C (teplota charakteristická pre čiastočnú substitúciu Si – Al v tejto fáze), pričom nemožno vylúčiť ani rozklad prítomných hydrogranátov, s rozkladom portlanditu a sadrovca pri cca 370 – 400 °C. Krivky tiež potvrdzujú, že reakciou nedošlo k úplnému spotrebovaniu CaO. Endotermy medzi 530 – 650 °C zodpovedajú karbonatizovanému mikrokryštalickému C-S-H a vateritu, okolo 750 – 780 °C lepšie vykryštalizovanému kalcitu, ktorý je tepelne stálejší. Vyvrcholenie tepelných rozkladov portlanditu, sadrovca, karbonatizovaného mikrokryštalického C-S-H a modifikácií CaCO₃ indikujú exotermy pri teplotách 420 a 900 °C. Tieto závery sú potvrdené aj výsledkami rtg. fázovej analýzy.

Rtg. fázová analýza pórobetónu potvrdzuje zvýšený obsah sadrovca ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a prítomnosť ettringitu a taumazitu. Z rtg. difrakčných záznamov je vidieť, že po 36 mesiacoch uloženia vzoriek v suchom i vlhkom prostredí kvalitatívne nedochádza ku fázovým zmenám – sú prítomné rovnaké fázy, mierne zmeny sú v intenzite difrakcií v dôsledku lepšej kryštalinity spôsobenej vyšším stupňom kryštalizácie jednotlivých hydratovaných fáz. Ako je vidieť z obrázku č. 1 k lepšej kryštalizácii dochádza pri mokrom uložení vzoriek – vyššia intenzita difrakcií. Súčasne v zhode s DTA krivkami sa objavujú stopy portlanditu.

Ukazuje sa, že periodicita objavenia sa portlanditu je výsledkom síranovej korózie v dôsledku dostatku kvapalnej fázy v pórovom priestore. Síranová korózia (napadnutie) spojivovej zložky pórobetónu je komplexný proces a začína rozpustením síranov a napadnutím spojivovej zložky [AF_m fázy, hydrogranátové fázy, nezreagované Al fázy a CH ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)]. Po postupnom zreagovaní portlanditu [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] v čase okolo 12 mesiacov kyslejšie prostredie pórového roztoku a atmosférický CO_2 spôsobia postupný rozklad C-S-H s uvoľnením CaO do pórového roztoku. Dá sa oprávnene predpokladať, že reakcia v čase bude prebiehať dlhodobo až do úplného spotrebovania CaO z C-S-H a úplnej deštrukcie pórobetónovej štruktúry. Takýto priebeh bude charakteristický pre pórobetón uložený v trvalo vlhkom prostredí s dostatkom atmosférického CO_2 . V suchom prostredí po vyčerpaní prebytočnej vody sa reakcia zastaví a nebude ďalej pokračovať.

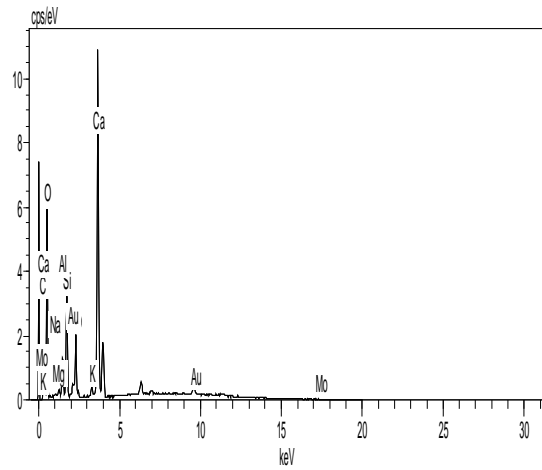
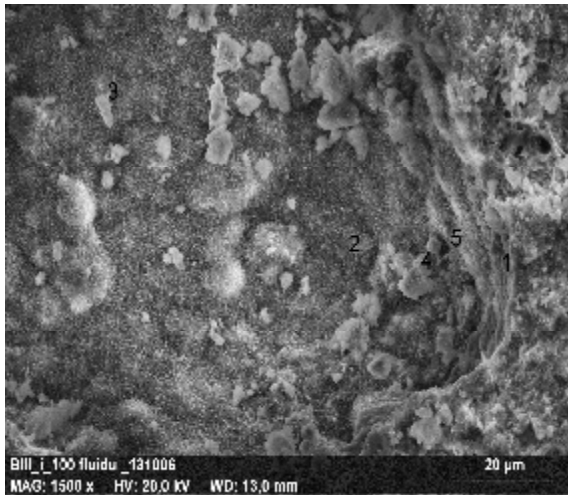
Rovnaké závery ako z rtg. fázovej analýzy vyplývajú aj zo záberov z elektrónovej riadkovej mikroskopie. Viditeľné latkové kryštály sú zmesou ettringitu a taumazitu (tuhý roztok) ako potvrdzuje súčasne aj EDX mikroanalýza. Kryštály taumazitu sa nachádzajú vo všetkých vzorkách pórobetónu vyrobeného z fluidného popolčeka. S predlžujúcim sa časom uloženia vzoriek sa pri suchom uložení habitus vzoriek nemení. Pri vlhkom uložení dochádza v dôsledku kryštalizácie k nárastu veľkosti novotvarov a vzniku uhličitanov v dôsledku karbonatácie a vzniku kubických kryštálov kalcitu CaCO_3 .



