

## Studium metod měření hydratačního tepla popílků ze spalování biomasy a alternativních sulfáto-vápenatých pojiv

**Lukáš MAUERMANN<sup>a</sup>, Klára BETÁKOVÁ<sup>a</sup>, Martina ŠÍDLOVÁ<sup>a</sup>,  
Jan KONVALINKA<sup>b</sup>, Rostislav ŠULC<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemické technologie, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

<sup>b</sup> České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 166 29, Praha 6

e-mail: lukas.mauermann@vscht.cz

### Souhrn

V této práci byl zkoumán vliv různých hydraulických pojiv a popílků z fluidního spalování směsi uhlí a biomasy (CC-BMA) v poměru 4:1 na vývoj hydratačního tepla malt během hydratace. Byly vybrány ložový a úletový popílek z elektrárny Hodonín (ČEZ EP a.s., CZ), u kterých byla posouzena hydratační kapacita pro možné využití ve stavebnictví. Současně byl zkoumán vliv mletí popílků na vývoj hydratačního tepla. Dále byla měřena malta z Portlandského cementu, pojiva Sorfix na bázi fluidních popílků a alternativního bezslínkového pojiva 3C na bázi kalcinovaných jíllů. Kalorimetrická měření byla prováděna pomocí semi-adiabatického kalorimetru dle normy ČSN EN 196-9. Druhou srovnávací metodou bylo měření vývinu teploty během hydratace směsí v soustavě uzavřených Dewarových nádob. Bylo zjištěno, že malta s cementem dosáhla největšího hydratačního tepla po 72 hodinách. U malt s bezslínkovým pojivem 3C a malty s pojivem Sorfix byl zaznamenán hlavní nárůst hydratačního tepla v počátcích měření vlivem hydratace volného vápna a anhydritu. Malty s úletovým popílkem CC-BMA zaznamenaly nízký nárůst hydratačního tepla, přičemž více jemný popílek dosáhl vyššího hydratačního tepla. U malt s ložovým popílkem CC-BMA během měření hydratační reakce neproběhly.

**Klíčová slova:** kalorimetrie, hydratační teplo, bezslínkové pojivo 3C, fluidní popílek CC-BMA, ekologie

### Úvod

Biomasa představuje jeden z nejstarších zdrojů energie, jehož význam v posledních desetiletích opět roste v souvislosti s tlakem na udržitelnou energetiku. Spalování biomasy je považováno za emisně neutrální, protože množství CO<sub>2</sub> uvolněného při spalování odpovídá množství absorbovanému během růstu rostlin<sup>1</sup>. Nejčastěji se využívá roštové spalování, které je vhodné pro vlhčí a hrubší materiály, ale má nižší účinnost. Modernější metodou je spalování ve fluidním loži, které umožňuje efektivnější přeměnu energie a nižší emise NO<sub>x</sub> a SO<sub>x</sub>, ale vyžaduje přesnější řízení procesu. Nejproblematictější je práškové spalování, které je nevhodné pro většinu biomasy kvůli nutnosti jemného mletí a riziku tvorby spečeného popela<sup>2, 3</sup>. V současné době je ve vybraných elektrárnách provozováno fluidní spalování biomasy společně s uhlím. Takto vzniklý popel (CC-BMA) se dělí na ložový a úletový, dle místa odběru z procesu. Chemické a fázové složení CC-BMA popelů je závislé na složení směsi, která je spalována. Majoritními složkami jsou SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, dále pak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alkalické prvky, chloridy a zbytky nevyhořelého uhlíku<sup>4, 5</sup>. Mineralogické složení souvisí i s typem spalování, současně může být ovlivněno i procesem odsířování. Popílků z fluidních kotlů obsahují nejčastěji křemen, hlinito-křemičité minerály, vápenec, volné vápno, anhydrit a další<sup>4</sup>. Výsledkem je, že takto vzniklý popílek může mít pucolánové, resp. i hydraulické vlastnosti. Pro využití popela ve stavebnictví nicméně platí evropská norma EN 450-1<sup>6</sup>, která stanovuje požadavky na chemické a fyzikální vlastnosti popela pro použití v betonu dle EN 206-1, a v ČR také normy ČSN 72 2071, ČSN 72 2072 a ČSN 72 2080 pro popel z fluidního spalování, tabulka 1.

**Tabulka 1: Požadavky na chemické složení popílku dle normy EN 450-1**

| Chemické složení                                                                   | Kritérium   |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Cl <sup>-</sup>                                                                    | <0,1 hm. %  |
| SO <sub>3</sub>                                                                    | <3,0 hm. %  |
| CaO                                                                                | <10,0 hm. % |
| SiO <sub>2</sub>                                                                   | >25,0 hm. % |
| SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | >70,0 hm. % |
| Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>                                                    | <5,0 hm. %  |
| MgO                                                                                | <4,0 hm. %  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | <5,0 hm. %  |

V roce 2023 byla produkce fluidních popílků v ČR přibližně 1,081 milionů tun, což činilo asi 12,3 % z celkové roční produkce vedlejších energetických zdrojů (VEP) <sup>7</sup>. Jelikož je jejich využití jako příměsi do betonů z pohledu normy ČSN EN 450 – 1 <sup>6</sup> zakázáno, je jejich uplatnění velice omezené, a proto často končí na složištích bez využití. Přesto jsou fluidní popílků vzhledem ke svým hydraulickým a pucolánovým vlastnostem nadějným materiálem pro využití ve stavebnictví. Zajímavým způsobem zpracování fluidních popílků se zabývá pracovní skupina na VŠCHT, která ve spolupráci s ČVUT a ČEZ EP vyvíjí alternativní hydraulické pojivo Sorfix <sup>8, 9, 10</sup>. Sulfáto-vápenaté pojivo Sorfix je směs fluidního popílku, které může navíc obsahovat vápenec, vysokoteplotní popílek, křemičitý úlet a vysokopepní strusku. Nezbytnou složkou pojiva je plastifikátor na bázi polykarboxylátů. Na základě poznání hydraulického pojiva Sorfix bylo dále připraveno nové alternativní pojivo 3C – podle tří majoritních složek, ze kterých se skládá – kalcinovaný jíl, anhydrit II a vápno <sup>11, 12</sup>. 3C pojivo je bezslínkové, dlouhodobě stabilní, hydraulické pojivo, jehož hlavní složkou je kalcinovaný amorfni aluminosilikát. Dále obsahuje bezvodý anhydrit CaSO<sub>4</sub>, což toto pojivo odlišuje od ostatních doposud známých sulfáto-vápenatých pojiv. Tato složka se v pojivu pohybuje v množství 8 – 45 %. Poslední složkou 3C pojiva je vápno v pálené (CaO), či hašené (Ca(OH)<sub>2</sub>) formě <sup>13, 11</sup>.

