

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

VLASTNOSTI ZEOLITŮ A JEJICH UPLATNĚNÍ VE STAVEBNÍCH POJIVECH

PROPERTIES OF ZEOLITES AND THEIR USE IN BUILDING BINDERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

JANA ROUSKOVÁ

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

prof. RNDr. PAVLA ROVNANÍKOVÁ, CSc.

SUPERVISOR

BRNO 2014

ABSTRAKT

Zeolity, jako přírodní či syntetické aluminosilikáty, mají široký okruh uplatnění. Jejich aplikace ve stavebnictví směřuje k použití zeolitů jako příměsi typu II. Je však třeba prokázat jejich reaktivitu a vliv na obsah hydroxidu vápenatého v betonu. Cílem práce je stanovení vlivu zeolitu, jako částečné náhrady cementu v různých koncentracích na mechanické vlastnosti jemnozrnného betonu a spotřebu hydroxidu vápenatého.

KLÍČOVÁ SLOVA

zeolit, hlinitokřemičitan, pucolán, pucolánová aktivita, směsný cement, pevnost

ABSTRACT

Zeolites, such as natural or synthetic aluminosilicates, have a wide range of applications. Their application in the construction industry tends to use zeolites as impurity type II. However, it has to prove their reactivity and affect the content of calcium hydroxide in the concrete. The aim is to determine the effect of zeolite as a partial replacement of cement in different concentrations on the mechanical properties of fine-grained concrete and consumption of calcium hydroxide.

KEYWORDS

zeolite, aluminosilicate, pozzolan, pozzolanic activity, blended cement, strength

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

ROUSKOVÁ, Jana. *Vlastnosti zeolitů a jejich uplatnění ve stavebních pojivech*. Brno, 2014. 52s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....

podpis autora

Jana Rousková

Poděkování:

Tímto děkuji prof. RNDr. Pavle Rovnaníkové CSc. za pomoc při vedení bakalářské práce, za čas poskytnutý korekcím této práce a vstřícnost a ochotu, se kterou mi pomohla v průběhu řešení. Mé poděkování patří též Ing. Evě Navrátilové za spolupráci při získávání údajů pro výzkumnou část práce.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. CÍL PRÁCE.....	9
3. ZEOLITY	10
3.1 Charakteristika	10
3.2 Stavba molekul	10
3.3 Typy struktur.....	11
4. VLASTNOSTI ZEOLITŮ	17
4.1 Výměny iontů v zeolitech	17
4.2 Pucolánová aktivita zeolitů a její dopad na jejich využití jako pojiva.....	19
5. UPLATNĚNÍ ZEOLITŮ VE STAVEBNICTVÍ	22
5.1 Aplikace zeolitů ve směsných cementech.....	22
5.2 Použití zeolitů do SCC betonů.....	24
5.3 Pevnostní charakteristiky	27
5.4 Alkalicko-křemičitá reakce.....	30
6. VYUŽITÍ ZEOLITŮ V OSTATNÍCH OBORECH	35
6.1 Změkčování vody	35
6.2 Separace radioizotopů.....	36
6.3 Čištění odpadních vod	37
6.4 Zeolit jako katalyzátor	37
6.5 Příprava sorbentů	38
7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
7.1 Popis experimentální činnosti a použitého zeolitu	39
7.2 Příprava čerstvých malt a zkušebních těles	42
7.3 Pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku	44
7.4 Obsah zbytkového hydroxidu vápenatého	47
8. DISKUSE A ZÁVĚR.....	49
SEZNAM LITERATURY	51

1. ÚVOD

Označení “zeolit” získal tento minerál již v 18. století, kdy tehdejší vědci zkoumali tyto minerály a zjistili, že při rychlém ohřívání tyto kameny začínají “tančit”. Tento jev se dá vysvětlit tak, že při ohřívání voda, obsažená v pórech zeolitů, uniká do prostředí a vznikajícím tlakem způsobuje pohyb hmoty. Slovo zeolit vzniklo složením slov „kameny, které vaří“.

Přírodní zeolity se v dnešní době běžně těží. Světová produkce tohoto přírodního materiálu je v současné době asi 3 miliony tun za rok. Mezi největší producenty zeolitu patří Čína, Japonsko, Korea, Turecko, USA, ale i např. Slovensko. Ve chvíli, kdy se kámen vytěží, je vysušen a namlet. Nespornou výhodou zeolitu je jeho snadná dostupnost a nízká cena. Vlastnosti zeolitických minerálů jsou natolik zajímavé a využitelné, že jsou v dnešní době vyráběny i synteticky. Syntetických druhů zeolitů je více než 150, oproti přírodním, kterých je pouze kolem 50 druhů.

Jejich aplikace je velmi široká, používají se jako iontoměniče při čištění vody, při separaci radioaktivních látek z nukleárních odpadů, v zemědělství, dříve se používaly ke změkčování vod aj. Ve stavebnictví je jejich použití ve smyslu vícesložkových cementů, ale tendence jejich použití směřuje k aplikaci zeolitů jako příměsi typu II. Pro takovou aplikaci je však nejprve nutno prokázat jejich pucolánovou aktivitu, a dále sledovat mechanické, a další fyzikální a chemické vlastnosti. Touto problematikou se zabývala již řada studií, jde však o případové studie, z kterých nelze vyvodit obecné závěry, zejména vzhledem k tomu, že každý autor má k dispozici jiný druh přírodního zeolitu, lišícího se složením a vlastnostmi.

2. CÍL PRÁCE

Cílem této práce je popsat stavbu elementární buňky zeolitických minerálů, jejich základní vlastnosti, a jejich druhovost. Zkráceně popsat použití zeolitu mimo stavebnictví, a uvést aplikace ve stavebnictví, zejména při výrobě stavebních pojiv a popis vlastností určující chování zeolitu ve stavebních kompozitech.

V experimentální části práce je úkolem vyrobit zkušební tělesa s obsahem zeolitu v různých hmotnostních podílech s požadavkem stejné konzistence čerstvé směsi. Na tělesech stanovit mechanické vlastnosti, tj. pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu a objemovou hmotnost ztvrdlých malt. Dále určit pucolánovou aktivitu zeolitu, která je předním měřítkem použitelnosti zeolitu ve stavebnictví. V souvislosti s tím stanovit množství spotřebovaného hydroxidu vápenatého v jednotlivých záměsích ve zvolených časech. Součástí experimentu je charakterizovat použitý zeolit z hlediska jeho granulometrie, chemického a mineralogického složení.

3. ZEOLITY

3.1 Charakteristika

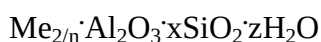
Zeolity jsou krystalické aluminosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, přičemž jejich krystalická struktura je primární a ovlivňuje jejich vlastnosti a chování.

Zeolitické minerály byly široce používány v konstrukcích již od starověku. Dnes existuje více než 50 přírodních a 150 syntetických zeolitů a jsou používány v různých průmyslových odvětvích. V odvětví výroby cementu je přírodní zeolit oblíbený přírodní pucolán v několika regionech světa. V Číně je zeolit široce používán jako materiál k výrobě směsných cementů. Uvádí se, že celkové množství zeolitu spotřebované pro tento účel je v Číně přibližně 2,6 miliónu tun za rok.

3.2 Stavba molekul

Trojrozměrná struktura zeolitů je uspořádána tak, že obsahuje otevřené prostory ve formě kanálů nebo dutin, jejichž velikost je přibližně 3 - 4 Å ($1\text{m} = 1 \times 10^{10}$ Å). Tyto prostory jsou obvykle vyplněny vodou nebo kationy, které nejsou přímo vázány do struktury a jsou nahraditelné. Kanálky a dutiny jsou dostatečně velké, takže umožňují průchod příbuzných látek i bez porušení struktury. V hydratovaných fázích za poměrně vysokých teplot (teploty pod 400 °C) dochází k dehydrataci, tedy uvolňování vody, přičemž je tato reakce většinou vratná. Zeolity jsou známy svou schopností uvolnit a opět navázat vodu v množství více než 30 % jejich hmotnosti. Ve vrcholech tetraedrů, které nejsou sdíleny s jinými tetraedry, mohou být obsaženy ionty OH^- , F^- [1].

Obecný vzorec, který vystihuje složení zeolitů je



Me – mimoskeletální kovový kation (Na, K, Ca, Mg, aj.)

n – náboj kationtu (jednomocný / vícemocný)

x – molární poměr $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$

z – počet molů vody.

Stavební elementy prostorové krystalové mřížky jsou mnohostěny, složené z křemičitanových SiO_4 a hlinitanových AlO_4 tetraedrů, které jsou mezi sebou spojeny sdílenými kyslíkovými atomy. Dle počtu spojených mnohostěnů se rozlišují různé druhy zeolitů. Z osmi tetraedrů vzniká krychle, dvanáct tetraedrů tvoří šesterečnou pyramidu a čtyřicet kuboktaedrů.

Existence hlinitanových čtyřstěnů ve struktuře umožňuje vznik iontové výměnných center, která jsou vyvolána zápornými náboji těchto tetraedrů. Takto vzniklý záporný náboj je vyrovnáván kladnými náboji kationtů kovů. Díky těmto čtyřstěnům je molární poměr $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ větší nebo roven 2, protože hlinitanové tetraedry se nemohou spojit přímo, nýbrž skrze křemičitanové tetraedry [2].

3.3 Typy struktur

V rámci výzkumů, byla podrobně popsána krystalická struktura 35 různých zeolitů, i když faktem zůstává, že je známo více než 100 typů syntetických zeolitů. Zeolity jsou rozděleny do skupin podle společných vlastností aluminosilikátových struktur.

Vlastnosti, které jsou strukturně příbuzné, zahrnují:

- Vysoký stupeň hydratace a chování "zeolitické" vody.
- Nízká hustota a velký objem pórů při dehydrataci.
- Stabilita krystalové struktury mnoha zeolitů při dehydrataci.
- Průběh kationové výměny.
- Jednotné molekulární velikosti kanálků v dehydratovaných krystalech.
- Různé fyzikální vlastnosti, jako je např. elektrická vodivost.
- Adsorpce plynů a par.
- Katalytické vlastnosti [3].

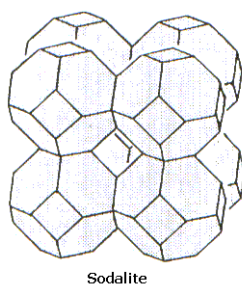
a) zeolity typu sodalitu

Tab. 1 Základní parametry skupiny zeolitů typu sodalitu [3]

Typický oxidový vzorec:	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Hustota:	$2,03 \text{ g/cm}^3$
Objem elementární jednotky:	$702 \text{ \AA}^3$

Základním elementem jsou sodalitové jednotky, kdy jedna jednotka odpovídá čtyřiaadvaceti vzájemně propojeným mnohostěnům a jednotlivé jednotky, resp. kubooktaedry jsou mezi sebou spojeny čtvercovými plochami. Každý kubooktaedr obsahuje šest čtvercových čelních a osm hexagonálních ploch.

Z hlediska adsorpce je nevýznamný, adsorbuje totiž jen velmi malé částice [2].



Obr. 1 Stavební jednotka sodalitu [4]

b) zeolity typu A

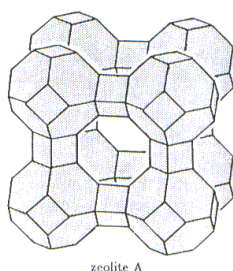
Tab. 2 Základní parametry skupiny zeolitu typu A [3]

Typický oxidový vzorec:	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$
Hustota:	$1,99 \text{ g/cm}^3$
Objem elementární jednotky:	$1870 \text{ \AA}^3$

Strukturně velmi podobné zeolitu typu sodalitu, ale syntetického původu. Vykazují existenci dvou druhů dutin. α -dutiny, které jsou tvořené z osmičlenných kyslíkových prstenců a jejich vnitřní průměr je $11,4 \text{ \AA}$. Prostor uvnitř těchto dutin je přístupný šesti okny téměř kulatého tvaru o průměru $4 \text{ \AA}$. Vedle nich se zde vyskytují β -dutiny o vnitřním průměru $6,6 \text{ \AA}$, přístupné okny o průměru $2,2 \text{ \AA}$, tvořené čtyřčlennými kyslíkovými

prstenci. Rozměry jednotlivých dutin jsou důležité, protože z nich lze vypočítat objem volných prostorů pro možnou adsorpci. Uvedené průměry oken však odpovídají pouze pro obsazenost sodíkem, při možné výměně za kationty draslíku nabývají průměry oken jiných hodnot, a to zhruba 3 Å pro uvedený draslík. Pro porovnání při výměně za vápenatý ion jsou průměry oken 5 Å.

Podobně jako je tomu u skupiny sodalitu, je zde význam adsorpce malý, jelikož jsou průměry oken malé oproti velkým dutinám [2].



