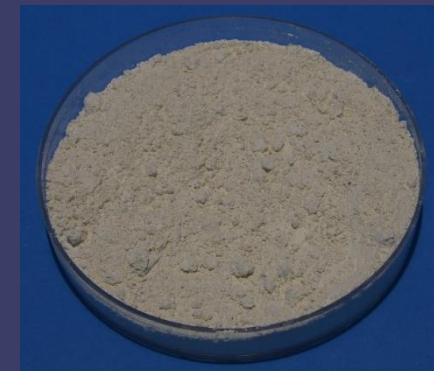




## JAKÝ JE POTENCIÁL MECHANO-CHEMICKÉ AKTIVACE U VYBRANÝCH VEDLEJŠÍCH PRODUKTŮ ČI RECYKLÁTŮ?



Jan Valentin, Pavel Tesárek, Zdeněk Prošek, Jakub Šedina – ČVUT v Praze  
George Karra´a – LAVARIS s.r.o.

Miloš Faltus – Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy



## Úvod

### HISTORIE MLETÍ

- ➔ různé typy mletí se využívaly již ve starověku;
- ➔ nejdříve se využívalo pro výrobu potravin nebo léčiv. Následně se začalo využívat při úpravě nerostných surovin;
- ➔ dnes se bez mletí neobejde prakticky žádné průmyslové odvětví.

### JAKÉ MLETÍ VNÍMÁME DNES?

- ➔ jako proces zjemňování zrnitosti a zvětšování měrného povrchu materiálu, ale také jako proces otevírání zrn;
- ➔ proces získání parametrů materiálu potřebných pro další zpracování;
- ➔ otevření zrn je nezbytné z důvodu zpřístupnění či oddělení jednotlivých složek materiálu;
- ➔ zjemnění zrnitosti a zvětšení povrchu je nezbytné pro dosažení požadovaných chemických nebo fyzikálních vlastností upravovaného materiálu.


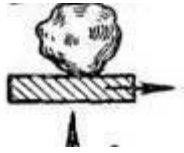



## Co je vysokorychlostní mletí

### Charakteristiky vysokorychlostního mletí:

- ➔ zvýšení podílu jemných a velmi jemných částic (vyšší podíly mikronových a sub-mikronových částic);
- ➔ uvolnění a přenos velkého množství energie mezi částicemi;
- ➔ vytvoření elektricky aktivovaných center s řadou defektů v struktuře materiálu umožňující aktivaci částic;
- ➔ vytvoření velmi členitými povrchy aktivovaných částic a uvolňování radikálů na jejich povrchu.

### Mechanismy mechanické aktivace:

1	2	3
Volný úder	Volný úder + stříh	Stříh
		

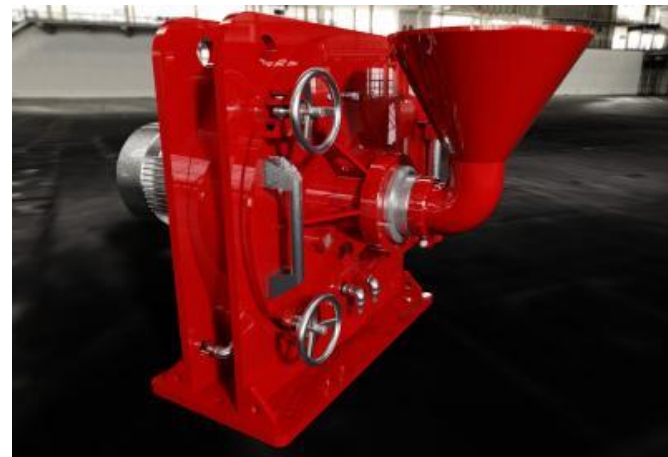


## Co je vysokorychlostní mletí (HSG)

- ➔ jedná se o jednu z oblastí vysokoenergetického mletí (vznik a využití velkého množství energie);
- ➔ jedná se o proces, který vyžaduje značné zrychlení částic určených k jemnému mletí;
- ➔ tradiční zařízení pro jemné mletí (např. kulové mlýny) přitom umožňují pouze úpravu zrnitosti (zvětšení měrného povrchu);
- ➔ rozrušení vnitřní struktury upravovaného materiálu je u těchto zařízení možné jen za předpokladu velmi dlouhé doby mletí, které je ekonomicky neefektivní (zpravidla se musí využít velkoobjemová zařízení);
- ➔ proces HSG umožňuje dosáhnout zjemnění částic za zlomek takového času;
- ➔ využívají se pro to tryskové mlýny, vysokorychlostní odrazové, odstředivé – setrvačné, kotoučové a kolíkové mlýny včetně desintegrátorů.



## Co je vysokorychlostní mletí (HSG)



Moderní desintegrátor



Linka na zpracování  
fluidního  
popílku  
(DASIT)



## Co je mechano-chemická aktivace

- ➔ pojem „mechano-chemická aktivace“ není přesně definován, ale obecně jej lze chápat jako **zvýšení chemické reaktivity** látek způsobené mechanickým zásahem;
- ➔ ve srovnání s klasickým mletím, kdy se zvýšení chemické reaktivity dosahuje zejména zvětšením velikosti měrného povrchu látek, jsou i další mechanismy, které ke zvýšení reaktivity přispívají;
- ➔ základními mechanismy mechano-chemické aktivace jsou zvýšení hodnoty vnitřní energie látky (tedy zvýšení její entalpie) a vytváření tzv. aktivních povrchů na novotvořených zrnech látky (pokud se jedná o látku pevnou);
- ➔ aktivní povrchy se od běžných povrchů, vznikajících při tradičním mletí liší velkou členitostí (tzv. fraktální povrchy) a návazností na poruchy vnitřní stavby, přítomnost volných radikálů a elektricky aktivních center.