Hydrataci anorganických pojiv lze obecně rozdělit do tří fází, tj. indukční fáze, fáze tuhnutí a fáze tvrdnutí. Hydratace cementu je poměrně dobře popsána, kdy v indukční fázi dochází k rychlé hydrataci kalciumaluminátu C<sub>3</sub>A a je spojena s intenzivním vývojem tepla. Po několika minutách však dochází k útlumu vývoje tepla vlivem retardačního mechanismu síranů a k tvorbě ettringitu. Rychlé hydrataci podléhá i hlavní slínkový minerál alit C<sub>3</sub>S. Rychlost rozpouštění a hydratace C<sub>3</sub>S v prvních minutách hydratace nelineárně klesá až do okamžiku rovnováhy nasycení roztoku Ca<sup>2+</sup> ionty. Od první chvíle kontaktu vody s cementem vzniká tzv. C-S-H fáze, která je hlavním nositelem pevnosti cementu. Po 2 – 3 hodinách začíná fáze tuhnutí, která se vyznačuje velkým vývinem tepla, který značí hydrataci hlavní slínkové fáze C<sub>3</sub>S. Během tohoto děje vzniká C-S-H fáze a portlandit. Do fáze tvrdnutí přechází hydratace cementu přibližně po 5-8 hodinách. V této fázi začíná probíhat hydratace C<sub>2</sub>S a dochází k rozpadu ettringitu na monosulfát. Na křivce hydratace jsou tyto dva děje znázorněné drobným nárůstem tepelného toku <sup>14, 15, 16</sup>. Konkrétní práce na hydrataci CC-BMA použitého samostatně jako pojivo nebyla v rámci rešerše nalezena. V následujících pracích <sup>17, 18</sup> byl popílek CC-BMA použit jako příměs do cementu (SCM). Bylo dokázáno, že u cementové malty s 25% náhradou CC-BMA dochází ke snížení hydratačního tepla a k negativnímu ovlivnění zpracovatelnosti <sup>17</sup>. U pojiv s fluidním popelem – Sorfix a 3C probíhá hydratace rozdílným způsobem, než jaký je u cementu. Průběh vývinu tepla v čase závisí především na chemickém a mineralogickém složení. V práci Betákové a kol. <sup>12</sup> bylo zjištěno, že u pojiva 3C připraveného ze složek metakaolinu, anhydritu II a hašeného vápna, závisí vývin tepla na množství metakaolinu. U pojiva 3C připraveného z vápna páleného a u pojiva Sorfix, které také obsahuje pálené vápno, dosud nebylo provedeno měření vývinu tepla během hydratace. Lze však s jistotou předpokládat, že na samotném začátku měření dojde k silné exotermní reakci, během které dojde k hydrataci páleného vápna.

Mezi hlavní faktory ovlivňující rychlost hydratace a uvolňování hydratačního tepla patří především chemické a mineralogické složení pojiv. Rychlost hydratace dále závisí na vnějších podmínkách, a to především na teplotě a vodním součiniteli směsi (w). Ideální vodní součinitel pro hydrataci portlandského

cementu se uvádí 0,38, je-li vodní součinitel nižší, dochází k neúplné hydrataci cementu<sup>19, 20</sup>. Za standardních teplot mezi 20-25 °C dochází k vrcholu toku tepla vlivem hydratace po 12 hodinách hydratace. Je-li teplota vyšší, rychlost hydratace se urychluje, naopak při nižších teplotách dochází ke zpomalení hydratačních dějů<sup>21</sup>. Na rychlost hydratace má současně velký vliv i velikost částic pojiva, resp. měrný povrch. U klasických cementů se uvádí hloubka hydratace zrna po dobu 6 měsíců mezi 3 – 15  $\mu\text{m}$ <sup>20</sup>. Z toho vyplývá, že hrubě namletý cement obsahující hrubé částice slínku může mít nižší hydratační teplo než jemně namletý.

Hydratační teplo pojiv patří mezi jejich základní charakteristiky. U alternativních pojiv, jako jsou právě pojiva Sorfix a 3C, obsahujících volné vápno dochází k silným exotermickým reakcím na počátku hydratace, což může být následně spojeno se smršťovacími trhlinami. Je proto nutné znát hydratační křivky těchto pojiv a na jejich základě optimalizovat jejich složení – např. přidávkou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  namísto  $\text{CaO}$ . Hydratační teplo je měřeno třemi standardizovanými metodami, a to: rozpouštěcí metodou (EN 196-8), semi-adiabatickou (EN 196-9) a izotermní vodivostní kalorimetrickou metodou (EN 196-11). Pro ideálně tepelně izolovaný systém lze z prvního termodynamického zákona odvodit, že změna teploty vyvinuté hydratací malty není závislá na hmotnosti malty. V reálných systémech však dochází k tepelným ztrátám, které působí proti růstu teploty během hydratace. V takových systémech hmotnost malty ovlivňuje vývin teploty díky tepelné kapacitě, která roste s rostoucí hmotností malty<sup>27</sup>. Hmotnější malta má vyšší tepelnou kapacitu a ochlazování díky tepelným ztrátám probíhá pomaleji. Navíc větší vrstva malty kolem měřícího termočlánku vytváří další izolační vrstvu. Dalším ovlivňujícím faktorem je tepelná izolace zařízení, ve kterém hydratace probíhá.

V této práci je hydratační teplo pojiv měřeno semi-adiabatickou metodou dle normy EN 196-9. Dále bylo provedeno paralelní měření vývinu tepla vlivem hydratace pojiv v uzavřených Dewarových nádobách, které klade výrazně menší nároky na přístrojové vybavení, a navíc je jednodušší na realizaci. Současně bylo provedeno srovnání těchto dvou metod.

## Experimentální část

### Suroviny

Pro kalorimetrická měření byly vybrány ložové a úletové popílký (označeno EHO LP, EHO ÚP) z elektrárny Hodonín (ČEZ EP a.s., CZ), které vznikly z fluidního spalování směsi uhlí a biomasy v poměru 4:1 při teplotě cca 850 °C. Popílký byly mlety v omílacím bubnu pro diskontinuální mletí OM-20 (Brio Hranice, CZ) po dobu 15 minut (označeno II) a 45 minut (označeno IV), obrázek 1.



**Obrázek 1: Fotografie použitých surovin – zleva nahoře CEM, EHO LP II, EHO LP IV, EHO ÚP II, EHO ÚP IV, SFX, 3C M1, 3C M5**

Dále byla použita tři referenční hydraulická pojiva, konkrétně Portlandský cement CEM I 42,5 R (označeno CEM) z cementárny Mokrá (Heidelberg Materials CZ, a.s., CZ), pojivo Sorfix (označeno SFX) na bázi fluidních popílků (ČEZ EP a.s., CZ) a nové bezslínkové hydraulické pojivo 3C na bázi kalcinovaného jílu, anhydritu AlI a vápna, které bylo připraveno dvěma způsoby, samostatným výpalem surovin (označeno 3C M1) a spoluvýpalem surovin (označeno 3C M5). Obě 3C pojiva byla vypálena ve statické peci. Pro přípravu 3C pojiva byl použit jíl L05 (ČLUŽ, CZ), energosádrovce z elektrárny Tušimice (ČEZ, CZ) a vápenec (Čertovy schody, CZ). Pojivo 3C M1 bylo smícháno ze samostatně vypálených 3 surovin – jílu, energosádrovce a vápence – v poměru 65:20:15. Pojivo 3C M5 bylo vyrobeno společným výpalem 3 surovin tak, aby po výpalu bylo chemické složení stejné, jako u pojiva 3C – M1. Chemické (XRF) a fázové (XRD) složení vybraných popílků a pojiv je prezentováno v tabulce 2 a 3. Základní fyzikální vlastnosti jako je velikost částic, hustota a měrný povrch je prezentováno v tabulce 4.