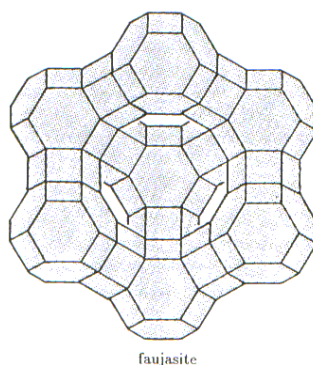
Obr. 2 Stavební jednotka zeolitu typu A [4]

c) zeolity typu faujasitu

Tab. 3 Základní parametry skupiny zeolitu typu faujasitu [3]

Typický oxidový vzorec:	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hustota:	1,91 g/cm ³
Objem elementární jednotky:	15 Å ³

Zde se jednotlivé kubooktaedry spojují skrze hexagonální stěny prostřednictvím šesti kyslíkových můstků, což má za následek vznik superdutin o průměru 12 Å a objemu až 1000 Å³. Do každé superdutiny vedou čtyři tetragonálně rozmístěná okna o průměru 7,5 Å. Základním elementem je dvacetišestistěnný mnohostěn, jehož hlavní charakteristikou jsou dvanáctistranné roviny. Tyto jednotky se vzájemně spojují skrze dvanáctistranné roviny. Jejich uplatnění je široké díky velikosti dvanáctičlenných oken, umožňujících průchod aromatických sloučenin a rozvětvených uhlovodíků do superdutiny. Prostor je schopen pojmout (při teplotě 25 °C) 28 molekul vody, nebo 5,4 molekuly benzenu. Používají se v katalytických a adsorpčních procesech. Adsorpční aktivita se zvyšuje s rostoucí schopností výměny sodíkových iontů za jednomocné či vícemocné kationty a jejich lokalizaci a rozměrech.



Obr. 3 Stavební jednotka zeolitu typu faujasitu [4]

Pickert a Rabo objasnili tři různé lokace kationtů, které označili SI, SII, SIII. Poloha SI je nejvíce příbuzná s vícemocnými kationty, a právě zde probíhá výměna nejdříve. Je umístěna uvnitř hexagonálních pyramid, které spojují dva kubooktaedry, přičemž je pyramida obklopena dvěma prstenci z šesti atomů kyslíku. Kationty tedy zůstávají uvnitř kanálku díky šestinásobné koordinaci ke kyslíku. V podstatě jsou nepřístupné pro molekuly absorbátu. Poloha SII je přímo na hexagonálních rovinách superdutin. Kationty tedy mají trojnásobnou koordinaci ke kyslíku. Poloha SIII je lokalizována na tetragonálních rovinách a tato místa mohou zaujímat pouze jednomocné kationty.

Oproti výše uvedeným typům je zeolit tohoto typu chemicky odolnější a stálejší při vyšších teplotách.

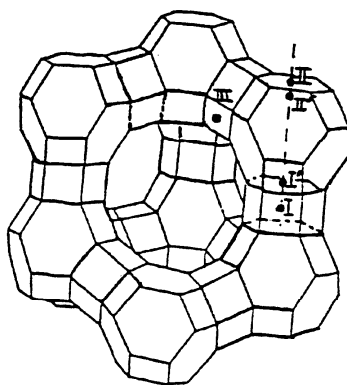


Figure 1. Unit cell of faujasite-type (X and Y) zeolites including cation sites.

Obr. 4 Lokace kationtů v polohách SI, SII a SIII [5]

d) zeolity typu mordenitu

Tab. 4 Základní parametry skupiny zeolitu typu mordenitu [3]

Typický oxidový vzorec:	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hustota:	$2,13 \text{ g/cm}^3$
Objem elementární jednotky:	2794 Å^3

Oproti ostatním typům struktur, které byly charakteristické svou kulatostí pórů, je tato skupina strukturně odlišná. Primárním znakem je jejich kanálkový systém pórů. Konkrétně mordenit sestává ze čtyřčlenných a pětičlenných řetězců, které se spojují ve velké eliptické kanálky uspořádané k sobě rovnoběžně. Skrze tyto kanálky o vnitřním průměru $5,81 \times 6,95 \text{ Å}$ se uskutečňuje sorpce a veškerý transport. Pro mordenit je velmi příznivý poměr $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=5$), z čehož lze vyvodit, že tato skupina zeolitu je velice stálá a odolná vůči vysokým teplotám a působením kyselin.

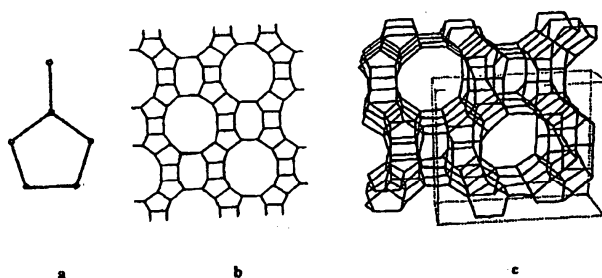


Figure 4. (a) 5-1 secondary unit of the mordenite structure. (b) Projection of the cross-section of the crystal grid of mordenite along the axis of main channels. (c) The schematic presentation of the crystal grid of mordenite.

Obr. 5 Stavební jednotka a uspořádání zeolitu skupiny mordenitu [6]

e) zeolity typu chabazitu

Tab. 5 Základní parametry skupiny zeolitu typu chabazitu [3]

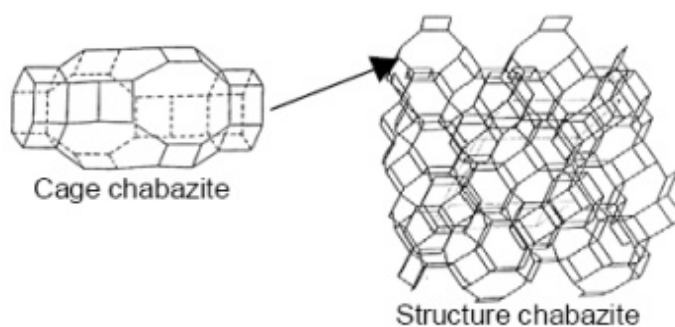
Typický oxidový vzorec:	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$
Hustota:	$2,10 \text{ g/cm}^3$
Objem elementární jednotky:	822 Å^3

Základní charakteristikou této skupiny jsou vrstevnatě seskupené šestičlenné aluminosilikátové prstence, kdy se každý z nich skládá z šesti čtyřstěnů a je vždy spojen se sousední vrstvou skrze můstek Si (Al)–O–Si. Seskupování těchto prstenců se může uskutečňovat v různém pořadí a díky tomu vznikají různé typy zeolitů. Stýkání se může dít jak u jednoduchých prstenců (označujeme A, B, C), tak i dvojitých prstenců (označujeme AA, BB, CC). Vrstva A označuje vrstvu šestičlenných prstenců, vrstva B zahrnuje hexagonální sloupky a vrstva C je vrstva A otočená o 60°.

Tab. 6 Seskupování aluminosilikátových prstenců [2]

kankrinit	AB
gmelinit	AABB
chabazit	AABBCC
erionit	AABAAC
lewinit	AABCCABBC

Strukturně podobnými minerály jsou erionit, který se liší velikostí deformovaných prstenců, a dále jsou to gmelinit, lewinit a v neposlední řadě i offretit, který se od erionitu liší uspořádáním hexagonálních rovin. Ze syntetických zeolitů jsou to dále zeolity typu T a L [2].



Obr. 6 Stavební jednotka a uspořádání zeolitu skupiny chabazitu [7]

4. VLASTNOSTI ZEOLITŮ

4.1 Výměny iontů v zeolitech

Tato problematika je velice důležitá z hlediska aplikací zeolitů, jako jsou příprava sorbentů a katalyzátorů a jejich chování v cementovém tmelu. Hlavním cílem je získat měřítko přednosti, kterou dává právě zeolit jednomu druhu iontů před jinými. Takovým měřítkem je obvykle konstrukce izotermy. Izotermu je možné vytvořit tak, že se vynáší rovnovážné složení obou fází, které jsou ve vzájemném těsném kontaktu, jako funkce různých relativních koncentrací kationtu, který je vyměňován. V podstatě je vyneseno ekvivalentní zlomek $E_{(s)}$ vstupujícího kationtu ve fázi roztoku oproti ekvivalentnímu zlomku E toho samého kationtu přítomného v zeolitu při dosažení rovnováhy. Ekvivalentní zlomek je ta část výměnné kapacity fáze, která je neutralizována daným kationtem A .

$$E_{A(s)} = z_A \cdot n_{A(s)} / (\sum z_i \cdot n_{i(s)}) \quad (1)$$

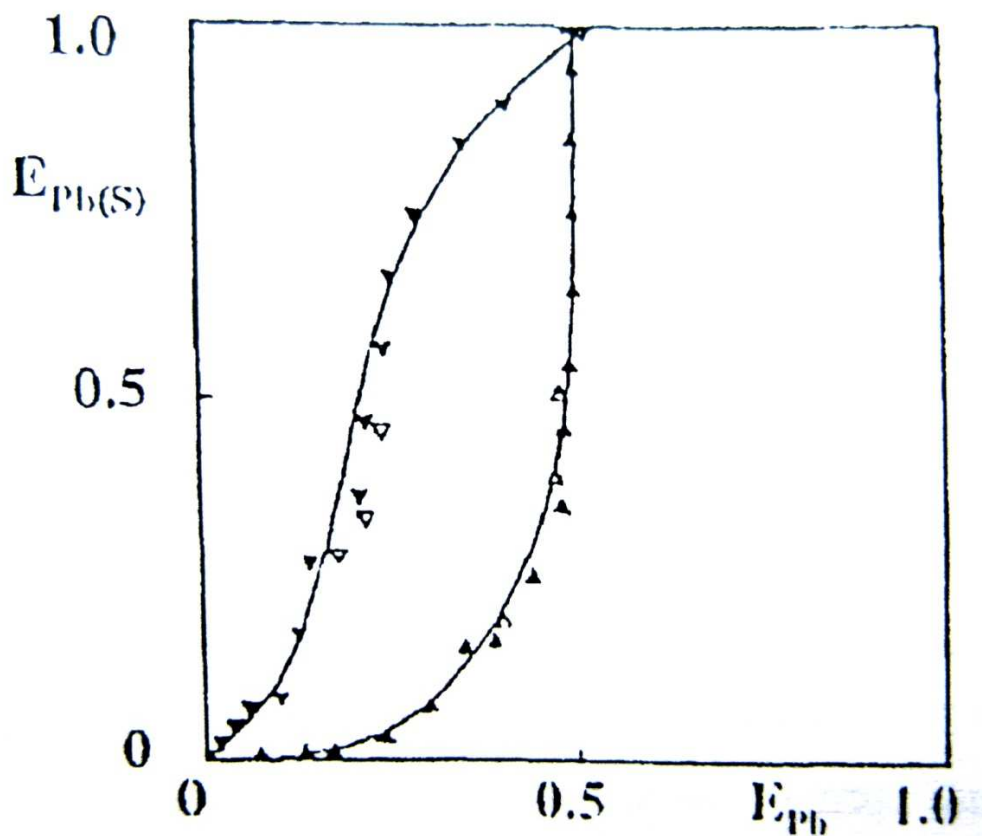
$$E_A = z_A \cdot n_A / (\sum z_i \cdot n_i) \quad (2)$$

$z_A; z_i$ – mocenství vyměňovaných kationtů A a i

$n_A; n_i$ – moly na jednotku objemu A a i v každé fázi

s – index označující fázi roztoku

Obecně lze rozdělit izotermy do čtyř skupin. První skupina vystihuje relativně jednoduché systémy, u nichž je měnič buď zcela selektivní pro vstupující kation, nebo zcela neselektivní. Druhá skupina izoterm je charakteristická díky esovité křivce, kde je selektivita funkce ekvivalentního zlomku. Ve třetí skupině existuje tzv. plato, ve kterém je možné pozorovat nereverzibilní izotermu („hysterezní smyčku“). Poslední, a tedy čtvrtou skupinou je izoterma právě zeolitů, zobrazená na obr. 7, kde je pozorovatelná jasná mez výměny, která je nižší než teoretická výměnná kapacita materiálu.



Obr. 7 Izoterma typu IV [2]

Pozn. Výměna $2 \text{Na}^+ / \text{Pb}^{2+}$ ($\blacktriangle$) a $2 \text{NH}_4^+ / \text{Pb}^{2+}$ ($\blacktriangledown$) v mordenitu. Reverzibilita je znázorněna souhlasem dopředných (plných) a zpětných (nevyplněných) datových bodů.

Pro pochopení problematiky je důležité nadefinovat pojem „přednost“, kterou ion obsažený v zeolitu dává jiným iontům z okolí. Přednost je rovnovážná vlastnost, jejíž hodnota závisí na mnoha různých podmínkách systému, čili závisí na teplotě, tlaku, celkové iontové síle roztoku, jeho pH, složení roztoku i složení zeolitu, vlastnostech rozpouštědla a dalších. Pro stanovení hodnoty přednosti je tedy potřeba specifikovat komplexní soubor podmínek, za kterých proces probíhá, a dále veškeré experimenty striktně hlídat, zda probíhají za těchto podmínek. Teprve v tuto chvíli lze přednost vyjádřit pomocí koeficientu selektivity, který je odvozen z rovnice reakce výměny iontů.



s – fáze roztoku

L – část mřížky zeolitu, která má záporný náboj.