## Jaké efekty mechano-chemická aktivace umožňuje

- ➔ vyvolat chemické reakce v pevném stavu materiálu při mletí (např. oxidace či výměnné reakce);
- ➔ iniciovat fázové změny (nejen amorfizaci) v různých látkách;
- ➔ vytvořit mechanické slitiny kovových materiálů v procesu mletí;
- ➔ iniciovat katalytické reakce v organických i anorganických systémech v procesu mletí.

### A navíc u organických materiálů

- ➔ částečná či úplná depolymerizace;
- ➔ oxidace, hydroxylace nebo dehydroxylace, hydrogenace či dehydrogenace (nejčastěji za účasti katalyzátorů);
- ➔ vytváření organokovových komplexů.

**=> Široké uplatnění od potravinářského průmyslu, přes léčiva a metalurgii až po stavebnictví.**

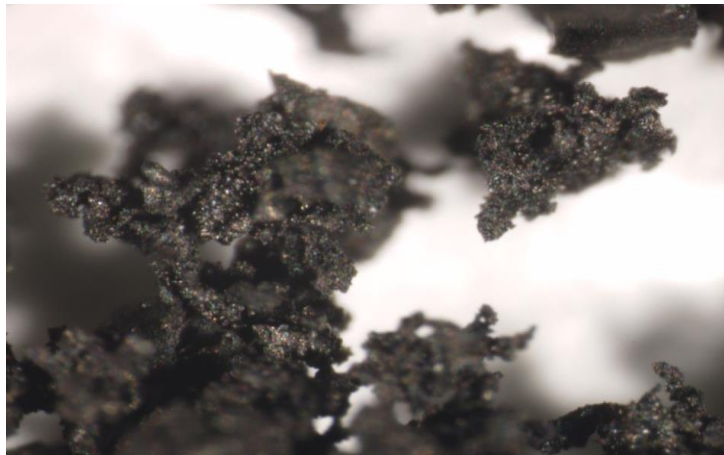


## Využití v rámci experimentů na ČVUT

- ➔ fluidní popílký – testování produktu DASTIT
- ➔ mikromletý beton
- ➔ jemně mleté vápencové odprašky a kaly
- ➔ pryžový granulát s vývojem a uplatněním tzv. ARP (activated rubber powder)



**DASTIT >30% v hydraulicky  
stmelené směsi**



**Aktivovaná mikromletá pryž**



**Malty a štuky s  
minimalizovaným obsahem  
cementu**





## Mechano-chemicky aktivovaný fluidní popílek

- ➔ DASTIT = český patent na výrobu upraveného typu popílku;
- ➔ reaktivní materiál s řízenými vlastnostmi v oblasti minimalizovaného vzniku rozpínavých reakcí;
- ➔ definovat lze jako suché anorganické hydraulické pojivo s vysokou pucolanitou;
- ➔ pojivo, použitelné samostatně nebo spolu s plnivem (např. různými druhy kameniva) pro aplikace v pozemním či dopravním stavitelství (např. zlepšování zemin, výroba vibrolisovaných stavebních prvků, kamenivo stmeleného hydraulickým pojivem, stabilizace kalů apod.);
- ➔ v betonech či hydraulicky stmelených směsích substituce 30-70 % cementu, při stabilizaci kalů využití až 100 %;
- ➔ **parametry:** sypná hmotnost cca. 680 – 860 kg/m<sup>3</sup>, objemová hmotnost cca. 2100 – 2200 kg/m<sup>3</sup>, měrný povrch cca. 800 - 900 m<sup>2</sup>/kg.



## Příklad využití DASTIT v betonu

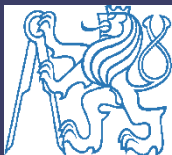
➔ porovnání s běžným typem granulačního popílku

Receptura		PO 03	PO 04	PO 05
CEM I	42,5R Mokrá	175 (50%)	175 (50%)	110 (cca 30%)
Úletový popílek	granulační neaktivovaný	175 (50%)	-----	-----
Hydraulická maltovina	DASTIT AX2T	-----	175 (50%)	240 (cca 70%)
Sednutí (mm)		210	50	45
Obj. hmotnost čerstvého betonu ČB (kg/m <sup>3</sup> )	15 min	2265	2336	2324
Pevnost betonu v tlaku 1den (MPa)		0,50	3,00	1,60
Pevnost betonu v tlaku 2den (MPa)		3,80	11,10	6,90
Pevnost betonu v tlaku 7den (MPa)		11,80	30,10	26,50
Pevnost betonu v tlaku 28den (MPa)		17,70	48,30	49,20
Pevnost betonu v tlaku 60den (MPa)		25,80	52,50	52,70
Průměrná objemová hmotnost betonu 7 den (kg/m <sup>3</sup> )		2260	2330	2320
Průsak tlakovou vodou (mm) - 1. sada vzorků 36 den		70	18	19
Průsak tlakovou vodou (mm) - 2. sada vzorků 36 den		69	23	20