Obr. 2 SEM, 100 % fluidu, mokré uloženie, 12 mesiacov

Obr. 3 EDX spektrum, mokré uloženie, 12 mesiacov, poloha 1

Ihlice v polohe 1 a 4 sú tvorené tuhým roztokom ettringit – taumazit. Kryštalické novotvary v polohe 2 a 3 sú tvorené novotvarmi C-S-H a tobermoritu podobnej štruktúre.

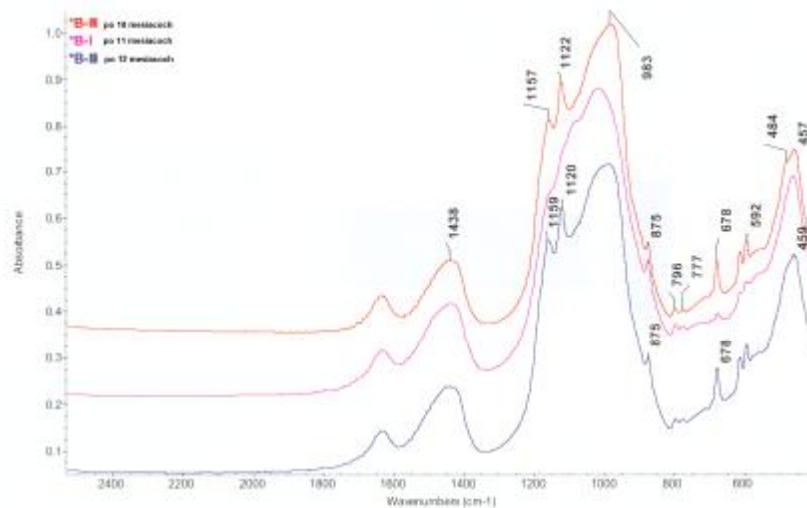


Obr. 4 SEM, BIII, 100 % fluidu, mokré uloženie, 36 mesiacov

Obr. 5 EDX spektrum, mokré uloženie, 36 mesiacov, poloha 1

Kryštalické novotvary vo vzorke AIII po 36 mesiacoch uloženia v polohe 1 – 3 zodpovedajú štruktúram tvoreným Fe, Mg-hydrogranátom, karbonatizovanému C-S-H a tobermoritu podobnej štruktúre.

EDX spektrá vzoriek pórobetónu uložených v suchom aj vlhkom prostredí sa s predlžujúcim časom uloženia (36 mes.) menia len málo. V porovnaní s EDX spektrami po 12 mesiacoch uloženia je viditeľná lepšia kryštalizácia novotvarov predovšetkým Mg, Fe – hydrogranátov a C-S-H dopovaného Na a K.



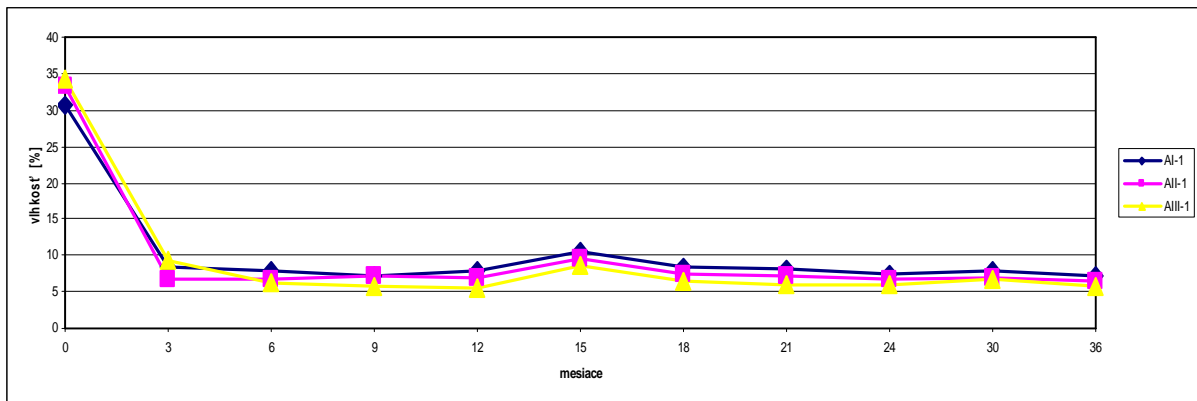
Obr. 6 IČ spektrum pórobetónu po 10, 11 a 12 mesiacoch