Přednost lze vyjádřit i separačním faktorem, který je matematicky vyjádřen jako podíl dvou poměrů, kde každý poměr vyjadřuje relativní množství daného iontu nacházejícího se v rovnováze v obou fázích.

$$\alpha = (E_A/E_{A(S)}) / (E_B/E_{B(S)}) \quad (4)$$

Tento vztah může být aplikován jen tehdy, je-li $z_A = z_B = 1$. Separační faktor se tedy mění v závislosti na složení fáze měniče.

V neposlední řadě je velice důležitým faktorem pro sledování iontové výměny u zeolitů termodynamická rovnovážná konstanta, kterou lze definovat z výše uvedené rovnice výměny.

$$Ka = (a_{B(S)}^{Z_A} a_A^{Z_B}) / (a_{A(S)}^{Z_B} a_B^{Z_A}) \quad (5)$$

a ; $a(s)$ – aktivity kationtu v roztoku, popř. v krystalické fázi.

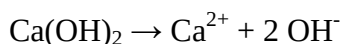
K tomu, abychom mohli předpovídat iontovou výměnu u zeolitů, je třeba znát min. tyto tři parametry: (1) vhodný termodynamický popis systému, (2) přesná experimentální data minimálně pro jeden soubor podmínek, (3) přesný termodynamický popis vnějších iontů za podmínek, pro které chceme chování předpovídat.

Je opravdu obtížné stanovit chování zeolitů pro tak široké spektrum podmínek (široký rozsah teplot, koncentrací aj. vlastností), ale v případě aplikace zeolitů se záměrem využít tuto jejich schopnost, čili výměnu iontů, je zde tato předpověď zcela klíčová [2].

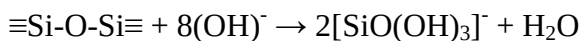
4.2 Pucolánová aktivita zeolitů a její dopad na jejich využití jako pojiva

Pucolánová aktivita je schopnost pucolánových materiálů reagovat ve vodním prostředí za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku vázaných hydratačních produktů. Měřítkem reakce je právě množství hydroxidu vápenatého, se kterým pucolány reagují, a též reakční kinetika reakce.

Hydroxid vápenatý je zásaditá látka, silný elektrolyt, který ve vodě zcela disociuje na ionty:



Právě při teplotě 25 °C má nasycený roztok hodnotu pH=12,45, což ukazuje na vysokou koncentraci hydroxidových iontů, které způsobují štěpení vazeb křemičitanů, hlinitokřemičitanů za vzniku iontů:



Takto vzniklé křemičitanové a hlinitanové ionty reagují s Ca^{2+} a vznikají tak hydratované křemičitany vápenaté (CSH) a hydratované hlinitany vápenaté (CAH), pro které je však nutná vyšší koncentrace Ca^{2+} , protože se oproti křemičitanovým iontům rozpouští pomaleji.

Jako pucolány lze označit ty materiály, které jsou křemičité nebo hlinitokřemičité povahy, samy o sobě nevykazují žádnou vazebnou schopnost, ale za běžných teplot reagují ve vodním prostředí s hydroxidem vápenatým za vzniku sloučenin, které tuhnou, tvrdnou a jsou stabilní na vzduchu i pod vodou. Důležitou vlastností je, že obsahují především oxid křemičitý v amorfni fázi, který reaguje s výše uvedeným hydroxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, tzv. CSH gelů. Vzniklé CSH a CAH sloučeniny jsou odolné vůči vodě, kyselému prostředí do pH > 4, zlepšují mechanické vlastnosti, zvyšují odolnost vůči korozi a celkově zvyšují trvanlivost malt a betonů [8].

Jedním z nejslibnějších typů přírodních pucolánů je skupina přírodních zeolitů, proto jsou v zahraničí široce používány jako příměs do cementu, ve kterém je jeden z hlavních hydratačních produktů $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jejich široké využití je možné osvětlit i skrze jejich příznivý vliv na vlastnosti betonu stejně jako ekonomické a ekologické výhody jejich použití.

Doposud bylo studováno několik druhů přírodních a umělých pucolánů. K cementu se běžně přidávají vedlejší průmyslové produkty, jako jsou vysokopecní struska, popílky a křemičité úlety. Jejich vlastnosti byly zkoumány ve velké míře a jejich použití je obecně přijímáno. V případě přírodních pucolánů se většina studií vztahuje k reaktivitě metakaolinu nebo jiným druhům tepelně aktivovaných jílových minerálů. Teprve nedávno se zvýšil zájem o tufy nebo zeolity. Vzhledem k tomu, že většina studií se skládá ze samostatných případových studií jednotlivých a specifických ložisek nebo minerálů, je obtížné vyvodit obecné závěry o reaktivitě potenciálního pucolánu. V případě jílových minerálů bylo provedeno velice málo systematických studií s cílem předpovědět vliv

mineralogie a teploty tepelného zpracování na pucolánovou aktivitu. Pro minerály zeolitu jsou tyto systematické studie ještě vzácnější [9].

Pro stanovení pucolánové aktivity se používá několik metod. Přímé metody jsou postavené na měření přítomného Ca(OH)_2 a jeho následného poklesu v průběhu pucolánové reakce. K měření množství se používá nejčastěji sacharátová metoda, ale může být použita i termická analýza. Oproti tomu nepřímé metody jsou založené na sledování fyzikálních vlastností, což je například pevnost, tepelná vodivost a další. Mezi konkrétní zkoušení se řadí Frattini test a Chapelle test [10]. Test Frattini, který je použit v ČSN EN 196-5, je standardní zkušební metoda pro stanovení pucolanity, posuzuje reakci cementu s pucolánem v suspenzi. Stanovuje obsah hydroxidu vápenatého ve vodné suspenzi a v nasyceném roztoku o stejném pH [11]. Chapelle test sleduje přímo reakci vlastního pucolánu s přesně určeným množstvím hydroxidu vápenatého po dobu 16 hodin za zvýšené teploty. Výsledkem je množství zreagovaného Ca(OH)_2 v gramech na 1 g pucolánového materiálu [10].

5. UPLATNĚNÍ ZEOLITŮ VE STAVEBNICTVÍ

5.1 Aplikace zeolitů ve směsných cementech

Křemičitanový cement, dnes označovaný jako portlandský cement, je práškové anorganické pojivo, jehož charakteristickou vlastností je vysoká hydraulická. Po zamíchání s vodou vytváří plastickou kaši, která tuhne, tvrdne, nabývá vaznosti jak na vzduchu, tak i ve vodním prostředí. Jeho výroba tkví ve vysokoteplotním výpalu vápenců s obsahem jílových minerálů, často vápencových slínů. Jedná se o vápenec obohacený minerální surovinou poskytující hydraulické oxidy, které jsou základními stavebními kameny cementového slínku. Slínek lze popsat okolo dvaceti slínkovými minerály, za důležité jsou však považovány pouze čtyři. Jedná se o trikalciumpsilikát (C_3S), β -dikalciumpsilikát ($\beta - C_2S$), trikalciumpaluminát (C_3A) a tetrakalciumaluminátferit (C_4AF). Tyto čtyři slínkové minerály tvoří asi 90 % celkového obsahu slínku. Každý z těchto minerálů uděluje cementu charakteristické vlastnosti. Trikalciumpsilikát, označovaný jako alit, dodává cementovým kompozitům počáteční manipulační pevnosti. Dikalciumpsilikát, známý jako belit, se vyznačuje nízkým hydratačním teplem, čili se používá pro cementové kompozity pro masivní konstrukce. Charakteristickou vlastností trikalciumpaluminátu je jeho citlivost k síranovému prostředí a vysoký vývin hydratačního tepla, čili tam, kde se předpokládá působení síranů, se musí obsah tohoto minerálu omezovat, stejně jako u masivních konstrukcí [12].

Cement je nejvíce vyráběné a používané pojivo na světě s produkcí přibližně 1,6 bilionu tun ročně. Vysoká spotřeba energie při výrobě způsobuje vysoké emise oxidu uhličitého vzhledem k povaze procesů a surovin. Svět cementu je zodpovědný za cca 7 % z celkové produkce CO_2 . To znamená, že cementový průmysl má jistý podíl na globálním oteplování.

Využívání alternativních materiálů jako příměsí do cementu se neustále zvyšuje s cílem snížit spotřebu energie a emise CO_2 , aniž by došlo ke ztrátám pojivých vlastností cementu. Tato fakta vedou k ekonomickým a environmentálním výhodám, stejně jako ke snížení obsahu koroze napadnutelných složek, což vede ke zvýšení odolnosti betonu proti agresivním látkám [13].

Příměsi, které nahrazují část cementu, se přidávají buď v cementárnách, to vede k výrobě směsných cementů, nebo ve výrobnách betonu. Sádrovec k regulaci tuhnutí a inertní příměsi se melou spolu se slínkem na homogenní materiál, příměsi se melou buď společně s uvedenými látkami, nebo se přidávají již mleté a pouze se směs homogenizuje. Takto vzniklý materiál se označuje jako vícesložkový cement. Přehled jednotlivých složek cementu je znázorněn na obr. 8.

Název složky	Označení
Cementový slínek	K
Ganulovaná vysokopecní struska	S
Přírodní pucolán	P
Umělý pucolán	Q
Křemičitý popílek	V
Vápenatý popílek	W
Kalcinovaná břidlice	T
Křemičitý úlet	D
Vápenec	L
Vícesložková směs	M
Plnivo	F

Obr. 8 Složky ve vícesložkových cementech (ČSN EN 197-1 Tab. 4.64) [12]

Druh cementu	Slovní označení druhu
CEM I	portlandský cement
CEM II	portlandský cement směsný
CEM III	vysokopecní cement
CEM IV	pucolánový cement
CEM V	směsný cement

Obr. 9 Základní druhy cementu podle (ČSN EN 197-1 Tab. 4.65) [12]

Zeolit je díky svým vlastnostem a složení alternativním přírodním pucolánem, čili přídatnou složkou do vícesložkových cementů. Z chemického hlediska obsahují reaktivní aluminosilikáty, z fyzikálních vlastností mají velký měrný povrch a vysokou kationovou výměnnou kapacitu a pórovitost. Obrovskou výhodou je ekonomická stránka, jelikož zeolity vykazují vysoké přírodní rezervy a velmi nízké výrobní náklady [13].

Je známo, že zeolitové tufy se používají v některých zemích světa, ať už ve formě směsi při výrobě cementu, ale i jako minerální příměs typu II do betonových směsí. Nicméně, znalosti o vlastnostech a hydratačních produktech směsných cementů obsahujících přírodní zeolity jsou značně omezeny [14].

Pucolánový cement (CEM V/A, CEM V/B) se vyznačuje prodlouženou dobou nárůstu pevností a odolností proti uhličitánovým vodám. Tento druh cementu je vhodný do mokrého prostředí, a dokonce snáší i působení mořské vody [12].

Z chemické stránky se velké množství reaktivního SiO_2 a Al_2O_3 v zeolitu kombinuje s hydroxidem vápenatým a vytváří se další CSH a CAH sloučeniny, což má za následek zlepšení mikrostruktury cementového kamene. Jak je již popsáno výše, takto reagují i přírodní pucolány v cementových kompozitech [1].

Rozsah výhod poskytovaných při použití vícesložkových cementů se zvyšuje s rostoucím obsahem doplňkových látek v kombinaci s portlandským cementem. Nicméně je obsah přídatných látek omezen několika faktory, jako je zvýšení vodního součinitele a snížení pevností cementových kompozitů [14].

5.2 Použití zeolitů do SCC betonů

SCC (Self Compacting Concrete), čili samozhutnitelný beton, je takový druh kompozitního systému, který má takovou míru tekutosti v čerstvém stavu, že po uložení nevyžaduje žádné další hutnění a pouze svou vlastní tíhou a působením gravitačního zrychlení vyplní prostor formy, do které je ukládán. Vykazuje takovou míru pohyblivosti, že je schopen vyplnit i hustě vyztužené prostory betonářskou výztuží. Po ztvrdnutí je hutný, kompaktní a svými vlastnostmi se neliší od tradičního betonu. V čerstvém stavu má takové reologické vlastnosti, že zamezuje segregaci hrubých složek systému a vykazuje odpor proti tzv. krvácení betonu (odlučování vody).

Jeho složení se příliš neliší od návrhu složení obyčejného betonu a řídí se normou ČSN EN 206-1. Jednou změnou je vyšší obsah jemných podílů (částic $\leq 0,125$ mm) zhruba o 30 až 40 % objemu. Jemné částice zde slouží primárně k dokonalému obalení zrn kameniva, tedy zvýšení viskozity systému, a tedy k zamezení segregace. Sekundárním dopadem je i úspora cementu.

V každém návrhu složení těchto betonů nesmí chybět přítomnost příměsí. Jako příměsi se nejčastěji používají mikromletý vápenec, elektrárenský popílek, mikrosilika, vysokopecní struska a nově i metakaolin. Primární funkcí je zlepšení některých vlastností, dále omezení segregace, zvýšení homogenity kompozitu a zlepšení pohyblivosti směsi. Rostoucí obsah příměsí však nese i své negativní vlastnosti, tj. že zvyšuje nárok na vodní součinitel. Proto se příměsi přímo započítávají do obsahu jemných částic cementové pasty, která je jmenovatelem poměru vody a cementu.