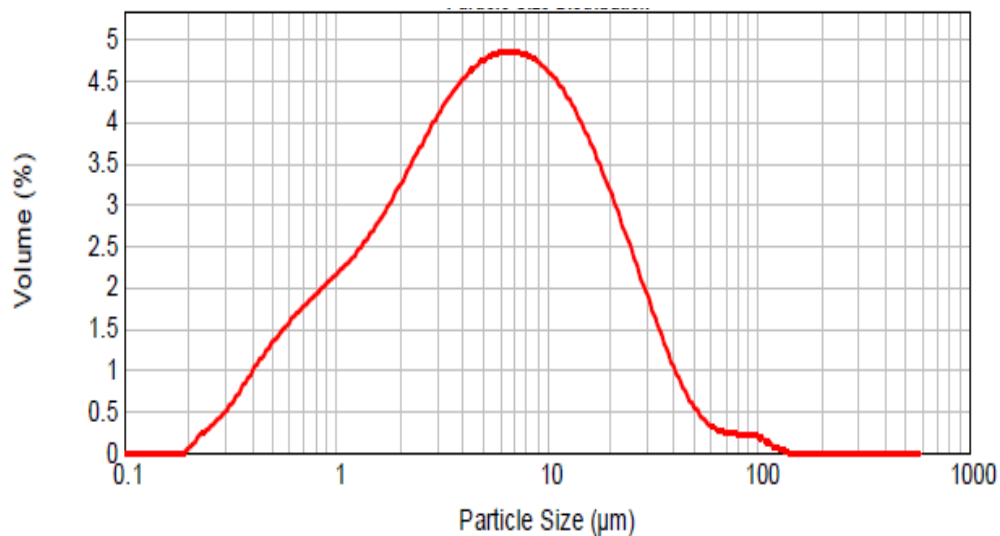


## Mikromletý betonový recyklát

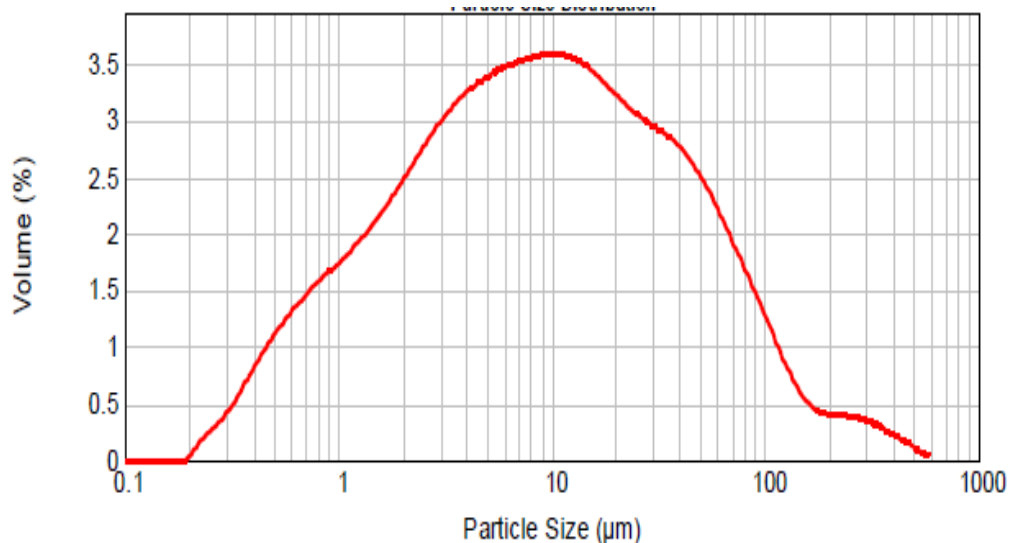
- ➔ využití drobnozrnných / jemnozrnných složek betonového recyklátu (frakce 0-4 mm) → efekt jemných složek zhydratovaného betonu do jisté míry znám;
- ➔ hrubší frakce málo efektivní s ohledem k menšímu podílu cementových složek;
- ➔ testovány recykláty z D1 a D2, ze starých betonových pražců, z hlavní VPD letiště Praha – Ruzyně;
- ➔ vysokorychlostní mletí prováděno v různých režimech (rychlost pohybu rotorů, 1-3 cykly mletí, použité typy mezikruží);
- ➔ následné testování cementových past s obsahem FGRC 22-100 %-hm. a použitím CEM I 42,5;
- ➔ vodní součinitel v rozmezí 0,35 – 0,42;
- ➔ stanovení pevnostní charakteristiky, rozliv, ale i mikroskopické snímky.