Na vysvetlenie zmien DTA kriviek sme na identifikáciu vzniku zlúčenín v rade tuhých roztokov ettringit-taumazit použili IČ spektrálnu analýzu. Táto metóda je ešte citlivejšia než TG/DTA analýza. Pre identifikáciu sme použili vzorky z vlhkého uloženia, kde sa zmeny na DTA krivkách najintenzívnejšie prejavili medzi 10 a 12 mesiacom uloženia. Na obrázku 6 je jasne viditeľné v prípade vzorky B III po 10 mesiacoch uloženia, že je tvorená tuhým roztokom ettringitu a taumazitu. Absorpčný pás pri cca 1438 cm^{-1} je charakteristický pre uhličitany v taumazite. Široký pás centrováný pri cca 1100 cm^{-1} je charakteristický pre S-O

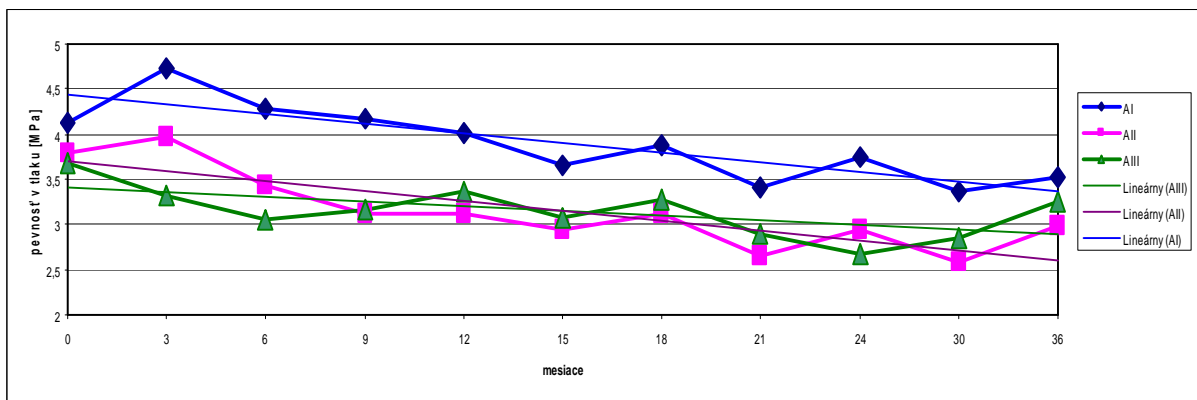
väzbu v SO_4^{2-} v taumazite. Je rozštiepený na dva pásy pri 1158 a 1122 cm^{-1} čo potvrdzuje vnútorné zmeny taumazitu – rekryštalizáciu s bodom zmeny pri vzorke po 11 mesiacoch uloženia → ich neprítomnosť (strata). Najintenzívnejšie absorpčné pásy pri cca 980 a 450 cm^{-1} zodpovedajú tetraedrickej koordinácii SiO_4 v CSH. Drobné piky pri cca 875 cm^{-1} sú z C-O väzby v CO_3^{2-} a potvrdzujú miernu karbonatizáciu – tvorbu kalcitu.

3. Fyzikálne mechanické vlastnosti pórobetónu

Vysychanie je dlhodobý, reverzibilný proces, ktorý smeruje k dosiahnutiu dynamickej rovnováhy medzi vlhkosťným stavom pórobetónu a prostredím uloženia. Je to podmienené otvorenosťou a spojitosťou pórového systému s vonkajším prostredím. Ide o difúziu vodnej pary z pórového systému pórobetónu do úložného prostredia. Zatiaľ čo gradient tenzie vodnej pary závisí od teplotno-vlhkostných podmienok sústavy, difúzny odpor popri hrúbke konštrukcie a ďalších podmienok závisí významne od pórovej štruktúry pórobetónu. S klesajúcou celkovou pórovitosťou a so znižujúcou sa veľkosťou pórov rýchlosť vysychania klesá. Únik vody z najmenších hydratačných (gélových) mikropórov sa pri obvyklých teplotno-vlhkostných podmienkach prostredia prakticky zastavuje pretože tenzia vodnej pary je vzhľadom na vonkajšie prostredie nízka. Táto voda predstavuje rovnovážnu vlhkosť. Ukazuje sa, že stav ustálenej vlhkosti $\approx 8\%$ dosiahne pórobetón spoľahlivo už po 3 mesiacoch suchého uloženia, čo oprávňuje predpokladať rovnaký spôsob vysychania aj v stavebnej konštrukcii.