Další nezbytnou součástí receptury samozhutnitelných betonů je plastifikační přísada, dnes již zejména superplastifikační přísada. Nejčastěji je používán superplastifikátor na bázi polykarboxylátů [15].

Mezi základní a nezbytné technologické parametry řadíme vysokou viskozitu SCC, vhodnou konzistenci čerstvého SCC, vysokou tekutost, nízké blokování, schopnost snadného tečení přes výztuž, odolnost vůči rozměšování, pohyblivost a odolnost vůči krvácení betonu. Ke zjišťování těchto vlastností je možno aplikovat zkoušku rozlití a čas T50 (Slump – flow test), zkoušku V - trychtýřem (V - funnel test), zkoušku L – box a J – Ring test. Jednotlivé zkoušky jsou charakteristické pro sledování použitelnosti samozhutnitelných betonů [16].

Jedním z možných alternativních postupů je nahrazovat ekonomicky náročné příměsi přírodním zeolitem, který má pucolánové vlastnosti a vyznačuje se malou velikostí částic. Určujícím faktorem je zcela jistě množství náhrady cementu přírodním zeolitem, dále jeho mineralogické složení a měrný povrch. Nicméně existuje jen velmi málo dostupných materiálů, které by dokumentovaly chování zeolitu aplikovaného do samozhutnitelných betonů.

Z experimentů prováděných University of Guilan [17] lze vyčíst chování klinoptiolitického zeolitu v různých náhradách od 5 až do 20 %. Sledované byly směsi s vodními součiniteli 0,45 (G1) a 0,38 (G2). V každé skupině byl použit portlandský cement a pro každou skupinu byly vyrobeny i vzorky referenční. Dávkování superplastifikátoru (HRWR) bylo upraveno ve všech směsích pro získání vhodné tekutosti bez segregace.

Tab. 7 Návrh složení vzorků s různou procentuální náhradou zeolitem skupin G1, G2 [17]

Mix group	Mix. ID	Cement (kg/m ³)	NZ		Water (kg/m ³)	W/B	Sand (kg/m ³)	Gravel (kg/m ³)	HRWR (kg/m ³)	VMA (kg/m ³)
			(%)	(kg/m ³)						
G1	SCCH	445.0	0	0	198	0.45	915	810	1.28	0.8
	SCCH5	422.8	5	22.2	198	0.45	905	810	2.15	–
	SCCH10	400.5	10	44.5	198	0.45	900	810	3.12	–
	SCCH15	378.3	15	66.7	198	0.45	890	810	4.78	–
	SCCH20	356	20	89	198	0.45	890	800	4.78	–
G2	SCCL	470.0	0	0	179	0.38	937	810	2.85	1.24
	SCCL5	446.5	5	23.5	179	0.38	944	800	3.55	–
	SCCL10	423.0	10	47.0	179	0.38	951	780	4.07	–
	SCCL15	399.5	15	70.5	179	0.38	957	771	5.71	–
	SCCL20	376.0	20	94.0	179	0.38	957	760	8.57	–

Tab. 8 Výsledky zkoušek čerstvého SCC betonu [17]

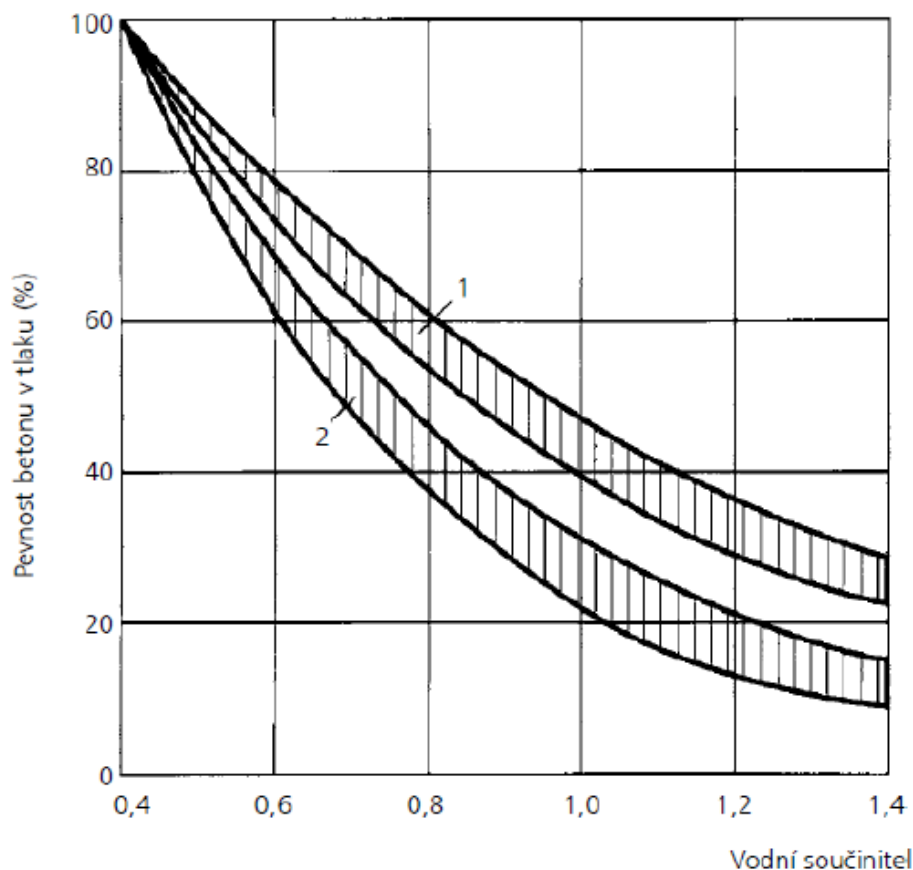
Mix group	Mix. ID.	Slump flow (mm)	T ₅₀ (s)	V-funnel (sec)	Blocking ratio
G1	SCCH	670	2.1	6.7	0.93
	SCCH5	660	2.5	6.2	0.87
	SCCH10	680	3.4	8.3	0.91
	SCCH15	685	3.6	9.1	0.85
	SCCH20	665	4.0	10.4	0.82
G2	SCCL	690	2.8	7.8	0.89
	SCCL5	680	2.4	7.9	0.91
	SCCL10	665	3.5	9.1	0.83
	SCCL15	695	3.7	10.5	0.88
	SCCL20	700	4.6	14.7	0.90

Optimální konzistence samozhutnitelného betonu by měla dle zkoušky rozlití být v rozmezí 630 až 850 mm. Dle výsledků uvedených ve studii, podmínce vyhovují všechny vzorky s různými náhradami zeolitem. Dle zkoušky L-box, pokud blokační poměr vychází rovný nebo větší 0,80, můžeme SCC beton označit jako stabilní. Tomuto omezení odpovídají opět všechny vzorky. Dle zkoušky V-funnel bylo naměřeno, že se vzrůstajícím poměrem náhrady zeolitem výsledek vzrůstá, čili směs je více viskózní, což lze přiřadit vyššímu měrnému povrchu zeolitu. Výsledky této studie ukazují, že samozhutnitelné betony s obsahem přírodního zeolitu lze běžně aplikovat do klasických konstrukcí z SCC jako jsou stěny, sloupy aj. Nicméně zvláštní pozornost by měla být ještě věnována transportním vlastnostem a manipulaci s SCC s vysokým obsahem těchto zeolitů.

5.3 Pevnostní charakteristiky

Mezi základní charakteristiky stavebních materiálů se řadí mezní schopnosti odolávat silovým účinkům působícího zatížení. Pevnost často bývá hlavním bodem pro posuzování vlastností cementových a jiných stavebních kompozitních materiálů. Pro materiály jako jsou malty a beton, rozumíme pevnost jako mezní napětí, při kterém dojde k celkovému porušení soudržnosti. Při aplikaci těchto materiálů do stavebních konstrukcí dochází ke kombinaci účinků namáhání tlakem, tahem a smykem. V konstrukci pak dochází k vývoji různých napětí v různých lokacích průřezu. Dojde-li k přesažení mezních napětí kompozitu, nastává porušení soudržnosti, které může vést i k celkové destrukci výrobku. Postupným nárůstem napětí v materiálu dochází k degradaci soudržnosti již při dosažení 50 % lomové pevnosti a dochází ke vzniku mikrotrhlin, které postupně zvětšují svůj tvar a četnost až do dosažení mezního napětí, kdy se materiál nevratně destruuje [18].

Každý kompozitní materiál má své vlastnosti závislé na charakteristikách příslušných složek (fáze plniva, fáze pojiva, druh vody a dalších použitých elementech), jejich množství vztažené k celkové soustavě a charakterem rozhraní fází plniva a pojiva. Určující vlastností plniva, nejčastěji kameniva, není jeho pevnostní charakteristika, nýbrž granulometrie a tvarový index. Z hlediska pevnosti celého systému, by zastoupení kameniva mělo být co nejvyšší, jelikož plnivo tvoří základní stavební kostru celého systému. Z hlediska pevnosti je určující podíl a kvalita pojivové fáze a zejména vodní součinitel. Vodní součinitel je hmotnostní poměr množství záměsové vody a dávce práškového pojiva (nejčastěji cementu), kam se přičítají i podíly příměsí vynásobené příslušnými koeficienty. V případě betonu, ke kterému je vodní součinitel nejčastěji vztažen, je tento poměr předním ukazatelem charakteristiky ztvrdlého cementového kamene, tedy jeho pevnosti i pórovitosti. Pevnost klesá exponenciálně s rostoucím vodním požadavkem, což zobrazuje obr. 10. S předpokladem dokonalého zhutnění cementového tmelu, lze obecně prohlásit, že s rostoucím vodním součinitelem klesá pevnost cementového kamene a to z důvodu jeho rostoucí pórovitosti [12].



Obr. 10 Závislost mezi vodním součinitelem a pevností betonu [12]

Dle statického namáhání lze rozlišovat jednotlivé druhy pevností. První z nich je pevnost v tlaku (prostém, v soustředném), další pevnost v tahu (prostém, za ohybu, příčném) a pevnost ve smyku (stříhu, propichování) a v kroucení [18]. Jednotlivé zkoušky jsou předepsány normami dle druhu kompozitu. Pro beton jsou zkoušky předepsány normami ČSN EN 12390 [19]. Stanovení vlastností malt se řídí normami ČSN EN 1015 [20].

Pevnostní charakteristiky kompozitů obsahující částečnou náhradu zeolitu za cement se zabývalo již několik studií. Jednu z nich uvádí University of Nevada – Las Vegas, USA [21], kdy stanovovali pevnosti v tlaku malt obsahujících zeolit v množství 15 a 30 %, nahrazující cement. Použitý zeolit skupiny heulanditu byl převážně tvořen klinoptilolitem. Výsledky byly porovnávány s maltou referenční tvořenou pouze cementem. Malty byly vytvářeny s požadavkem na vodní součinitel 0,5, v případě zeolitů za použití superplastifikátorů. Obsah jednotlivých složek je uveden v tab. 9. Zkoušky byly prováděny na normových krychlích ($a = 150 \text{ mm}$) a výsledky jsou uvedeny v tab. 10.

Tab. 9 Složení záměsí pro stanovení pevností [17]

Mixture proportions.

Mixture identification	Natural zeolite percentage	Cement (kg/m ³)	Natural zeolite (kg/m ³)	Superplasticizer (% of cement)	Fresh density (kg/m ³)
NZ0 (control)	–	350	0	0	2318
NZ15	15	297.5	52.5	0.4	2310
NZ30	30	245	105	1.2	2291

Note: the followings are valid for all mixtures: w/cm = 0.5, water = 175 kg/m³, fine aggregate = 870 kg/m³ and coarse aggregate = 870 kg/m³.

Tab. 10 Pevnostní charakteristiky malt se zeolitem [17]

Compressive strength results.

Mixture identification	Compressive strength (MPa)				
	7 days	14 days	28 days	90 days	356 days
NZ0 (control)	16.1	34.1	38.0	40.8	49.0
NZ15	14.5	29.2	36.6	39.7	45.6
NZ30	10.0	23.8	28.7	38.0	42.4
	Compressive strength reduction compared to the control concrete (%)				
NZ15	–9.9	–14.4	–3.7	–2.7	–6.9
NZ30	–37.9	–30.2	–24.5	–6.9	–13.5

Z výsledků lze pozorovat, že obě záměsí s obsahem zeolitu vykazovaly ve všech dobách zrání nižší pevnosti v tlaku než referenční malty bez zeolitu. Nicméně, s nárůstem času se procento snížení pevnosti značně snižovalo. Toto chování může být spojeno s pucolánovou aktivitou přírodních zeolitů. Z hlediska pevnosti v tlaku se zdá, že lepších výsledků můžeme dosáhnout s nižším vodním součinitelem. Hong Kong Polytechnic University [22] použila přírodní zeolit jako součást cementu a zkoumala účinek vodního součinitele na připravených pastách. Byl učiněn závěr, že pokud je vodní součinitel nižší než 0,45, pak vykazují pasty s obsahem zeolitu do 20 % vyšší pevnosti v tlaku ve všech časových intervalech.