## Mikromletý betonový recyklát



**Čára zrnitosti jemně mletého (mechanicky aktivovaného) betonového recyklátu – železniční pražce**



**Čára zrnitosti jemně mletého (mechanicky aktivovaného) betonového recyklátu – letiště Praha - Ruzyně**



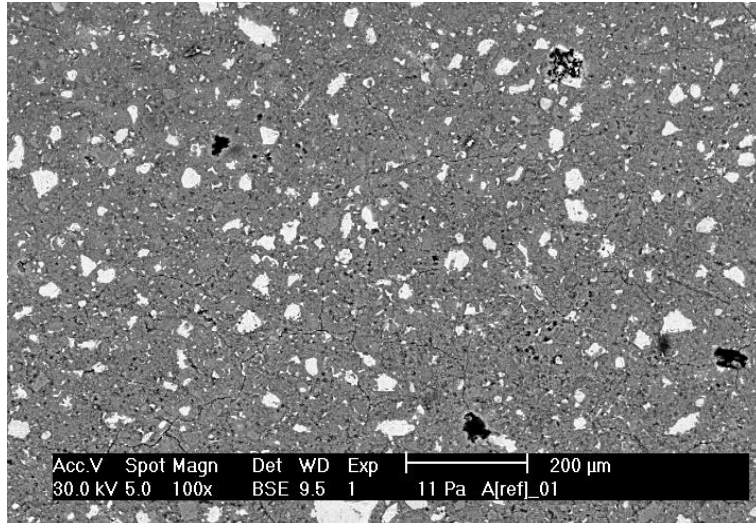
## Mikromletý betonový recyklát

- ➔ starý beton z modernizace D1;
- ➔ 34 % zrn bylo větších než 20  $\mu\text{m}$  a pouze 10 % zrn bylo větších než 45  $\mu\text{m}$ ;
- ➔ měrný povrch FGRC = 412  $\text{m}^2/\text{kg}$ , měrný povrch CEM I 42,5 = 351  $\text{m}^2/\text{kg}$ ;
- ➔ varianta E nicméně vykázala nedostatečnou soudržnost z hlediska provedení pevnostních zkoušek.

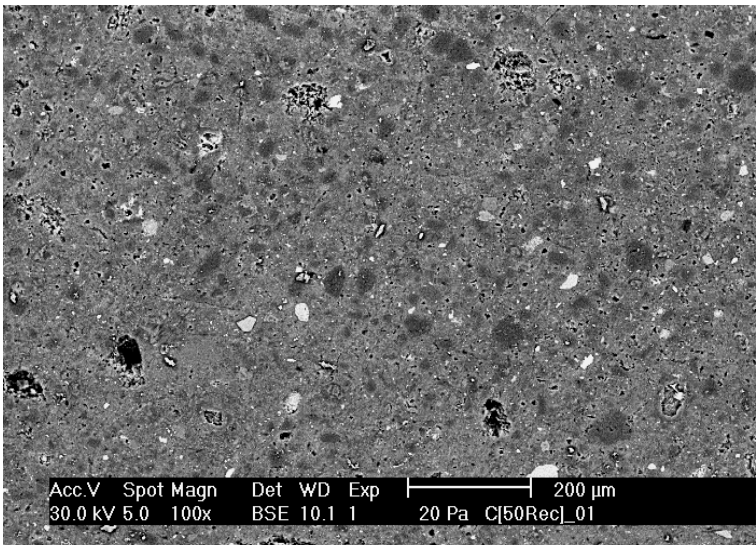
Směs	Cement (CEM I 42,5 R)	FGRC	Voda	Rozliv
	(g)	(g)	(g)	(mm)
A (ref., 0 hm. % FGRC)	1000	-	350	130
B (33 hm. % FGRC)	670	330	383	130
C (50 hm. % FGRC)	500	500	400	130
D (67 hm. % FGRC)	330	670	417	130
E (100 hm. % FGRC)	0	1000	450	130