**Tabulka 2: Složení surovin XRF (hm. %)**

| XRF    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO  | CaO   | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | Cl-  | Ostatní |
|--------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|-------|------------------|-------------------------------|-----------------|------|---------|
| CEM    | 4,11                           | 17,60            | 3,38                           | 0,00              | 0,83             | 1,45 | 67,77 | 0,31             | 0,16                          | 3,79            | 0,03 | 0,56    |
| EHO LP | 8,08                           | 68,48            | 2,07                           | 1,03              | 3,87             | 2,65 | 10,94 | 0,32             | 1,48                          | 0,48            | 0,11 | 0,60    |
| EHO ÚP | 11,26                          | 41,83            | 4,96                           | 1,18              | 5,17             | 4,47 | 23,37 | 0,76             | 2,61                          | 2,85            | 0,39 | 1,54    |
| SFX    | 26,60                          | 33,80            | 4,60                           | 0,10              | 0,60             | 0,70 | 21,60 | 2,50             | 0,00                          | 9,00            | 0,00 | 0,50    |
| 3C M1  | 32,14                          | 33,32            | 0,60                           | 0,13              | 0,40             | 0,43 | 24,92 | 1,22             | 0,06                          | 6,62            | 0,00 | 0,16    |
| 3C M5  | 30,37                          | 32,01            | 0,63                           | 0,13              | 0,40             | 0,46 | 25,87 | 1,18             | 0,07                          | 8,67            | 0,02 | 0,18    |

**Tabulka 3: Složení surovin XRD (hm. %)**

| XRD    | Amorf. | Hatrurit | Larnit | Brownmillerit | Sádrovec | Křemen | Vápno | Anhydrit | Portlandit | Ortoklas | Anatas | Kalcit | Albit | Akermanit | Ostatní |
|--------|--------|----------|--------|---------------|----------|--------|-------|----------|------------|----------|--------|--------|-------|-----------|---------|
| CEM    | 29     | 43       | 15     | 4             | 2        | 0      | 0     | 0        | 2          | 0        | 0      | 3      | 0     | 0         | 2       |
| EHO LP | 45     | 0        | 0      | 0             | 0        | 20     | 5     | 8        | 1          | 2        | 0      | 6      | 6     | 4         | 3       |
| EHO ÚP | 59     | 0        | 0      | 0             | 0        | 9      | 6     | 13       | 2          | 1        | 1      | 0      | 4     | 1         | 4       |
| SFX    | 58     | 0        | 0      | 0             | 0        | 8      | 6     | 15       | 6          | 0        | 2      | 0      | 0     | 0         | 5       |
| 3C M1  | 47     | 0        | 0      | 0             | 0        | 6      | 12    | 26       | 5          | 2        | 2      | 0      | 0     | 0         | 0       |
| 3C M5  | 54     | 0        | 0      | 0             | 0        | 5      | 6     | 27       | 4          | 2        | 2      | 0      | 0     | 0         | 0       |

**Tabulka 4: PSD – rozdělení velikosti částic – kvantily, D10, D50 a D90, hustota a měrný povrch**

|           | PSD [μm] |       |        | Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ] | Měrný povrch [cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ] |
|-----------|----------|-------|--------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
|           | D10      | D50   | D90    |                               |                                                  |
| CEM       | 2,30     | 13,36 | 40,90  | 3,417                         | 3 760                                            |
| EHO LP II | 3,05     | 41,11 | 143,00 | 2,856                         | 2 723                                            |
| EHO LP IV | 1,77     | 10,28 | 44,39  | 2,962                         | 5 044                                            |
| EHO ÚP II | 1,84     | 10,87 | 47,42  | 2,953                         | 5 647                                            |
| EHO ÚP IV | 1,34     | 7,618 | 40,62  | 2,984                         | 7 920                                            |
| SFX       | 1,60     | 12,10 | 73,00  | 2,640                         | 10 106                                           |
| 3C M1     | 2,36     | 23,26 | 95,48  | 2,433                         | 5 437                                            |
| 3C M5     | 2,82     | 23,54 | 99,13  | 2,467                         | 3 584                                            |

## Příprava malt

Prvním krokem bylo navážení suchých složek v poměru 1 díl pojiva ku 3 dílům písku. Hmotnost 1 dílu byla 489 g. Následovala suchá homogenizace po dobu 30 s. Po přidání destilované vody o vodním součiniteli  $w = 0,5$  byla malta míchána v laboratorní míchačce ToniMix (Toni Technik, DE) dle EN 196-9 po dobu 2 minut. U výroby malt s vyšším obsahem volného vápna – SFX, 3C M1 a M5 – byl do záměsové vody přidán plastifikátor v množství 2 hm. % na hmotnost pojiva, z důvodu dosažení stejné zpracovatelnosti všech směsí. Po smíchání byly naplněny měřicí nádoby, které byly vloženy do kalorimetru (1575 g) a Dewarovy nádoby (400 g) za účelem měření hydratačního tepla.

## Metody

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) byla provedena za účelem zjištění prvkového složení surovin. Byla měřena na sekvenčním rentgenovém spektrometru ARL 9400 XP (Thermo Scientific ARL, CH). Intenzity spektrálních čar prvků byly měřeny programem WinXRF a naměřená data byla vyhodnocena pomocí softwaru Uniquant 4. Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla provedena za účelem zjištění fázového složení surovin. Byla měřena na práškovém difraktometru X'Pert<sup>3</sup> (PANalytical, NL). Výsledky kvalitativní a kvantitativní analýzy byly vyhodnoceny pomocí programu HighScore Plus 5 (PANalytical, NL). Do vzorků bylo přidáno ZnO jako interní standard pro kvantifikaci amorfnní fáze. Dále byly měřeny vybrané fyzikální vlastnosti surovin. Distribuce velikosti částic (PSD) byla stanovena pomocí laserového granulometru Bettersizer ST (Dandong Bettersize Instruments, CN). Hustota byla měřena heliovým pyknometrem Pycnomatic ATC Evo (Microtrac, DE) a měrný povrch byl měřen automatickým Blainovým (Testing, DE) dle normy EN 196-6<sup>23</sup>.