V důsledku různých typů struktur a čistoty přírodních zeolitů se neočekává, že by výsledky všech prováděných experimentů byly shodné. Dokonce mezi některými nacházíme vyložené rozpory [21,22].

5.4 Alkalicko-křemičitá reakce

Alkalicko-křemičitá reakce, zkratkou označována jako ASR (Alkali silica reaction) je soubor několika složitých fyzikálně chemických reakcí, které probíhají mezi částicemi reaktivního SiO_2 v kamenivu a alkalickými roztoky, které nejčastěji nacházíme v cementech, popř. ve vodě. Nejčastěji se setkáváme s ASR u kameniva, které je ve styku s cementy s obsahem alkalických oxidů, zejména Na_2O ekvivalentní ($0,658 \cdot \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Dle obsahu zmíněného oxidu sodného se rozdělují cementy do tří kategorií, čili cementy nízkoalkalické ($< 0,60 \text{ } \%$ Na_2O ekv.), dále cementy středněalkalické ($0,60 - 0,90 \text{ } \%$ Na_2O ekv.) a cementy vysokoalkalické ($> 90 \text{ } \%$ Na_2O ekv.).

Ke vzniku ASR je zapotřebí třech základních podmínek. První z podmínek je přítomnost reaktivní formy SiO_2 , kterou nacházíme u hornin jako např. opál, chalcedon, křemenec, bulžník, rohovec a další. Určující jsou i další vlastnosti těchto hornin, mezi které řadíme granulometrii a jejich množství. Za druhé je zde potřebnou součástí vyšší množství alkálií, více než $0,6 \text{ } \%$ Na_2O ekv., tedy více než $3,0 \text{ kg } \text{Na}_2\text{O}$ na 1 m^3 kompozitu. Třetí a konečnou podmínkou je vyšší obsah vlhkosti. Ve chvíli, kdy jsou všechny tyto tři podmínky splněny, lze říci, že s velkou pravděpodobností dojde k reakci mezi alkáliemi a reaktivním SiO_2 z kameniva. Produktem této reakce je alkalicko-křemičitý gel a celou tuto reakci doprovází vývin osmotického tlaku. Pokud je reaktivní SiO_2 uvnitř hrubého kameniva, dochází ke vzniku gelu a počátečním trhlinám uvnitř zrna, které se pak spolu šíří na jeho povrch. Trhliny dále pokračují do pojivové fáze a spolu s ní až na povrch konstrukce, kde se spojují do souvislých ploch. V této fázi už dochází ke zvětšování objemu viditelné pouhým okem, průvodním jevem pozorujeme výpotky gelu na povrchu konstrukce. Pevnost v tlaku kompozitu klesá, ale mnohem znatelněji se snižuje modul pružnosti a pevnost v tahu.

První projevy ASR se vyvíjí dlouhodobě, a to v intervalu přibližně 5 až 40 let v závislosti na chemických a fyzikálních podmínkách, proto je tato reakce velmi nebezpečná. Ve chvíli, kdy pozorujeme první projevy na povrchu konstrukce, tj. vlasové trhlinky, může být jádro již zcela degradováno.

K hodnocení kapacity ASR máme na výběr několik zkušebních postupů, které zohledňují obsah reaktivních složek SiO_2 v kamenivu, nebo potenciál reaktivních složek SiO_2 reagovat s alkáliemi z cementu, popř. betonu či malty. V České republice je nutné pro

výrobkovou certifikaci kamenivo podrobit několika zkouškám týkajících se alkalického rozpínání. Tyto zkoušky jsou uvedeny v tab. 11.

Tab. 11 Požadované zkoušky pro stanovení reaktivnosti kameniva [23]

Zkouška	Norma	Technické požadavky
Petrografický rozbor	ČSN 72 1153 ČSN EN 932-3	viz reaktivní horniny (minerály)
Reaktivnost s alkáliemi – chemická zkouška	ČSN 72 1179	$D > 70$ a $S > D$ nebo $D < 70$ a $S > 35 + D/2$
Reaktivnost s alkáliemi – dilatometrická zkouška	ČSN 72 1179	a) rozpínání do 0,05 % po 3 měsících b) rozpínání do 0,10 % po 6 měsících
Reaktivnost s alkáliemi – zkrácená dilatometrická zkouška	ASTM C-1260-94	Rozpínání trámeček po 16 dnech nesmí být větší než 0,20 %

Pozn. S – obsah SiO_2 v milionech na 1 litr původního filtrátu

D – úbytek zásaditosti, v milimolech na 1 litr původního filtrátu

Petrografický rozbor řadíme do předběžného posouzení kameniva. Na jeho základě nelze říci, zda přítomné reaktivní složky způsobí rozpínání či nikoliv, i přesto je důležité ho zařadit. Tímto rozbořem dojde ke zjištění druhu, množství a velikosti zrn jednotlivých minerálních složek, které jsou známy svou reaktivností s alkalickým prostředím. Rozbor se provádí na výbrusech hornin mikroskopicky.

Při zkoušce reaktivnosti s alkáliemi chemicky zjišťujeme množství SiO_2 , které přejde z jemně rozemletého vzorku do alkalického roztoku NaOH a úbytek zásaditého pH roztoku při této reakci.

Dilatometrickou zkouškou rozpínání cementové malty se zjišťuje škodlivá ASR během 16 dnů na zhotovených trámčích malt. Trámce jsou uloženy po dobu 14 dní v roztoku NaOH o teplotě 80 °C, která urychluje reakci. Tyto podmínky jsou mnohem náročnější než běžné podmínky působící na konstrukci. Tato reakce je vhodná pro kameniva, která reagují opožděně, nebo se alkalické rozpínání projevuje pozvolněji [24].

Zeolity díky své struktuře vzájemně navázaných čtyřstěnů jsou negativními jednotkami, které do své struktury vážou kladně nabitě kationty, jako jsou K^+ , Na^+ . V důsledku toho přírodní zeolit vždy obsahuje vysoké procento alkalických podílů, více než 3 % Na_2O ekv. Avšak přidání přírodního zeolitu do kompozitu může inhibovat ASR, v důsledku vstřebávání alkálií do nenasycené struktury tohoto minerálu. Nicméně katexová

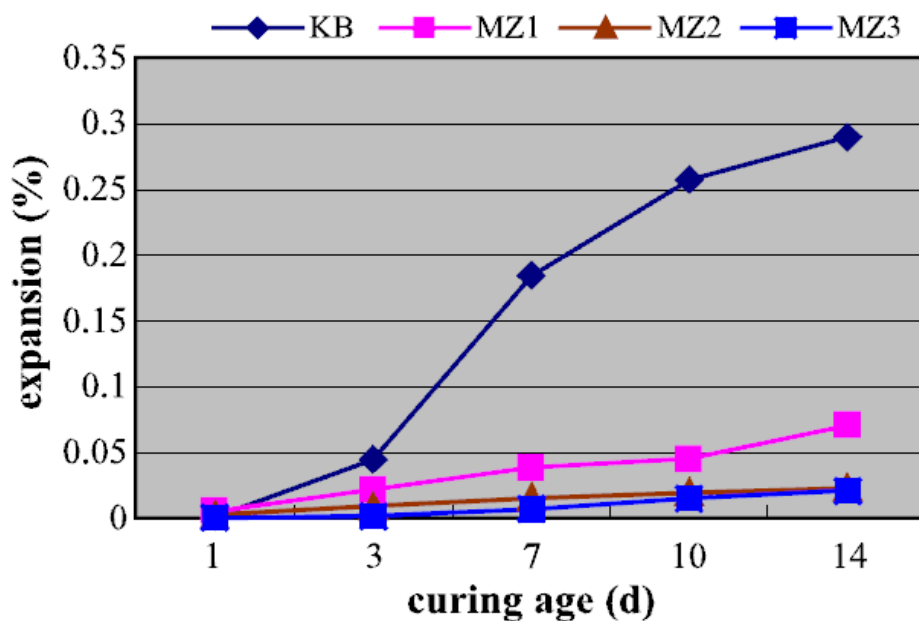
kapacita přírodního zeolitu je omezená. Vhodnou volbou druhu zeolitu je modifikovaný NH_4^+ zeolit. Přítomnost NH_4^+ redukuje obsah OH^- , tím že tvoří $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, přičemž snižuje koncentraci alkalických iontů v zeolitu. Tato modifikace se připravuje tak, že se přírodní zeolit ponoří do roztoku NH_4Cl po dobu minimálně 4 hodin, kdy probíhá výměna K^+ a Na^+ s NH_4^+ , produkt se promývá vodou k odplavení uvolněných kationtů. Zeolit se poté vysuší a je připraven k aplikaci.

Výsledky použití takto modifikovaného zeolitu uvádí Shandong University of Technology, China [25]. Jako výchozí materiál byl použit přírodní zeolit a dva typy vysokoalkalického cementu (cement 1: $\text{Na}_2\text{O} = 0,57\%$; cement 2: $\text{Na}_2\text{O} = 0,83\%$). Pro srovnání prováděli stejné zkoušky za použití létavého popílku a vysokopecní strusky. Jednotlivé záměsi jsou uvedeny v tab. 12.

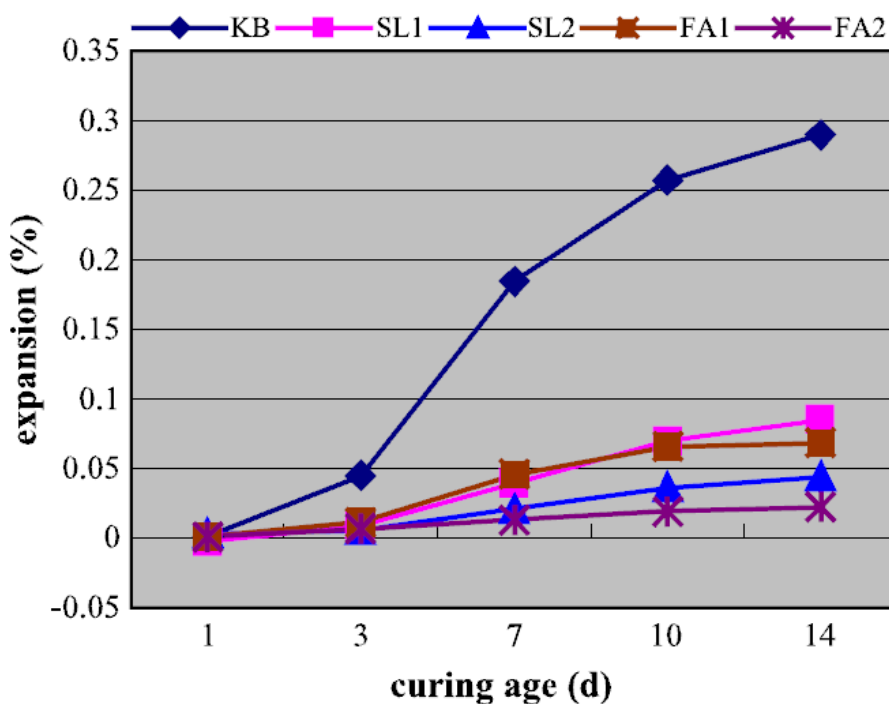
Tab. 12 Složení záměsí pro stanovení ASR [25]

Specimen	Cement (g)	Admixture (g)	Quartz sand (g)	Water (ml)
KB	400	–	900	188
SL1	280	120	900	188
SL2	200	200	900	188
FA1	280	120	900	188
FA2	240	140	900	188
MZ1	380	20	900	188
MZ2	340	60	900	188
MZ3	300	100	900	188

Pozn. KB – kontrolní směs; SL1 – obsah strusky 30 %; SL2 – obsah strusky 50 %; FA1 – obsah popílku 30 %; FA2 – obsah popílku 40%; MZ1 – modifikovaný zeolit 5 %; MZ2 – modifikovaný zeolit 15 %; MZ3 – modifikovaný zeolit 25 %.



Obr. 11 Efekt modifikovaného zeolitu na ASR [25]



Obr. 12 Efekt dalších minerálních příměsí na ASR [25]

Účinek modifikovaného zeolitu a dalších minerálních příměsí je znázorněn na obr. 11 a obr. 12. Z výsledků je patrné, že průběh ASR by mohl být účinně inhibováno přidáním různých minerálních práškových příměsí, přičemž nejlepšího výsledku dosáhl modifikovaný zeolit. Dle obr. 11 byla ASR po 14 dnech zrání snížena na 0,071 %

u přídatku 5 % modifikovaného zeolitu, s rostoucím procentuálním obsahem takto upraveného zeolitu postupně klesala ASR na 0,023 % a 0,021 %.

Vliv různých minerálních příměsí na ASR expanzi je znázorněn na obr. 12. Je prokázáno, že míra rozpínání u vzorků s 30 % a 50 % strusky byla 0,085 % a 0,044 %, zatímco přídatek 30 % a 40 % popílku snížil expanzi na 0,068 % a 0,022% v tomto pořadí. Vliv popílku byl lepší než strusky, protože se částečně snížila zásaditost roztoku v pórech kompozitu.