## Mikromletý betonový recyklát



**Cementová pasta s  
0 %-hm. FGRC**



**Cementová pasta s  
50 %-hm. FGRC**

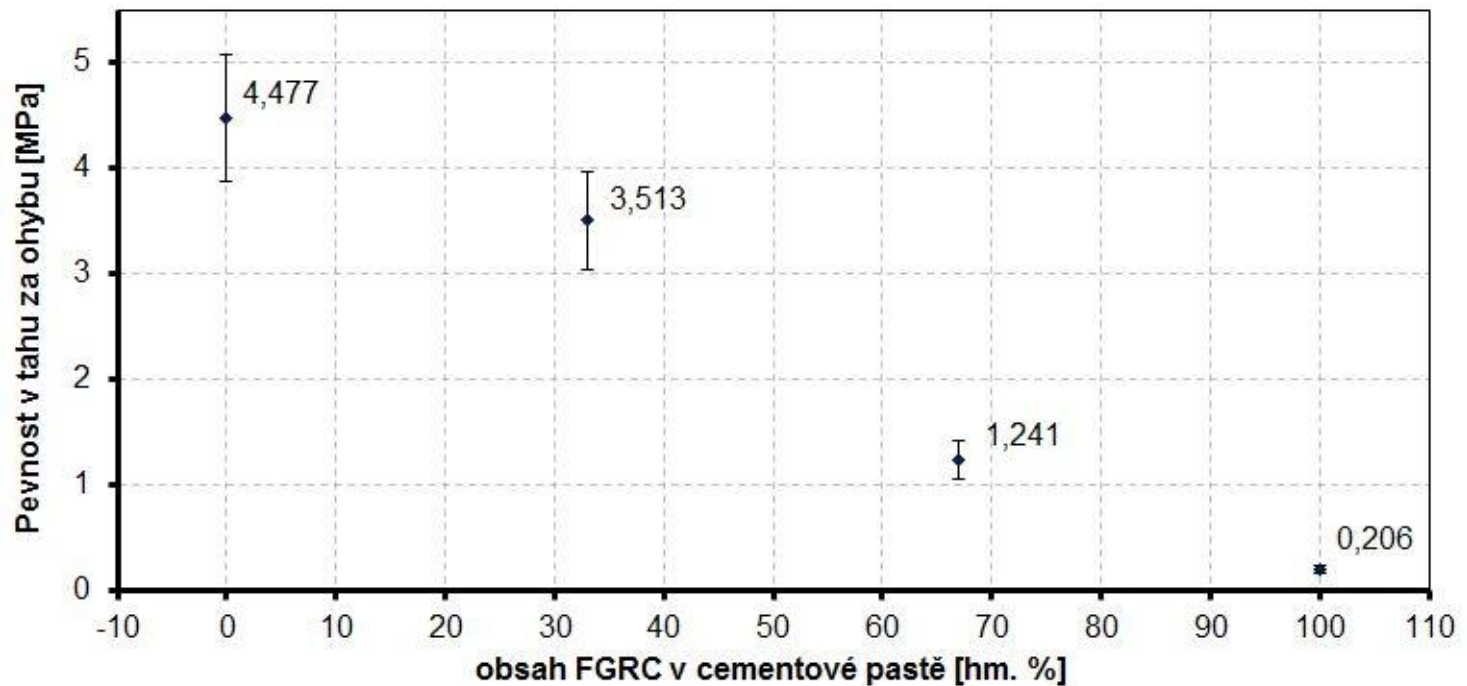
- ➔ mikroskop dobře rozlišil jednotlivé fáze kompozitu;
- ➔ ve vzorcích s 50 % FGRC je při porovnání ref. pastou jasně patrná nová fáze tmavě šedé barvy, která zastupuje kamenivo z recyklovaného betonu;
- ➔ snímky ukazují, že došlo k poklesu nezhydratovaného cementu o téměř 75 %, což podporuje předpoklad o změně procesu hydratace, který byl ověřen i kalorimetrickou zkouškou.



## Mikromletý betonový recyklát

### PEVNOST V TAHU ZA OHYBU

- ➔ při náhradě 33 % cementu došlo k poklesu pevnosti přibližně o 22 % ve srovnání s referenčním vzorkem;
- ➔ při náhradě nad 33 % je pokles již výraznější.