Pro měření hydratačního tepla dle normy EN 196-9<sup>24</sup> byl použit semi-adiabatický kalorimetr Langavant Method Calorimeter (Testing, DE). Příprava a měření probíhalo po dobu 72 hodin dle příslušné normy. Výsledky jsou prezentovány jako aktuální tepelný tok v  $mW/g$  se zaměřením na prvních 24 hodin měření, který byl vypočten derivací teplotního toku v  $J/g$  podle času  $t$ . Tento přepočet je lépe srovnatelný s dostupnou literaturou a poskytuje informace o průběhu hydratace v čase. Pro stanovení hydratační teploty malt pomocí Dewarových nádob, byla sestavena sada dvou nádob, které byly vybaveny horním polystyrenovým těsněním. První, referenční, nádoba byla naplněna křemičitým pískem. Do druhé nádoby byl do 6 minut po smíchání pojiva s vodou umístěn kelímek s 400 g čerstvé malty. Víkem obou nádob byl provlečen termočlánek Termio-2 (Termoprodukt, PL), který zaznamenával teploty uvnitř nádob v 1 minutových intervalech po dobu 72 hodin. Bylo použito stejné uspořádání jako v práci Betáková a kol.<sup>12</sup>. Vyhodnocení vývinu teplot proběhlo pro obě zařízení identickým způsobem. Od hodnot teplot z měřících cel byly odečteny hodnoty z cel referenčních a k rozdílu byla připočítána konstanta 20° C. Obě měření probíhala v identické místnosti se stejnými klimatickými podmínkami (zajištěno klimatizací). Teplota laboratoře byla po celou dobu měření  $21,5 \pm 0,5$  °C.

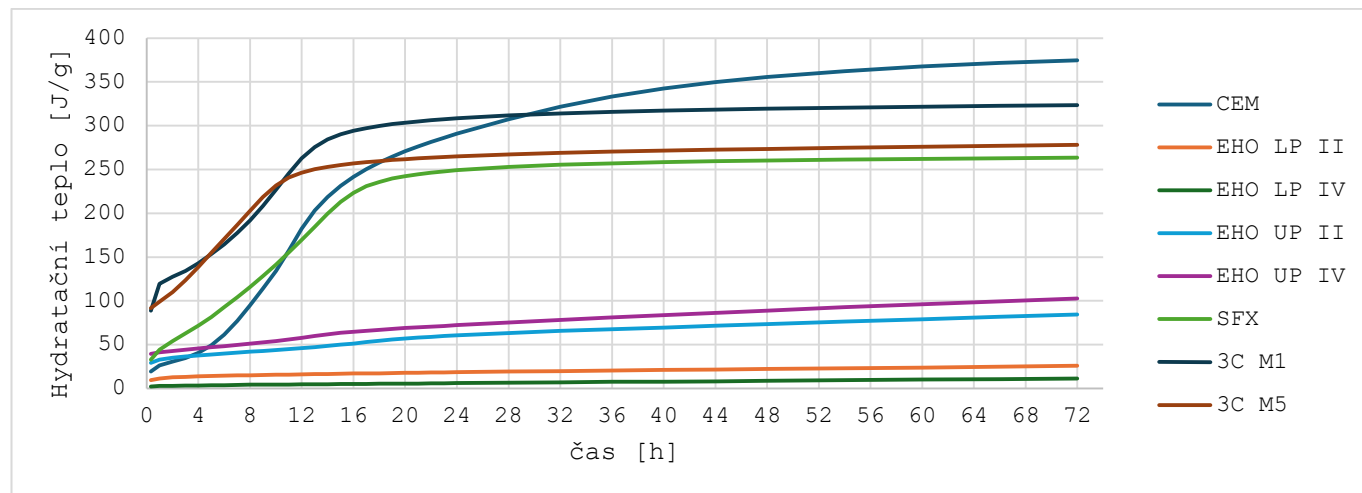


**Obrázek 2: Semi-adiabatický kalorimetr (vlevo) dle EN 196-9 a soustava Dewarových nádob pro měření teplot při hydrataci (vpravo)**

## Výsledky a diskuze

### Semi-adiabatický kalorimetr

Na obrázku 3 je vyobrazen záznam vývoje kumulovaného hydratačního tepla dle EN 196-9 v závislosti na čase. Po 72 hodinách dosáhla největší hodnoty hydratačního tepla malta CEM, a to 374,7 J/g. Poté následovala malta 3C M1 s hodnotou 323,5 J/g, malta 3C M5 278,0 J/g a malta SFX 263,6 J/g. Malty vyrobené z popílků z uhlí a biomasy (EHO) dosahovaly výrazně nižších hydratačních tepel, malta z ložového popílku EHO LP nižší desítky J/g a malta z úletového popílku EHO UP vyšší desítky J/g. Hodnoty kumulovaného hydratačního tepla v daných časech jsou přehledně vypsány v tabulce 5.



Obrázek 3: Vývoj hydratačního tepla malt z měření v Semi-adiabatickém kalorimetru

U malt CEM, SFX, 3C M1 a 3C M5 byl pozorován odlišný průběh hydratace v porovnání s maltami EHO LP a ÚP. Průběh hydratace CEM, SFX, 3C M1 a 3C M5 lze rozdělit na tři fáze, podobně jako u hydratace cementu dle dostupné literatury<sup>14, 15, 16</sup>, a to na indukční fázi, fázi tuhnutí a fázi tvrdnutí, obrázek 3, 4. Indukční fáze je spojena s velkým vývinem hydratačního tepla, což je charakterizováno vysokým píkem na počátku měření. Nejvyšší hodnoty hydratačního tepla v první fázi dosáhly malty se sulfáto-vápenatým pojivem 3C M1 a 3C M5.

Zvýšená hodnota byla zaznamenána i pro SFX a následně i pro EHO ÚP. Příčinou je vyšší podíl rychle hydratujícího volného CaO a obsah anhydritu, který má za následek silně exotermní reakci, při které vzniká primární ettringit<sup>25, 26</sup>. Přítomnost ettringitu v těchto pojivech byla navíc prokázána v předchozích pracích<sup>25, 8, 11, 12</sup>. Kvantitativně je hydratační teplo v čase 0,33 h u malt 3C více než dvakrát vyšší než u malty SFX, což odpovídá přibližně dvakrát vyššímu obsahu anhydritu v pojivu, viz tabulce 3.