Srovnání těchto čísel ukázalo, že účinek 5 % modifikovaného zeolitu je lepší než 30 % strusky, avšak méně než 30 % popílku a 50 % strusky, nebo přibližně stejné účinnosti 25 % popílku nebo 40 % strusky. Je představitelné, že se zvýšením obsahu modifikovaného zeolitu se bude ASR expanze dále snižovat, ale větší dávka tohoto zeolitu by mohla snižovat počáteční pevnosti malty a betonu. Rovněž by to mělo za následek zhoršení zpracovatelnosti čerstvého betonu, nebo by směřoval k použití superplastifikátorů, což doprovází zvýšení nákladů na výrobu. Jinými slovy použití 5 až 10 % modifikovaného zeolitu je dobrá volba ke snižování ASR [25].

6. VYUŽITÍ ZEOLITŮ V OSTATNÍCH OBORECH

6.1 Změkčování vody

Do 70. let 20. století se jako změkčovaadlo používala chemická látka tripolyfosforečnan sodný ($\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_{10}$), která se ukázala jako velice nevhodná, kvůli tomu, že způsobovala eutrofizaci vod, čili že fosfáty působily jako hnojiva, tedy podporovaly přemnožení řas a sinic. Živé organismy spotřebovávaly větší množství kyslíku z vody, což utlačovalo v rozvoji původní flóru a faunu. Velkým problémem se ukázala jejich snadná reakce s Ca^{2+} a Mg^{2+} za tvorby komplexních sloučenin, které je potřeba dále zpracovávat.

Ideálním řešením jsou syntetické zeolity, které jsou selektivní k hořčíku či vápníku. Jednou z nevýhod výměny iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} za ionty Na^+ se ukázaly velké hydratační obaly okolo iontů, čili, hydratované kationty jsou velké pro vstup do pórů zeolitů bez ztrát většího množství asociovaných molekul vody. Schopnost zeolitů změkčovat vodu byla testována jak u přírodních zeolitů, tak i u zeolitů syntetických, které se ukázaly být více účinné. Nejpoužívanějšími jsou zeolity typu A ve spojení se zeolitem typu X. Pro příklad spotřeby zeolitů v tomto směru, do pracích prášků se používá přibližně 800 000 tun zeolitu A. Předpokládá se, že změkčovaadlo tohoto typu odstraňuje vápník a hořčík dvěma způsoby: (1) dojde k odstranění iontů z roztoku; (2) odstraňování vápníku vázaného na nečistotách. V druhém případě je funkce zeolitu nedostatečná a je potřeba použít pomocné složky, které zesílí účinnost zeolitů. Takovými složkami jsou nejčastěji používány polykarboxyláty nebo komplexotvorná činidla.

Zeolity se tedy ukázaly jako vhodnější systémy, nejen díky účinnosti, ale dalším faktorům, jako jsou větší citlivost k pranému materiálu a menší opotřebení pracích zařízení. Dále se později ukázalo, že zavedení zeolitů A do přírodních vodních cest nevykazuje žádné negativní vlastnosti.

Další tendence směřují ke zvýšení kapacity zeolitů, tedy aby kapacita zeolitů byla co možno maximální a selektivita pro vápník a hořčík co nejvyšší. Znamená to tedy, abychom dosáhli poměru křemíku a hliníku v mřížce pokud možno rovnému jedné. Shrňme-li tyto dvě fakta, selektivitu a poměr, vrátíme se ke tvaru izotermy, a to zda existují určitá omezení výměny.

Velice významným se ukázal objev zeolitu MAP a další alternativa polykrystalický gel prekursoru, který se tvoří během krystalizace zeolitu A nebo X.

6.2 Separace radioizotopů

Problém zpracování málo až středně radioaktivního odpadu je dodnes často diskutovaným tématem. Přírodní zeolity, jejichž hojnost je poměrně vysoká a cena nízká, se ukazují jako možné vhodné řešení. Základním problémem je tedy odstranit hlavní radioaktivní složky jaderného odpadu jako jsou stroncium a cesium. Kapalný odpad ale dále obsahuje další konkurenční ionty, jako jsou Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ a jiné, záleží na zdroji. Například voda, ve které jsou dlouhou dobu uloženy staré palivové články k chlazení, je typická alkalická verze jaderného odpadu se zředěnými radioizotopy. Dále je potřeba přihlížet k tomu, že hojná většina odpadů je kyselého charakteru, kvůli recyklaci prutů vyhořelého paliva, které se rozpouští v koncentrované kyselině dusičné. Zajistit za takových podmínek existenci zeolitů je velice obtížné. Často používanými zeolity jsou klinoptiolit a chabazit, které mají vysokou selektivitu k běžným radioizotopům. Zvlášť účinný pro selektivitu stroncia je laumontit se svou vápenatou formou. Oproti tomu mordenit je velice účinný pro odstraňování cesia ze simulovaných i reálných odpadů. Jako příklad je dobré zmínit havárii Three Mile Island, kde k dekontaminaci vysoce aktivních odpadních vod vzniklých v reaktoru byly účinně použity zeolity Ionsiv a A-51.

Touto problematikou se zabývala řada vědců a experimentátorů, kteří se konkrétně zabývali výzkumem sorpčních vlastností syntetických zeolitů a jejich možnou aplikaci pro odstraňování dlouhodobých biotoxických radionuklidů (zejména cesia) z provozů jaderných elektráren. Experimenty ukázaly, že některé zeolity (jako např. mordenit) efektivně sorbují cesium i při docela vysokých koncentracích konkurujících iontů s účinností více než 95 %.

Existence radioizotopů v jaderném odpadu je však závislá na mnoha dalších faktorech jako je například pH roztoku, jeho teplotě a dalších. Je tedy velmi obtížné předpovídat výměnu iontů v zeolitu, dokonce ne vždy je iontová výměna hlavním mechanismem odstraňování radioizotopů. Zeolity mohou být podkladem pro elektrostatickou povrchovou interakci iontů, nebo mohou sloužit k sedimentaci neutrálních částic. Dokonce v některých případech se zeolity používají k tomu, že radioizotopy zkoncentrují do menších celků,

které se dále recyklují. Podle dalšího zpracování již takto použitých zeolitů rozeznáváme tyto dva typy: (1) regenerativní zeolitové lože, které bylo použito k tomu, aby radioizotop přešel do pevné fáze a z roztoku se vymyl, (2) neregenerativní zeolitové lože, kde jsou radioizotopy trvale uloženy ve struktuře zeolitu. Zeolity s takto vázaným radioaktivním odpadem se dále zpracovávají tak, aby nedošlo k jakékoliv kontaminaci a to tak, že se fixují do betonu nebo skla, kde jsou převedeny na sodalit, čímž se zabrání jakémukoliv vyluhování.

6.3 Čištění odpadních vod

Tato problematika je úzce spjata s odstraňováním konkrétně amonných iontů a amoniaku z veškerých odpadních vod. Zeolity se běžně k tomuto účelu používají, a to ve velkém měřítku. Z přírodních zeolitů je výborným separátorem klinoptilolit, který ale nemůže konkurovat syntetickým zeolitům F a W. Z experimentálních výsledků vzešla teze, že zeolity vhodné pro odstraňování cesia (viz kapitola výše) jsou též vysoce selektivní k NH_4^+ .

Odpadní vody jsou tedy proháněny zeolitovými loži, kde postupně odevzdají amoniové ionty. Takto nasycený zeolit je možné zpracovávat dvěma způsoby. Jednou možností je jeho použití jako hnojiva do půdy, kde jsou postupně amonné ionty nahrazovány konkurenčními kationty. Druhou možností je převést amonné ionty na amoniak zvýšením pH roztoku, následně nechat roztok probublávat vzduchem a plyný amoniak za pomoci chlóru převádět na dusík.

Druhou fází čištění je odstraňování těžkých kovů, při kterém mohou být zeolity také použity, ale není to běžné, oproti odstraňování NH_4^+ a NH_3 .

6.4 Zeolit jako katalyzátor

V dnešním průmyslu jsou nejčastěji používány katalyzátory homogenní, které se často obtížně izolují z produktů, jejich opětovné použití není možné a přispívají k větší produkci odpadních materiálů. Dnešní tendencí je tyto katalyzátory nahrazovat zeolity, jejich přední výhodou je recyklovatelnost, šetrnost k životnímu prostředí a v neposlední řadě jejich

tvarová selektivita. Zeolitové katalyzátory mohou být povahy jak zásadité tak kyselé. Zeolity katalyzující izomerizaci dvojné vazby, etoxylaci a rozklad alkoholů. Při těchto reakcích se ukázaly nejvhodnější zeolity obsahující alkalické kovy, konkrétně zeolity s vyměněným cesiem.

Nejběžnější jsou však katalyzátory kyselé, tj. zeolity v amonné formě, kdy je zeolit kalcinován a ve chvíli kdy je amoniak odveden, zůstává kyselá forma zeolitu. Ne však všechny zeolity je možné takto využít, u hlinitanových zeolitů typu A a X se po kalcinaci porušuje struktura a může dojít dokonce k jejich úplnému zhroucení [2,3].

6.5 Příprava sorbentů

Molekulová síta pod názvy 3A, 4A nebo 5A jsou běžně používanými látkami v laboratořích k vysoušení rozpouštědel. Označení A znamená, že se jedná o zeolit typu A, který obsahuje různé kationty vyrovnávající náboje, které přizpůsobují velikost póru přibližně na velikost, která je též uvedena v názvu. Čili zeolit 3A je zeolit s obsahujícím draslíkem s póry o velikosti 0,33 nm, 4A obsahuje sodík s póry o velikosti 0,41 nm a nakonec vápenatá forma 5A o velikosti 0,44 nm. Záleží však také na poloze vyměněných iontů uvnitř krystalové mřížky, a také deformaci mřížky po výměně.

Zeolity se využívají také jako adsorbenty, konkrétně absorbenty nenasycených uhlovodíků, kde se používají zeolity přechodných kovů, často stříbra. Příkladem takového využití je rychle se kazící ovoce a zelenina, které uvolňují etylen. Pokud se skladují v přítomnosti zeolitů stříbra, prodlužuje se jejich možná skladovací doba [2].

7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Popis experimentální činnosti a použitého zeolitu

Cílem práce bylo vyrobit zkušební tělesa cementových malt s obsahem zeolitu v různých hmotnostních podílech s požadavkem stejné konzistence čerstvé směsi.

Ve zvolených časech byly stanoveny mechanické vlastnosti, tj. pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu dle ČSN EN 1015-11. Ve stejných časech byla stanovena i objemová hmotnost zatvrdlých malt dle ČSN EN 1015-10.

Jak je již výše uvedeno, předním měřítkem použitelnosti zeolitu, je prokázání reakčních schopností přírodního zeolitu jako pucolánu. Metody pro stanovení pucolánové aktivity lze rozdělit na přímé a nepřímé. Zde použitá metoda byla přímá, sledující spotřebu Ca(OH)_2 a snížení jeho obsahu při probíhající pucolánové reakci sacharátovou metodou.

Součástí práce je stanovení chemického a mineralogického složení použitého zeolitu a jeho granulometrie.

K výrobě zkušebních těles byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, a. s. Mokrý), dále zeolit ZeoBau 200 (Zeocem, a. s., Bystré) a zkušební písek jako kamenivo. Bylo zhotoveno celkem deset různých záměsí, přičemž první byla referenční bez přídavku zeolitu a v následujících byl cement postupně po deseti procentech nahrazován zeolitem (viz tab. 13).

Tab. 13 Složení směsí (A-10 – A-1) v hmotnostních dílech

	A-10	A-9	A-8	A-7	A-6	A-5
CEM I 42,5R	100	90	80	70	60	50
zeolit	0	10	20	30	40	50
kamenivo (I+II+III)	300	300	300	300	300	300

	A-4	A-3	A-2	A-1
CEM I 42,5R	40	30	20	10
zeolit	60	70	80	90
kamenivo (I+II+III)	300	300	300	300

Používaný zeolit byl charakterizován chemickým rozbořem, který byl proveden v akreditované laboratoři společnosti LABTECH s.r.o., Brno. Chemické složení zeolitu je uvedeno v tab. 14.