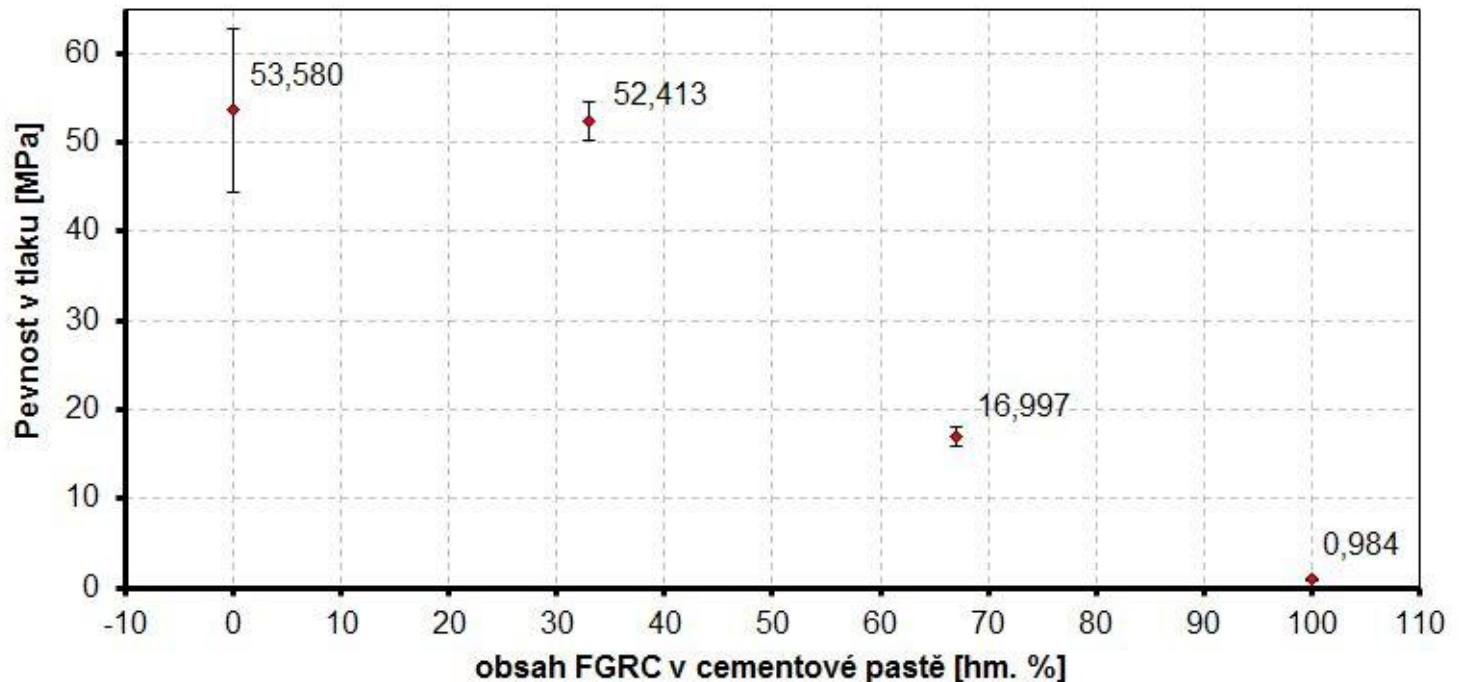




## Mikromletý betonový recyklát

### PEVNOST V TLAKU

- ➔ pouze nepatrný pokles pevnosti v tlaku při 33 % náhradě cementu;
- ➔ s dalším zvyšováním podílu FGRC je již pokles pevnosti výrazný;
- ➔ nepatrný pokles pevnosti v tlaku potvrzuje předpoklad o fungování FGRC jako mikrofilleru a náhrady pojiva.

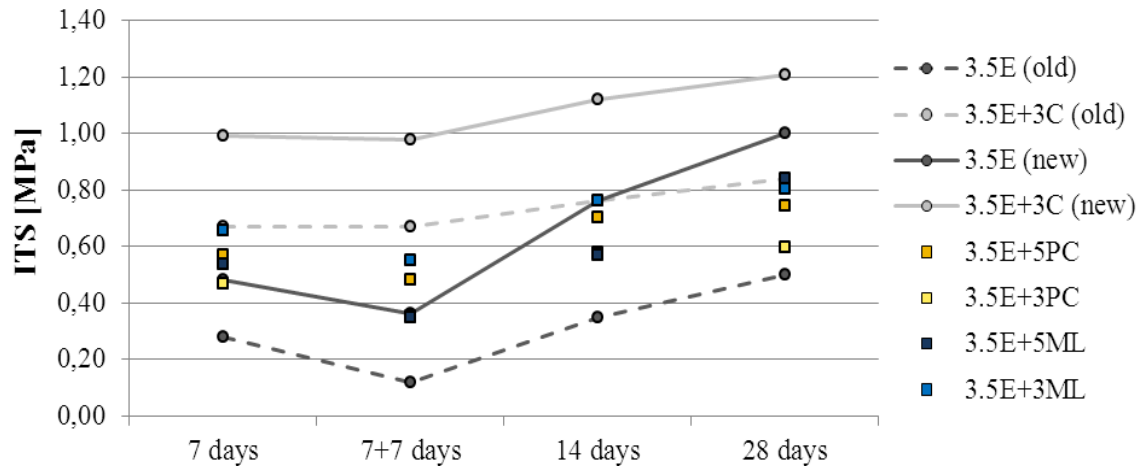




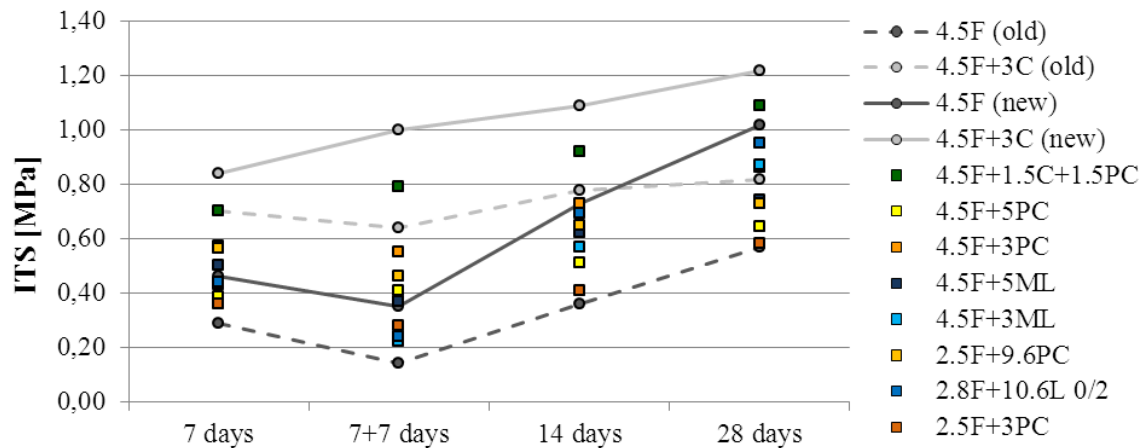


## Mikromletý betonový recyklát

### PŘÍKLAD APLIKACE U RECYKLACE ZA STUDENA



- varianty recyklace za studena s asfaltovou emulzí;
- substituce cementu FGRC (PC) nebo mletým vápencem (ML);.



- varianty recyklace za studena se zpěněným asfaltem;
- substituce cementu FGRC (PC) nebo mletým vápencem (ML).