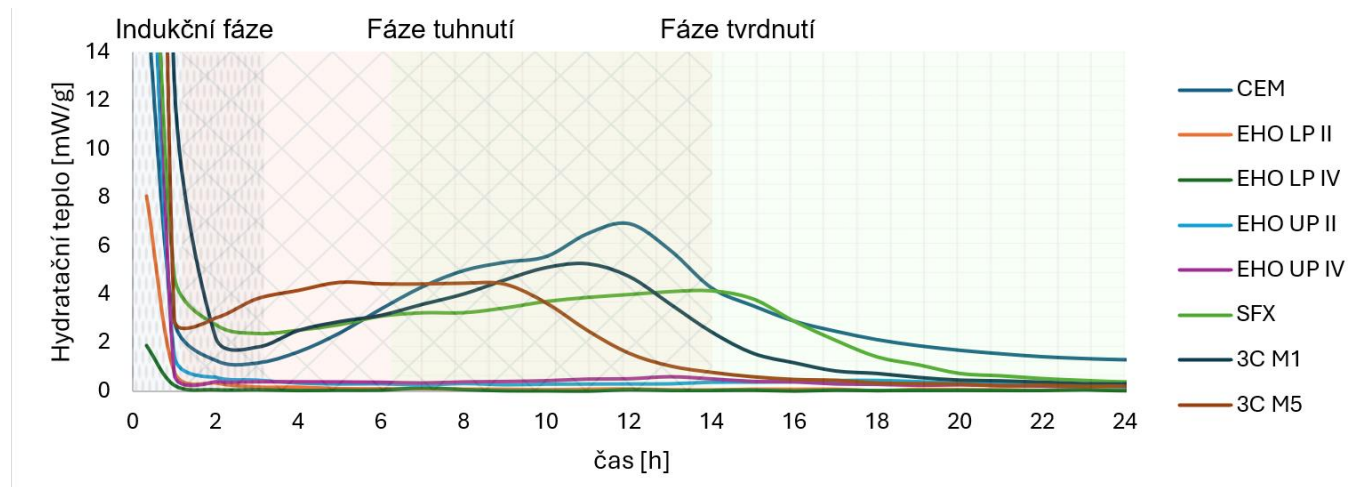
Nižšího indukčního píku dosáhla malta CEM, která dle mineralogické analýzy obsahuje v porovnání s ostatními pojivy zanedbatelné množství volného CaO a anhydritu/sádrovce. U malty CEM dochází mimo tvorbu ettringitu dále k hydrataci kalciumaluminátů, což je popisováno v pracích o hydrataci cementu<sup>15, 16</sup>. Vzorky popílku z biomasy EHO LP dosáhly vůbec nejnižších hodnot hydratačního tepla po 3 hodinách měření a hodnoty nepřesáhly 14 J/g. Indukční fáze doznívá mezi 1. – 3. hodinou měření, což značí lokální minima, obrázek 4. Po této fázi přichází fáze tuhnutí. V této fázi začíná u klasických cementů tvorba C-S-H fáze, jak je popisováno v práci Kasal a kol.<sup>16</sup>

C-S-H fáze je taktéž tvořena v sulfáto-vápenatých pojivech, což bylo prokázáno pomocí MAS-NMR v následujících pracích<sup>8, 9</sup>. Fáze tuhnutí je zaznamenána prudkým nárůstem hydratačních tepel. Konec této fáze nelze jasně definovat, poněvadž přechod do fáze tvrdnutí je plynulý a u každého pojiva je rozdílný v závislosti na rozdílném průběhu hydratace, zpravidla však bývá označován maximem na

hydratační křivce – hlavní hydratační pík. Malta CEM dosáhla nejvyššího hlavního píku, a to v čase 12 hodin, následně malta 3C M1 v čase 11 hodin, poté malta 3C M5 v čase 5 hodin a nakonec malta SFX v čase 14 hodin. U malt EHO LP došlo po skončení indukční fáze k ustálení vývinu hydratačního tepla bez dalšího výrazného píku. U malt EHO ÚP II a ÚP IV došlo k nepatrnému zvýšení hydratačního tepla po 18 hodinách, resp. po 13 hodinách hydratace. Tyto výsledky naznačují, že v těchto systémech prakticky nedochází ke vzniku C-S-H fáze, jež je doprovázena charakteristickým píkem během fáze tuhnutí, resp. tvrdnutí směsi.

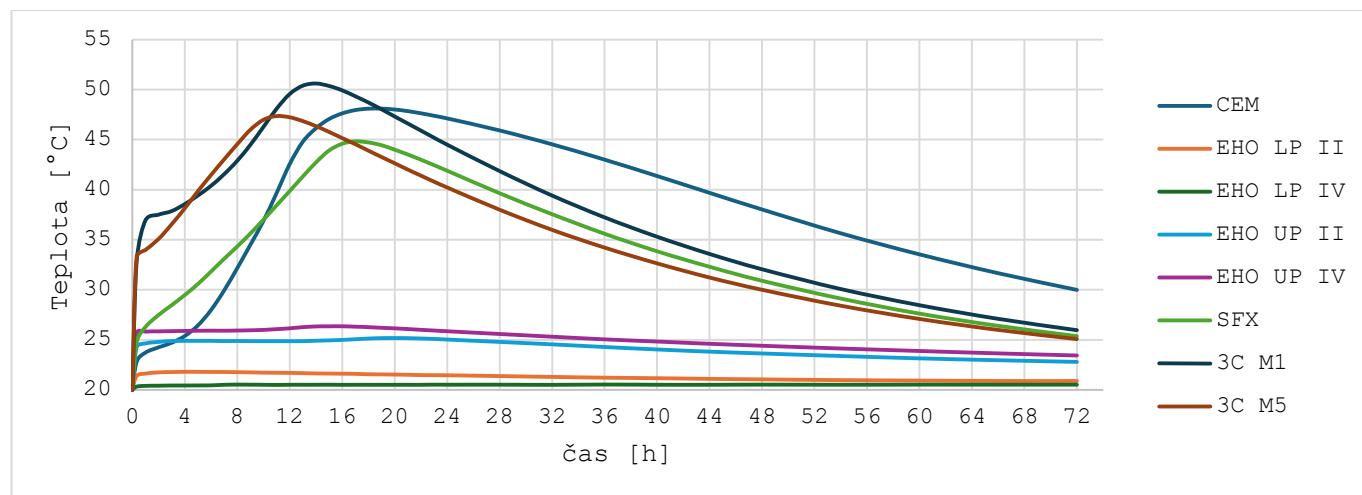
**Tabulka 5: Hodnoty tepelných toků malt v časech 0,33, 12, 24, 48, 72 hodin a maximální dosažená teplota během hydratace**

| Malta     | Hydratační teplo [J/g] |       |       |       |       |       | Teplota Max [°C] |
|-----------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
|           | 0,33 h                 | 3 h   | 12 h  | 24 h  | 48 h  | 72 h  |                  |
| CEM       | 19,3                   | 34,9  | 182,4 | 290,8 | 355,8 | 374,7 | 48,0             |
| EHO LP II | 9,6                    | 13,3  | 16,2  | 18,6  | 22,2  | 25,9  | 21,8             |
| EHO LP IV | 2,2                    | 3,2   | 4,7   | 6,1   | 8,8   | 11,5  | 20,5             |
| EHO ÚP II | 29,4                   | 36,6  | 46,1  | 60,5  | 73,5  | 84,3  | 25,2             |
| EHO ÚP IV | 39,5                   | 44,2  | 57,9  | 72,2  | 89,0  | 102,7 | 26,3             |
| SFX       | 32,9                   | 62,7  | 169,8 | 249,2 | 260,2 | 263,6 | 46,1             |
| 3C M1     | 88,7                   | 134,1 | 262,8 | 308,4 | 319,4 | 323,5 | 50,6             |
| 3C M5     | 91,9                   | 123,7 | 246,5 | 265,0 | 273,5 | 278,0 | 49,0             |