Tab. 14 Chemické složení zeolitu

Č.vzorku Označení vzorku

6098 zeolit

Parametr	jednotka	6098	NM(%)	Identifikace zkušební metody
Ztráta sušením (105°C)	%	5.32	±5	GRA 03: ČSN 72 0102
Ztráta žháním (1100°C)	%	11.44	±5	GRA 05: ČSN 72 0103
SiO ₂	%	67.30	±5	F2: ICP 05
Al ₂ O ₃	%	11.97	±5	F2: ICP 05
Fe ₂ O ₃	%	1.40	±5	F2: ICP 05
TiO ₂	%	0.14	±5	F2: ICP 05
CaO	%	3.24	±5	F2: ICP 05
MgO	%	0.75	±5	F2: ICP 05
K ₂ O	%	3.28	±5	F2: ICP 05
Na ₂ O	%	0.43	±5	F2: ICP 05
Sírany jako SO ₃	%	0.11	±5	SIL 16: ČSN 72 0117

Z tabulky vyplývá, že z chemické stránky obsahuje zeolit nejvíce oxidu křemičitého, a to téměř ze 70 %. Dále jsou přítomny oxidy jako Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, což jsou oxidy, které jsou obsaženy v silikátových materiálech. Zeolit má poměrně vysoký obsah alkálií, předně K₂O, více než 3 %. Pokud je draslík obsažen v samotném zeolitickém minerálu, pak může docházet k iontovýměnné reakci, kdy se mohou místo draslíku vázat jiné kovové ionty. Dále byl zeolit podroben mineralogickému rozboru. RTG difrakční analýza byla provedena na aparatuře Bruker D8 Advance s měděnou anodou ($\lambda_{K\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$) v úhlové oblasti 6 - 80° úhlu 2 Θ při reflexní Θ - Θ Bragg-Brentano parafokusační geometrii. Mineralogické složení je uvedeno v tab. 15.

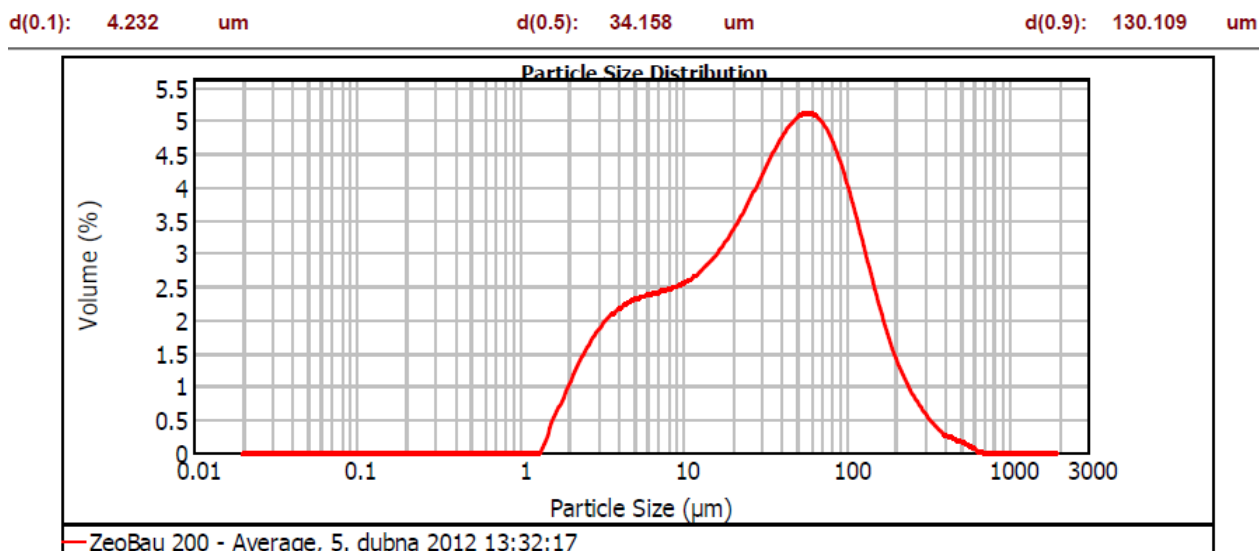
Tab. 15 Mineralogické složení zeolitu ZeoBau 200

SLOŽKY	OBSAH [%]
klinoptilolit	44,5
křemen	3,5
crystalit	9,2
živec (Albit)	2,6
Illit+slída	5,6
amorfní fáze	34,5

Nejvyšší procentuální zastoupení má klinoptilolit, což je zeolitický minerál skupiny heulanditu a má poměr Si/Al v rozmezí 2 až 5. Tvoří velmi malé mikrokrystaly ve tvaru jednoklonných destiček. Z dalších minerálů jsou zastoupeny crystalit, illit, albit. Velice zajímavý je obsah amorfní fáze ve třetinovém obsahu vzorku. Amorfní fáze SiO_2 je prioritou v posuzování zeolitických tufů jako pucolánů. Pucolány jsou definovány jako látky s obsahem amorfních reaktivních složek, zejména SiO_2 , které samy o sobě s vodou nereagují, ale v přítomnosti Ca(OH)_2 vytvářejí hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté.

Pucolánová aktivita zeolitu stanovená upraveným Chapelleho testem měla hodnotu 598 mg Ca(OH)_2 / 1 g zeolitu.

Další zkouškou provedenou na práškovém zeolitu bylo stanovení jeho granulometrie. Rozbor byl proveden na přístroji Hydro 2000MU (A) společnosti Malvern Instruments Ltd. Velikost částic v závislosti na četnosti je znázorněna na obr. 13.



Obr. 13 Granulometrie zeolitu

Z grafu je patrné, že se velikost částic pohybuje v rozmezí jednoho až tisíce mikrometrů. Nejvyšší zastoupení mají částice o velikosti 50 - 60 μm .

7.2 Příprava čerstvých malt a zkušebních těles

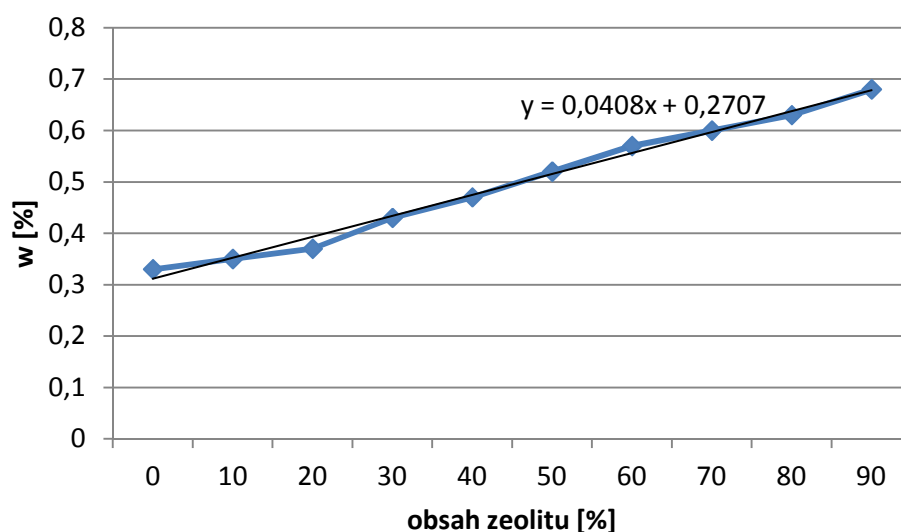
Jak je již výše uvedeno, všechny záměsi (viz tab. 16) byly míchány s požadavkem na stejnou konzistenci. Vodní součinitel byl stanovován experimentálně zkouškou konzistence za použití střešacího stolku podle ČSN EN 1015-3 Zkouška konzistence čerstvé malty s použitím střešacího stolku. Připravené směsi byly naplněny do trojformy pro výrobu trámčů o rozměrech $20 \times 20 \times 100 \text{ mm}$.

Podstatou zkoušky je hodnota rozlití malty, která se získá změřením průměru rozlitého vzorku čerstvé malty. Zkouška se provádí na dvou zkušebních vzorcích. Liší-li se jednotlivé hodnoty rozlití od jejich průměrné hodnoty o více než 10 %, zkouška se opakuje. Výsledkem je průměrná hodnota rozlití v mm zaokrouhlená na 5 mm.

K jednotlivým záměsím bylo přidáno takové množství vody, aby bylo dosaženo rozlití $150 \pm 5 \text{ mm}$. Z příslušného množství vody byly vypočítány vodní součinitelé. Závislost vodního součinitele na množství zeolitu ve směsi je uvedeno v grafu na obr. 14.

Tab. 16 Hodnoty rozlití na setřásacím stolku a příslušné hodnoty vodního součinitele

RECEPTURY	ROZLITÍ [mm]	VODA [ml]	W [-]
A-10	155	65	0,33
A-9	155	70	0,35
A-8	150	74	0,37
A-7	145	86	0,43
A-6	145	93	0,47
A-5	150	103	0,52
A-4	150	113	0,57
A-3	155	119	0,60
A-2	150	122	0,63
A-1	150	136	0,68



Obr. 14 Závislost vodního součinitele na množství zeolitu

Ze získaných výsledků vyplývá, že se stoupajícím množstvím zeolitu stoupá nárok na množství záměsové vody, tedy se zvyšuje vodní součinitel. Závislost mezi vodním součinitelem a postupným nárůstem obsahu zeolitu je téměř lineární s rovnicí regrese $y = 0,0408x + 0,2707$. Při aplikaci zeolitů ve stavebnictví je zřejmý požadavek na přítomnost plastifikátorů, nebo spíše superplastifikátorů, které zachovávají konzistenci při

menším vodním požadavku, a tím nedochází ke zhoršení mechanických vlastností, které sebou většinou vyšší vodní součinitel nese.

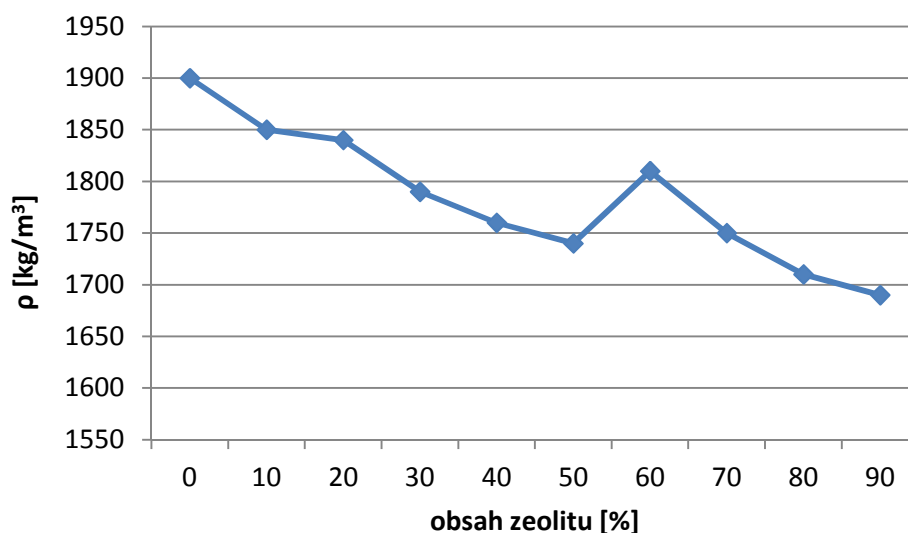
7.3 Pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku

V normové době zrání, tedy po 28 dnech, byly vzorky podrobeny základním mechanickým zkouškám, a to pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku a zjištěním příslušných parametrů pro výpočet objemové hmotnosti zatvrdlých malt.

Objemová hmotnost daného zkušebního tělesa byla stanovena podle ČSN EN 1015-10 Stanovení objemové hmotnosti ztvrdlé malty. Stanovuje se jako poměr hmotnosti tělesa ve vysušeném stavu a objemu, který těleso nasáklé vodou zaujímá při ponoření do vody.

Tab. 17 Objemové hmotnosti ztvrdlých malt po 28 dnech zrání

OZNAČENÍ VZORKŮ	OBJEMOVÁ HMOTNOST ρ [kg/m ³]
A-10	1900
A-9	1850
A-8	1840
A-7	1790
A-6	1760
A-5	1740
A-4	1810
A-3	1750
A-2	1710
A-1	1690



Obr. 15 Závislost objemové hmotnosti na obsahu zeolitu ztvrdlých malt po 28 dnech

Z výsledků je patrné, že s rostoucím obsahem zeolitu klesá objemová hmotnost zatvrdlých malt.