Obr. 7 Krivka vysychania pórobetónu pri suchom uložení



Obr. 8 Pevnosť pórobetónu v tlaku pri suchom uložení

Pevnosť pórobetónu pri suchom uložení klesá. Tento relatívny pokles pevnosti je pomerne veľký a možno ho pripísať nedostatočnej kryštalizácii novotvarov a ich rekryštalizácii a karbonatácii. Preto je potrebné sledovať pevnosť pórobetónu v dlhšom časovom horizonte ako 2 roky. Je potrebné znížiť prídavok fluidného popolčeka pod študovaných 30 % a optimalizovať ho na základe dnešných prevádzkových skúseností na max. 15 – 25 %.

ZÁVER

- Najnižšiu pevnosť v tlaku má pórobetón vyrobený zo 100 % fluidného popolčeka. Nižšia celková pevnosť pórobetónu pri 100 % použití fluidného popolčeka ide na vrub zníženia disponibilného SiO_2 v zmesi v dôsledku až 30 % podielu CaSO_4 v zmesi. a zníženiu množstva spojivovej fázy.
- Pevnosť pórobetónu pri suchom uložení klesá. Od cca 12 % pri 100 % roštovom popolčeku až po cca 27 % pri 100 % fluidného popolčeka. Tento relatívny pokles pevnosti možno v hlavnej miere pripísať nedostatočnej kryštalizácii novotvarov a ich rekryštalizácii a karbonatácii. V rozhodujúcej miere sa na ňom podieľa karbonatácia spojivovej fázy C-S-H.
- Pevnosť pórobetónu vyrobeného zo 100 % roštového popolčeka pri mokrom uložení veľmi mierne rastie (cca 0,1 MPa). Pevnosť pórobetónu vyrobeného s prídavkom 30 % a zo 100 % fluidného popolčeka mierne klesá cca 0,2 MPa. Možno povedať, že vlhké uloženie nezhoršuje pevnosť pórobetónu.
- Kryštalické novotvary vo vzorkách zodpovedajú štruktúre tvorenej Fe, Mg-hydrogranátom, tuhým roztokom ettringit – taumazit a C-S-H a tobermoritu podobnej štruktúre. Podľa IČ spektier po 36 mesiacoch sa zväčšuje podiel uhličitanovej zložky v tuhom roztoku ettringit – taumazit, čím sa zloženie tuhého roztoku posúva viac k taumazitu.
- Latkové kryštály sú zmesou ettringitu a taumazitu (tuhý roztok) ako potvrdzuje EDX mikroanalýza. Kryštály taumazitu sa nachádzajú vo všetkých vzorkách pórobetónu.

POĎAKOVANIE

Práca vznikla s láskavým finančným príspevím fy PORFIX – pórobetón, a.s., Zemianske Kostol'any a grantovej agentúry MŠ SR a SAV VEGA, projekt č. 0055.

LITERATÚRA

1. S. Balkovic, M. Peteja, M. Drábik; Aerated autoclaved concrete production from fluidized ash, XI. Konferencie výskumného ústavu stavebných hmôt „Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky“, Telč, 2007, pp. 120-124
2. R. Mróz, M. Gawlicki, J. Malolepszy; The sulphate corrosion of mortars containing FBC Ash, 12th International Congress on the Chemistry of Cements, Montreal, 2007, T 4-06.5, pp. 1-12
3. M. Drábik, S. Balkovic, V. Živica; Poznámky k problematike taumazitovo síranovej korózie v betónoch, VII. odborná konferencia MALTOVINY 2008, Brno, 2008, pp. 19-26
4. J. Małolepszy, R. Mróz; Possibilities of thauamasite formation in mortars containing

sulphate-carbonate ashes, Quality and reliability in building industry, III. International scientific conference, Levoča, 2003, 372-378

5. D.E. Macphee, S.J. Barnett; Solutions properties of solids in the ettringite-thaumasite solid solution series, *Cem. Concr. Res.* 34, 2004, 1591-1598
6. J. Jambor, Ľ. Bágel, O. Žigo; Vplyv pórobetónovej štruktúry na vysychanie pórobetónov, *Staveb. Čas.*, 38 (5), 1990, pp. 341-357