**Obrázek 4: Aktuální hydratační teplo malt vypočtené derivací hydratačního tepla podle času z měření v Semi-adiabatickém kalorimetru**

Vliv mletí, resp. vyšší měrný povrch u popílků z biomasy (EHO ÚP IV a EHO LP IV), měl na výsledné hodnoty hydratačního tepla jen malý vliv. Malta EHO ÚP IV s vyšším měrným povrchem dosáhla vyššího hydratačního tepla po 72 hodinách (102,7 J/g) než malta EHO ÚP II s hrubším popínkem (84,3 J/g), což koresponduje s výsledky z literatury<sup>19</sup>. Naproti tomu malta EHO LP IV s vyšším měrným povrchem dosáhla nižšího hydratačního tepla po 72 hodinách (11,5 J/g) ve srovnání s maltou EHO LP II (25,9 J/g). Takto nízké hodnoty hydratačního tepla jsou nicméně obecně diskutabilní a opačný trend, než byl očekáván, může být způsoben určitou chybou měření dané metody.



**Obrázek 5: Vývoj teplot během hydratace malt z měření v Semi-adiabatickém kalorimetru**

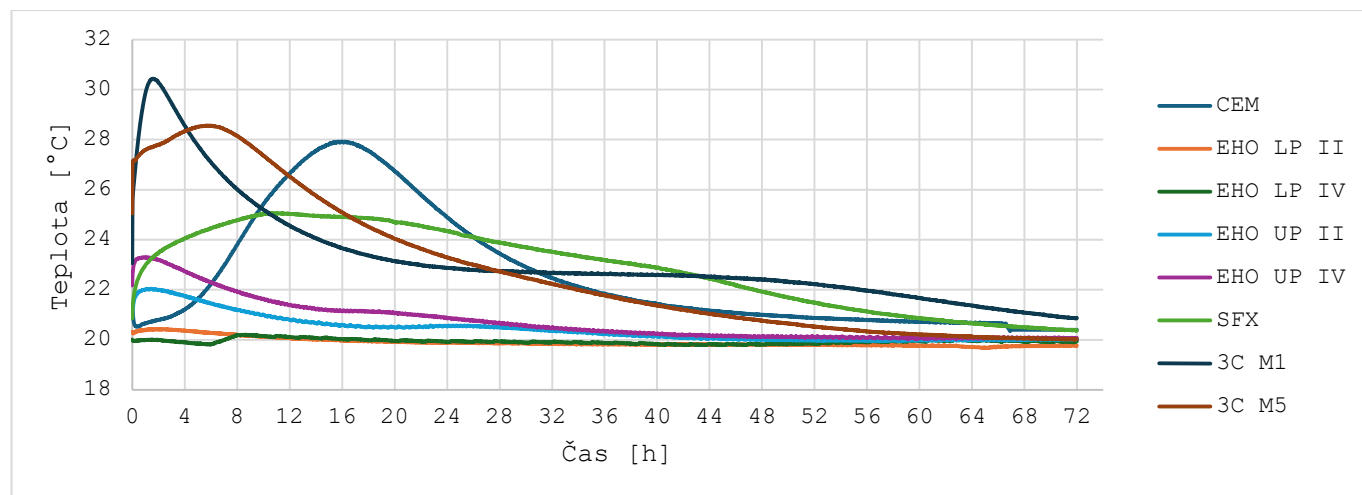
Obrázek 5 znázorňuje záznam teplot naměřených během hydratace malt. Nejvyšších teplot během hydratace dosáhly směsi 3C M1 – 50,6 °C a CEM – 48,0 °C. Následovala malta 3C M5 s hodnotou teploty 47,4 °C a malta SFX s hodnotou teploty 46,1 °C. Malty s popílků z biomasy EHO zaznamenaly malý nárůst teploty ihned po umíchání směsi, poté byly v rámci odchylky konstantní až do konce měření. Maximální dosažené teploty jsou zaznamenány v tabulce 5. Obrázek 5 popisující vývin teplot během měření reflektuje vývin hydratačního tepla z obrázku 4, avšak hodnoty maxim jsou posunuty dále od počátku měření. To nasvědčuje kumulaci a setrvačnosti tepla v měřicí cele.

### **Soustava Dewarových nádob**

Následující obrázek 6 popisuje vývin teplot vlivem hydratace malt v soustavě Dewarových nádob. Nejvyšších teplot během hydratace dosáhly směsi 3C M1 – 30,4 °C a 3C M5 – 28,6 °C. Rychlý nárůst teplot ihned po smíchání malty s vodou nasvědčuje opět rychlé hydrataci volného CaO a tvorbě ettringitu v pojivu<sup>11</sup>. Následovala malta CEM s hodnotou teploty 27,9 °C a malta SFX s hodnotou teploty 25,1 °C. Hydratace malty CEM probíhala v prvních hodinách pozvolně, prudký nárůst teploty mezi 4 až 18 hodinou od zamíchání malty s vodou nasvědčuje tvorbě C-S-H fáze ze slínkových minerálů<sup>15</sup>.

Malty s popílků z biomasy EHO ÚP zaznamenaly nárůst teploty ihned po zamíchání s vodou, malty s popílků EHO LP nezaznamenaly žádný nárůst teploty během měření. Tento systém uspořádání měření byl již využit v práci Betáková a kol.<sup>12</sup> pro stanovení hydratačních tepel kaší různých 3C pojiv a cementu CEM 42,5 R. Jelikož tato práce byla provedena na maltách, lze s touto prací srovnávat pouze okrajově. Nicméně pro kaši CEM v práci Betáková a kol.<sup>12</sup> a pro maltu CEM v této práci byl volen stejný cement. Malta CEM dosáhla maximální teploty po 16 hodinách od začátku měření, zatímco kaše CEM<sup>12</sup> po 11 hodinách měření. Z tohoto výsledku lze předpokládat, že vývin teploty v maltách probíhá pomaleji.

Odlíšné výsledky byly zaznamenány i pro směsi obsahující pojivo 3C. U malt 3C M1 a 3C M5 byl zaznamenán největší vývin teploty na počátku měření, což nekoreluje s vývinem teplot 3C pojiv měřených ve srovnávací práci<sup>12</sup>. To je způsobeno odlišnými vstupy v připravených systémech, kdy Betáková a kol.<sup>12</sup> použili jako zdroj  $\text{Ca}^{2+}$  hydroxid vápenatý, zatímco v této práci je použit oxid vápenatý. Tento výsledek jasně poukazuje na rychlost vývinu tepla rychle hydratujícího volného CaO.