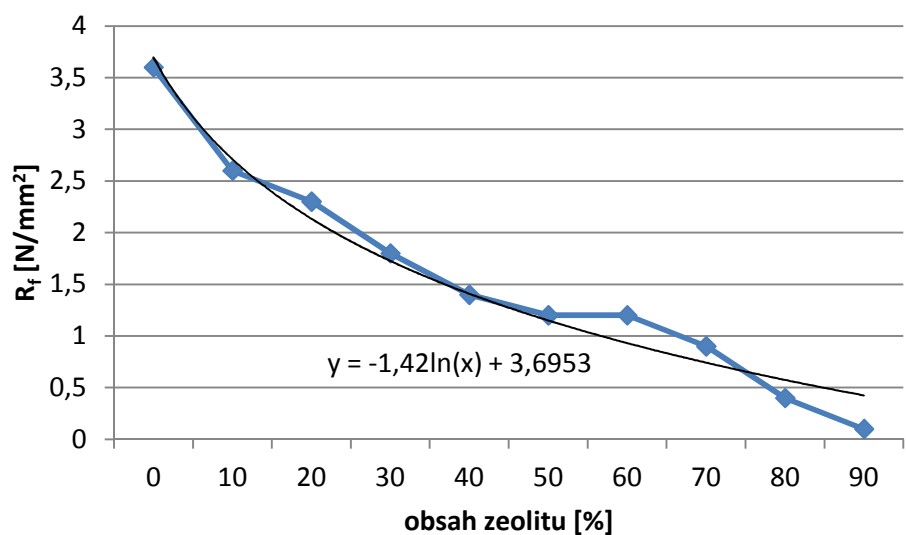
Pevnost v tahu za ohybu R_f a v tlaku R_c byla stanovena podle ČSN EN 1015-11 Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku. Stanovuje se tříbodovým zatěžováním do porušení zkušebních těles ze zatvrdlé malty. Pevnost malty v tlaku se zkouší na dvou částech tělesa po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu. Pevnosti se vypočítají podle vztahů

$$R_f = \frac{3}{2} \frac{F \cdot l}{b \cdot h^2} \qquad R_c = \frac{F}{A},$$

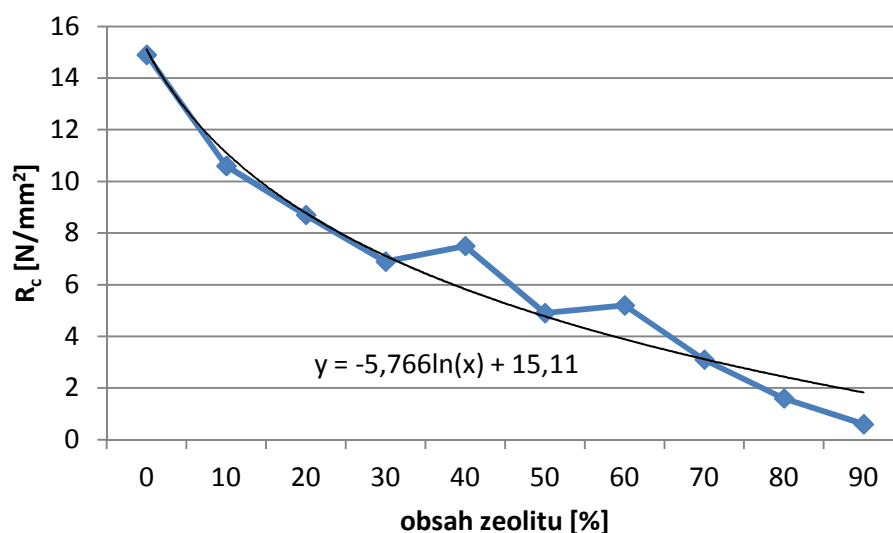
Výsledky stanovení pevností jsou uvedeny v tab. 18 a v grafu na obr. 16 a 17.

Tab. 18 Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu po 28 dnech

OZNAČENÍ VZORKŮ	PEVNOST V TAHU ZA OHYBU R_f [N/mm ²]	PEVNOST V TLAKU R_c [N/mm ²]
A-10	3,6	14,9
A-9	2,6	10,6
A-8	2,3	8,7
A-7	1,8	6,9
A-6	1,4	7,5
A-5	1,2	4,9
A-4	1,2	5,2
A-3	0,9	3,1
A-2	0,4	1,6
A-1	0,1	0,6



Obr. 16 Závislost pevnosti v tahu za ohybu na obsahu zeolitu ztvrdlých malt po 28 dnech



Obr. 17 Závislost pevnosti v tlaku na obsahu zeolitu ztvrdlých malt po 28 dnech

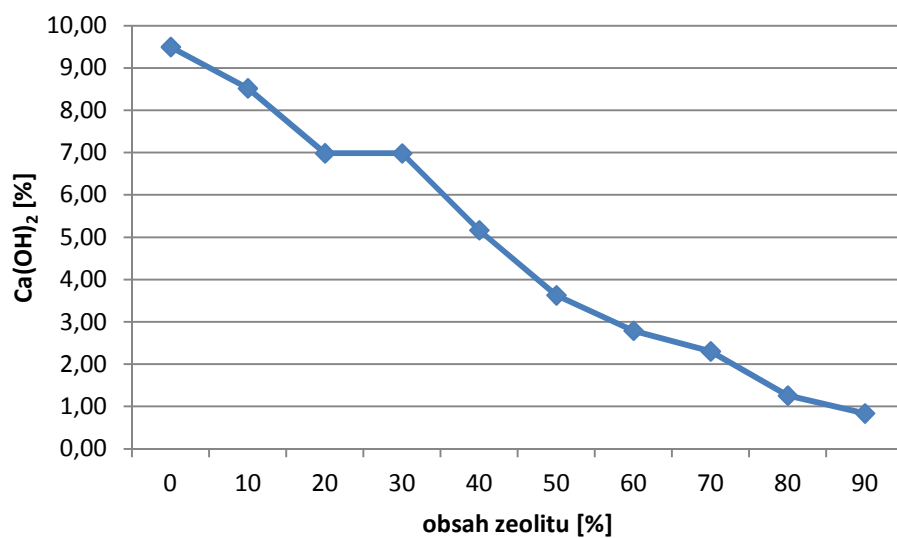
Z naměřených výsledků je patrná logaritmická závislost mezi poklesem pevností a vzrůstem procentuálního zastoupení zeolitu v zatvrdlých maltách. Pokles pevností byl očekáván, vzhledem k velkému nárůstu vodního součinitele z hodnoty 0,33 na hodnotu 0,68, což je více než 100% nárůst spotřeby vody. Zde se ukazuje vhodnost aplikace plastifikátorů, resp. superplastifikátorů.

7.4 Obsah zbytkového hydroxidu vápenatého

Po 28 dnech, byly vzorky podrobeny stanovení zbytkového Ca(OH)_2 sacharátovou metodou, spočívající v titraci vzorku odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $c(\text{HCl}) = 0,3020 \text{ mol/l}$. Obsah zbytkového hydroxidu vápenatého je uveden v tab. 19 a v grafu na obr. 18.

Tab. 19 Obsah zbytkového Ca(OH)_2 po 28 dnech zrání

OZNAČENÍ VZORKŮ	NAVÁŽKA [g]	SPOTŘEBA HCl [ml]		Ca(OH)_2 [%]
A-10	1,0001	1,65	1,75	9,50
A-9	1,0001	1,50	1,55	8,52
A-8	1,0000	1,15	1,35	6,98
A-7	1,0002	1,25	1,25	6,98
A-6	1,0003	0,90	0,95	5,17
A-5	1,0006	0,65	0,65	3,63
A-4	1,0009	0,50	0,50	2,79
A-3	1,0002	0,40	0,43	2,30
A-2	1,0001	0,20	0,25	1,26
A-1	1,0001	0,20	0,10	0,84



Obr. 18 Obsah zbytkového hydroxidu vápenatého po 28 dnech vzorků s různým obsahem zeolitu

8. DISKUSE A ZÁVĚR

Zeolity mají široký rozsah uplatnění. Díky své porézní struktuře a selektivitě absorbovat jen určité molekuly se aplikují v chemickém průmyslu, zemědělství, ve farmaceutickém průmyslu dokonce v domácnosti, v akvaristice a jinde. Ve stavebnictví nejsou běžně používány, teprve nedávno se projevil zájem o jejich aplikaci v souvislosti s hledáním dalších možností snížení energetické náročnosti a zátěže emisemi CO₂. Používají se zejména v oblastech velkých nálezíšť. Vzhledem k jejich velké druhovosti je poměrně obtížné vyvodit jednotné závěry, které by mohly přejít v obecnou platnost. V jednotlivých studiích najdeme alternace využití jako příměs typu II do obyčejného betonu či samozhutnitelného betonu.

V experimentální části byl zkoumaný zeolit podroben charakterizaci vlastností jako práškový materiál před samotnou aplikací do záměsí cementových malt. Na základě granulometrie ho lze zařadit mezi jemnozrné anorganické materiály s velikostí částic od 1 do 1000 μm . Z hlediska mineralogického složení se jedná o zeolit skupiny heulanditu s největším zastoupením klinoptilolitu. Z mineralogického rozboru za použití RTG difrakce pramení průkaznost pucolánového materiálu, jelikož je z cca jedné třetiny tvořen reaktivní amorfni fází oxidu křemičitého.

Bylo vytvořeno deset různých záměsí malt s obsahem zeolitu, cementu a zkušebních písků. Náhrada cementu zeolitem postupně rostla po 10 % hmotnostního obsahu. Vodní součinitel byl upravován dle zkoušky konzistence na střešacím stolku s rozlitím 150 ± 5 mm. Pozorován byl vzrůstající vodní součinitel s rostoucím zastoupením zeolitického tufu.

Z čerstvých malt byla zhotovena tělesa o rozměrech 20 x 20 x 100 mm, na nichž byly stanoveny mechanické vlastnosti. Současně byl stanovován obsah zbytkového hydroxidu vápenatého po 28 dnech zrání.

Mechanické vlastnosti, tedy pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku, klesají s rostoucím obsahem tohoto přírodního pucolánu. Tento jev je očekávaný, protože se stoupajícím obsahem zeolitu roste vodní součinitel. Zde je nezbytné použití superplastifikátorů, nebo zeolitů s větší velikostí zrn, které vyžadují menší množství záměsové vody.

Se stoupajícím obsahem zeolitu se snižuje obsah Ca(OH)_2 jednak v důsledku nižšího obsahu cementu, a dále jeho spotřebou při pucolánové reakci. Za předpokladu, že při hydrataci portlandského cementu vzniká přibližně 20 % hydroxidu vápenatého, tak při pucolánové aktivitě zeolitu 0,598 g Ca(OH)_2 / 1 g zeolitu lze nahradit maximálně 25 % portlandského cementu zeolitem, aby byla plně využita jeho pucolánová reakce.

Zjištění obsahu hydroxidu vápenatého i v případě vzorků A-7 až A-1 je způsobeno skutečností, že obsah Ca(OH)_2 byl stanoven po 28 dnech. Pucolánová reakce je velmi pomalá, proto na základě zkoušek po 28 dnech nelze tvořit relevantní závěry.

Závěrem této práce lze konstatovat, že se zeolit projevuje pucolánovou aktivitou. Náhrada cementu zeolitem konkrétního typu ZeoBau 200 může být realizována do koncentrace 25 %, aby byly využity pucolánové vlastnosti v plné míře. Je také nutno zohlednit rychlost pucolánové reakce, tedy hodnotit mechanické vlastnosti po době 90 dnů.

SEZNAM LITERATURY

- [1] BABAK, A. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 32, 2010, p. 134-141
- [2] MAKRLÍK, E., VAŇURA, P. *Zeolity a iontová výměna*. 1. vydání. Praha: Vydáno autory na vlastní náklady 30 výtisků, 2003. ISBN 80-239-0967-3
- [3] BRECK, W. D. *Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use*. 1. title. Canada: John Wiley & Sons, 1974. ISBN 0-471-09985-6
- [4] VÁVRA, V. *Učebnice mineralogie*. [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_14_tektosil/kap7_14_tektosil.htm
- [5] HUTSON, N. *Zeolity na bázi lithia, obsahující stříbro a měď, a jejich použití pro selektivní absorpci*. [online]. [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US6780806>
- [6] BRYCH, P. *Zeolity*. [online]. [cit. 2014-04-12]. Dostupné z: <http://zeolity.brych.cz/index.php>
- [7] Komise přírodního zeolitu. *Řada typu chabazitu*. [online]. [cit. 2014-04-12]. Dostupné z: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Chabazite/chabazite.htm>
- [8] ROVNANÍKOVÁ, P. *Omítky*. 1. vydání. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2002. ISBN 80-86657-00-0
- [9] MERTENS, G. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, p. 233-240
- [10] DONATELLO, S. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, 2010, p. 121-127
- [11] ČSN EN 196-5 Metody zkoušení cementu - Část 5: Zkouška pucolanity pucolánových cementů. Praha: Český normalizační institut, 1996
- [12] SVOBODA, L. *Stavební hmoty*. 3. vydání. Praha: Elektronické vydání, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2

- [13] YILMAZ, B. Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement. *Building and Environment*, Vol. 42, 2007, p. 3808-3815
- [14] UZAL, B. Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 34, 2012, p. 101-109
- [15] The European Guidelines for Self-Compacting Concrete. Specification, Production and Use, 2005
- [16] Evropské směrnice pro samozhutnitelný beton, 2004.
- [17] RANJBAR, M. Effects of natural zeolite on the fresh and hardened properties of self-compacted concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 47, 2013, p. 806-813
- [18] PYTLÍK, P. *Technologie betonu*. 2. vydání. Brno: Nakladatelství VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1647-5
- [19] ČSN EN 12390-4 Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 4: Stanovení pevnosti v tlaku. Praha: Český normalizační institut, 2001
- [20] ČSN EN 1015-11 Zkušební metody malt pro zdivo – Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku. Praha: Český normalizační institut, 2000
- [21] NAJIMI, M. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, Vol. 35, 2012, p. 1023-1033
- [22] POON, C. S. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, Vol. 13, 1999, p. 427-432
- [23] MODRÝ, S.: *Reakce kameniva s alkáliemi v betonu*, 1. vydání. Praha: SEKURKON, 1999. ISBN 80-2384313-3
- [24] ČSN 72 1179 Stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi. Praha: Český normalizační institut, 1993
- [25] QUANLIN, N. Effect of modified zeolite on the expansion of alkaline silica reaction. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, p. 1784-1788