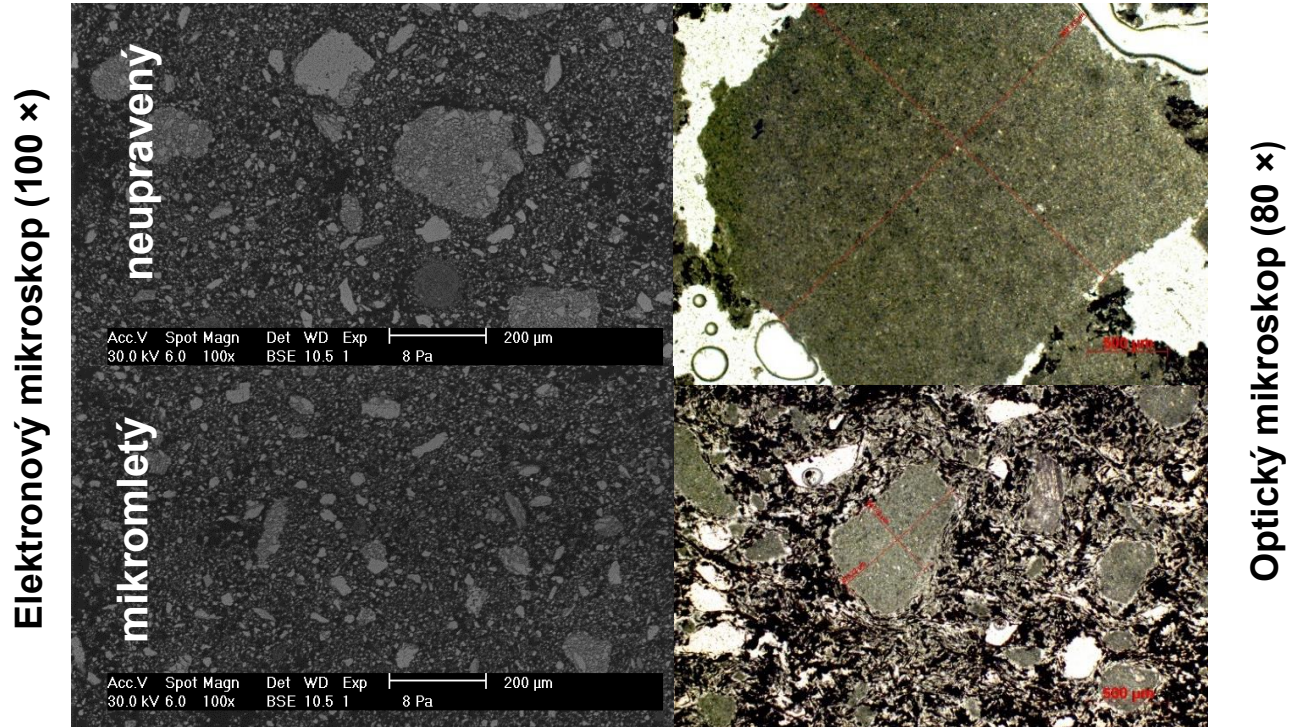


## Vápencové odprašky a kaly

- ➔ „odpady“ zpracování vápence a zejména mramorového vápence, které představují ekologický problém v regionech jako je Egypt, Jordánsko či Palestina;
- ➔ s ohledem k vysokému obsahu  $\text{CaCO}_3$  se neočekávala chemická aktivace a při aplikaci vysokorychlostního mletí šlo především o dostatečné zjemnění;
- ➔ **využití:** od pojiva pro zlepšování zemin, přes minerální přílnavostní přísadu až po plnivo do zdících prvků či malt nebo pro výrobu jemnozrnných štuků. V neposlední řadě je při dosažení stálobarevnosti produkce mikromletého vápence možné takový materiál využít v papírenském průmyslu;
- ➔ testována řada variant past (malt) s 5-30 %-hm. cementu CEM I 42,5;
- ➔ sledovaným parametrem byla pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku.