**Obrázek 6: Vývoj teplot během hydratace malt z měření v Dewarových nádobách**

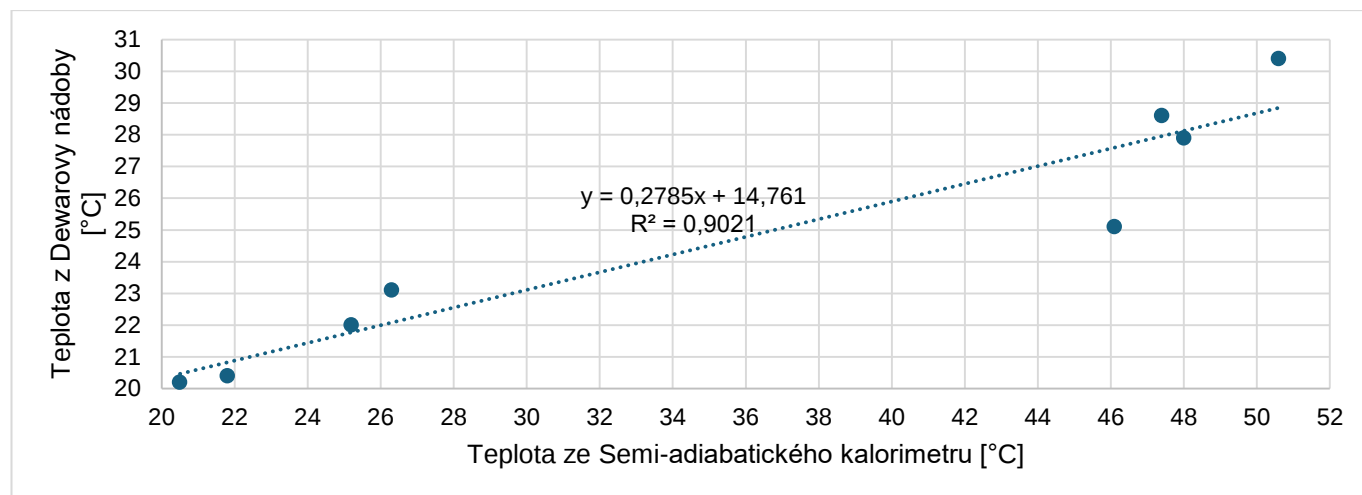
### Srovnání měření ze semi-adiabatického kalorimetru a měření z Dewarových nádob

Podle předpokladu všechny malty měřené v Dewarově nádobě dosáhly nižších maximálních teplot v porovnání s maximálními teplotami ze Semi-adiabatického kalorimetru. Následující tabulka 6 obsahuje hodnoty maximálních dosažených teplot vlivem hydratace malt. Je zajímavé, že u všech pojiv tvořících prokazatelně C-S-H fázi (CEM, SFX, 3C) byl zaznamenán rozdíl v teplotách kolem 20 °C. Popílků z biomasy EHO naproti tomu vykazují jen minimální rozdíl teplot, což souvisí celkovými nízkými hodnotami hydratačních tepel. Bodový graf vyneseny z hodnot maximálních teplot z obou měření potvrzuje pozitivní lineární závislost, viz obrázek 7.

Lze tak konstatovat, že Dewarova nádoba může sloužit jako dostupný a praktický nástroj pro orientační posouzení tepelného vývoje během hydratace pojiv, zejména v případech, kdy není k dispozici standardizované zařízení dle EN 196-9. Ačkoliv její izolační vlastnosti nejsou tak účinné jako u semi-adiabatického kalorimetru, umožňuje sledovat relativní rozdíly mezi jednotlivými typy malt a pojiv. Její využití je vhodné zejména pro srovnávací studie, kde je cílem identifikovat materiály s vyšší nebo nižší hydratační aktivitou, nikoliv přesně kvantifikovat hydratační teplo.

**Tabulka 6. Srovnání maximálních dosažených teplot během hydratace v Semi-adiabatickém kalorimetru a Dewarově nádobě**

| Malta     | Teplota ze Semi-adiabatického kalorimetru | Teplota z Dewarovy nádoby | $\Delta T$ |
|-----------|-------------------------------------------|---------------------------|------------|
|           | Max [°C]                                  | Max [°C]                  | [°C]       |
| CEM       | 48,0                                      | 27,9                      | 20,1       |
| EHO LP II | 21,8                                      | 20,4                      | 1,4        |
| EHO LP IV | 20,5                                      | 20,2                      | 0,3        |
| EHO ÚP II | 25,2                                      | 22,0                      | 3,2        |
| EHO ÚP IV | 26,3                                      | 23,1                      | 3,2        |
| SFX       | 46,1                                      | 25,1                      | 21,0       |
| 3C M1     | 50,6                                      | 30,4                      | 20,2       |
| 3C M5     | 47,4                                      | 28,6                      | 18,8       |



**Obrázek 7: Srovnání mezi naměřenými maximálními teplotami v Dewarově nádobě a Semi-adiabatickém kalorimetru**

## Závěr

Tato práce se věnovala měření hydratačního tepla malt obsahující fluidní popílků ze spoluspalování uhlí s biomasou a malt se sulfáto-vápenatými pojivy (3C M1, 3C M5, SFX) přičemž bylo zjištěno:

- Průběh hydratace sulfáto-vápenatých pojiv byl charakteristický prudkým nárůstem teploty v počáteční fázi měření, což souvisí s přítomností volného CaO a anhydritu.
- Výsledky u popílků z biomasy spalované spolu s uhlím naznačují, že v těchto systémech probíhají hydratační procesy pouze velmi slabě.
- Vliv mletí, resp. vyšší měrný povrch u popílků z biomasy (EHO ÚP IV a EHO LP IV), měl na výsledné hodnoty hydratačního tepla jen malý vliv.
- Maximální dosažené teploty ze semi-adiabatického kalorimetru a Dewarových nádob byly proloženy lineární regresní křivkou s vysokým koeficientem determinace  $R^2$  0,9021. Z tohoto důvodu se Dewarovy nádoby jeví jako vhodná alternativa pro srovnávání reaktivity jednotlivých malt.
- Semi-adiabatický kalorimetr prokázal v porovnání s Dewarovými nádobami vyšší schopnost izolace, navíc sofistikovaný záznam měření poskytuje mnoho důležitých dat o hydrataci malt.

## Poděkování

Tato práce byla financována v rámci projektu TAČR SIGMA TQ03000837 – Zhodnocení využitelnosti popílků ze spoluspalování biomasy pro snížení uhlíkové stopy stavebních materiálů. Dále byl tento výstup spolufinancován v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu VŠCHT Praha – projekty č. A1\_FCHT\_2025\_009 a A2\_FCHT\_2025\_054.

## Literatura

1. Gholampour A, Ozbakkaloglu T. *New Trends in Eco-Efficient and Recycled Concrete. Chapter 3: Recycled Plastic.*; 2018. doi:10.1016/B978-0-08-102480-5.00003-8
2. Rosendahl L. *Biomass Combustion, Technology and Engineering [Online]*. Oxford: Woodhead Publishing; 2013.
3. Loo S, Koppejan J. *The Handbook of Biomass Combustion and Cofiring.*; 2002.
4. Formáček P, Šulc R, Šídlová M. Properties of energy by-products after biomass combustion. *AIP Conf Proc.* 2023;2780(1). doi:10.1063/5.0137062

5. Kuba T, Tschöll A, Partl C, Meyer K, Insam H. Wood ash admixture to organic wastes improves compost and its performance. *Agric Ecosyst Environ.* 2008;127(1):43 – 49. doi:<https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.02.012>
6. ČSN EN 450-1 (722064) *Popílek Do Betonu - Část 1: Definice, Specifikace a Kritéria Shody.*
7. Sokol P, Donát P, Tomešová Z, Formáček P. *Analýza Současného Stavů Druhotných Surovin pro MPO 08/2024.*; 2024.
8. Škvára F, Šulc R, Snop R, Peterová A, Šídlová M. Hydraulic clinkerless binder on the fluid sulfocalcic fly ash basis, *Cement and Concrete Composites*, 2018, 118 – 126, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.020>.
9. Šulc R, Škvára F, Snop R. A method for producing an ash-based hydraulic binder, a hydraulic binder and their use, patent č. 308584, Úřad průmyslového vlastnictví, 2020.
10. Šulc R, Škvára F, Snop R. Hydraulic binder, building material, a method of their production and use of a hydraulic binder, patent no. 308486, Úřad průmyslového vlastnictví, 2020.
11. Škvára F, Šídlová M, Šulc R, Pulcová K. ACTIVATION OF METAKAOLIN BY CaO AND CaSO<sub>4</sub> ANHYDRITE II. *Ceram - Silikaty.* 2023;67(1):1-9. doi:10.13168/cs.2022.0054
12. Betáková K, Šídlová M, Mauermann L, Šulc R. Physico-chemical properties of new clinker-free hydraulic binder from metakaolin, anhydrite II and lime. *Open Ceram.* 2025;21:100739. doi:<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2025.100739>
13. VŠCHT Praha. CZ Patent 308850 Kompozitní hydraulické pojivo, způsob jeho výroby a jeho použití. 2021;(19).
14. Scrivener KL, Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cem Concr Res.* 2011;41(7):651-665. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.026
15. Scrivener K, Ouzia A, Juilland P, Kunhi Mohamed A. Advances in understanding cement hydration mechanisms. *Cem Concr Res.* 2019;124:105823. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>
16. Kasal P, Keppert M., Měření hydratačního tepla cementu. Published online 2022:68-71. [https://www.ebeton.cz/clanky/2022\\_1\\_68\\_mereni-hydratacniho-tepla-cementu/](https://www.ebeton.cz/clanky/2022_1_68_mereni-hydratacniho-tepla-cementu/), accessed 30 August 2025
17. Shearer C, Kurtis K. Use of Biomass and Co-Fired Fly Ash in Concrete. *ACI Mater J.* 2015;112. doi:10.14359/51686827
18. Wu P, Dai K, Shi Y, Rong H, Zhang X. Effect of biomass ash on hydration, properties and microstructure of ultra-high performance concrete. *J Build Eng.* 2025;104:112276. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2025.112276>
19. Maekawa K, Chaube R, Kishi T. *Modelling of Concrete Performance.*; 1999.
20. Pytlík P. *Technologie Betonu.* VUTIUM; 2000. <https://books.google.cz/books?id=5U72AAAACAAJ>
21. Wirquin E, Broda M, Duthoit B. Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means - Influence of a superplasticizer. *Cem Concr Res.* 2002;32(8):1207-1213. doi:10.1016/S0008-8846(02)00770-6
22. ČSN EN 196-1, *Metody Zkoušení Cementu – Část 1: Stanovení Pevnosti.*; 2016.
23. ČSN EN 196-6, *Metody Zkoušení Cementu - Část 6: Stanovení Jemnosti Mletí.*; 2010.
24. ČSN EN 196 – 9 *Metody Zkoušení Cementu – Část 9: Stanovení Hydratačního Tepla – Semiadiabatická Metoda.*; 2010.
25. Škvára F., Šulc R, Snop R, et al. CZECH FLUID SULFOCALCIC ASH AND FLY ASH. *Ceramics-Silikaty.* 2016;60(4):344-352. doi:10.13168/cs.2016.0051
26. Zhang H, Ogura H, Umezū M, Imai T, Ishii M. Hydration reaction characteristics of CaO from various local limestone samples as Chemical heat pump/storage materials. *J Mater Sci.* 2017;52(19):11360-11369. doi:10.1007/s10853-017-1311-3
27. Lin SK. Classical and Statistical Thermodynamics. Ashley H. Carter. *Entropy.* 2002;4(6):165-167. doi:10.3390/e4060165

## Study of methods for measuring the hydration heat of fly ash from biomass co-combustion and alternative sulfocalcic binders

Lukáš MAUERMANN<sup>a</sup>, Klára BETÁKOVÁ<sup>a</sup>, Martina ŠÍDLOVÁ<sup>a</sup>, Jan KONVALINKA<sup>b</sup>, Rostislav ŠULC<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemické technologie, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Czech Republic

<sup>b</sup> České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 166 29, Praha 6, Czech Republic  
e-mail: lukas.mauermann@vscht.cz

### Summary

In this work, the effect of various hydraulic binders and fly ashes from fluidized combustion of a coal and biomass mixture (CC-BMA) in a 4:1 ratio on the development of the hydration heat of mortars during hydration was investigated. Bed and fly ash from the Hodonín power plant (ČEZ EP a.s., CZ) were selected, and their hydration capacity for possible use in construction was assessed. At the same time, the effect of ash grinding on the development of hydration heat was studied. Mortars made of Portland cement, Sorfix binder based on fluidized fly ash, and an alternative clinker-free 3C binder based on calcined clays were also measured. Calorimetric measurements were carried out using a semi-adiabatic calorimeter according to the ČSN EN 196-9 standard. A second comparative method was the measurement of temperature evolution during hydration of mixtures in a system of closed Dewar vessels. It was found that the mortar with cement reached the highest hydration heat after 72 hours. For mortars with the clinker-free 3C binder and Sorfix binder, the main increase in hydration heat was observed at the beginning of the measurements due to the hydration of free lime and anhydrite. Mortars with CC-BMA fly ash recorded a low increase in hydration heat, with the finer ash achieving a higher hydration heat. In mortars with CC-BMA bed ash, no hydration reactions occurred during the measurement.

**Keywords:** calorimetry, hydration heat, Clinker-free binder 3C, Fluid ash CC-BMA, ecology