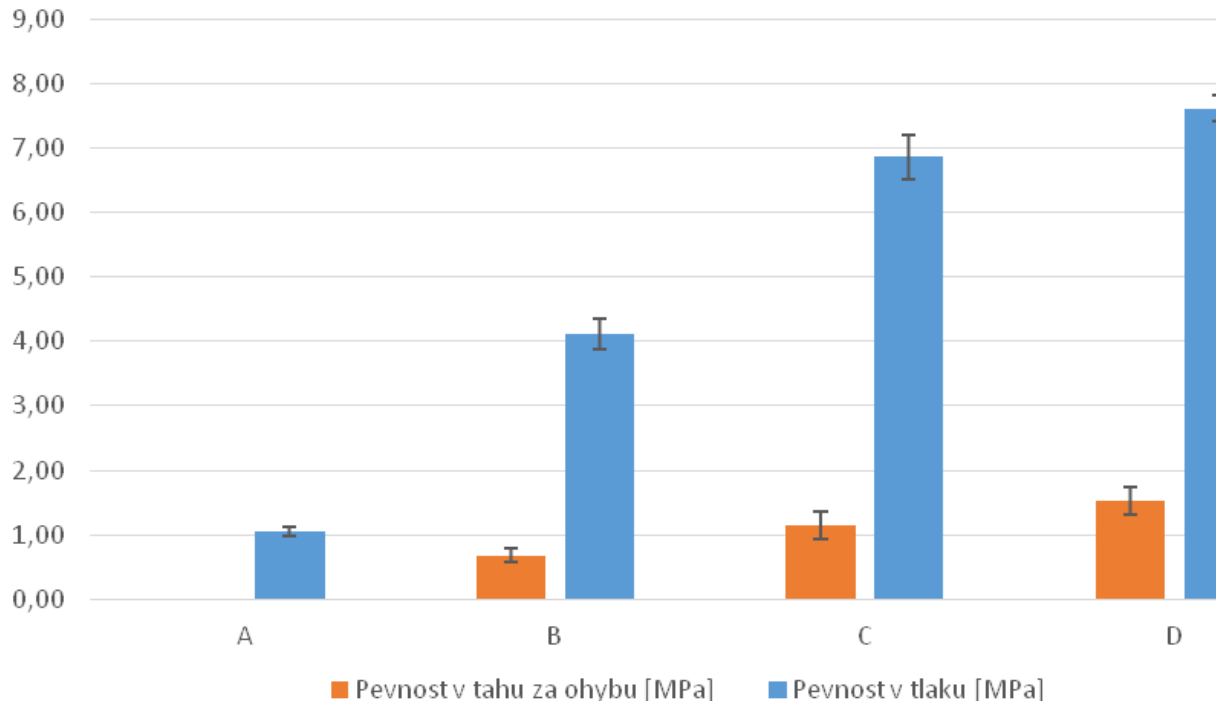
## Vápencové odprašky a kaly



Označení	Cement [hm. %]	Vápencová moučka [hm. %]	Vodní součinitel [-]
A	5	95	0,364
B	10	90	0,340
C	15	85	0,340
D	20	80	0,385



## Vápencové odprašky a kaly



- ➔ U směsi s 5 % (A) cementu nebylo možné změřit pevnost v tahu za ohybu z důvodu nízké pevnosti (nízký obsah cementu nedostatečně obalil zrna vápencové moučky a efekt vlastního stmelení jednoduchého kompozitu byl nedostatečný);
- ➔ Lze tak usuzovat, že minimální efektivní množství cementu ve směsi je 10 % (B).

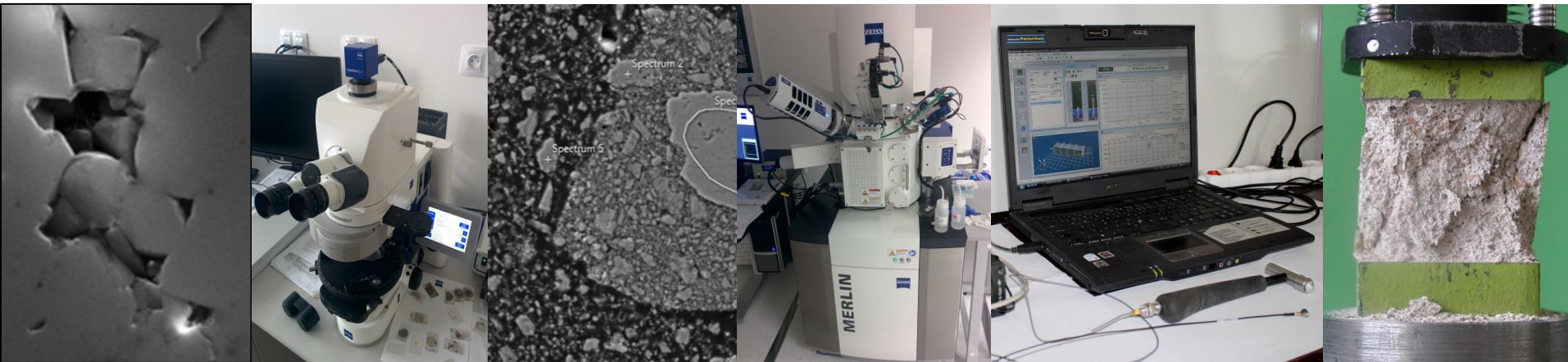


## Závěr

- ➔ prezentována jen malá část experimentálních prací;
- ➔ vysokorychlostním mletím získané materiály byly aplikovány do směsí recyklace za studena, do KSC nebo jako stabilizační složky při zlepšování vlastností zemin. V neposlední řadě též jako filler u asfaltových směsí;
- ➔ vysokorychlostní mletí skýtá potenciál k úpravě některých materiálů a to nejen co do měrného povrchu či velikosti částic při výrobě mikro- nebo dokonce nanoplniv);
- ➔ mikromletý betonový recyklát je co do potenciálu aktivity závislý na vstupním materiálu a tedy množství zhydratovaného cementu;
- ➔ mikromletý vápenec v kombinaci s cementem funguje velmi dobře. Z hlediska dopravního stavitelství vede bezesporu vyšší měrný povrch jemně mletých vápencových odprašků k lepšímu účinku při dosažení požadované přilnavosti mezi kamenivem a asfaltovým pojivem;
- ➔ Podstatné je, že tento typ mletí je energeticky a časově výrazně méně náročný než např. používání kulových mlýnů. V tom je třeba také spatřovat klíčový potenciál.



# Děkuji za pozornost...



CZECH TECHNICAL  
UNIVERSITY IN PRAGUE

Katedra silničních staveb  
Fakulta stavební ČVUT v Praze  
[jan.valentin@fsv.cvut.cz](mailto:jan.valentin@fsv.cvut.cz)  
[www.fsv.cvut.cz](http://www.fsv.cvut.cz)