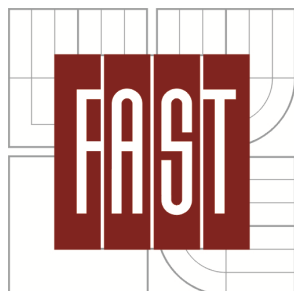


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

VLIV ČÁSTEČNÉ NÁHRADY PORTLANDSKÉHO CEMENTU DIATOMITOVOU ZEMINOU NA VYBRANÉ PARAMETRY CEMENTOVÝCH MALT

EFFECT OF PARTIAL REPLACEMENT OF PORTLAND CEMENT BY DIATOMACEOUS EARTH ON
SELECTED PARAMETERS OF CEMENT MORTAR

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. JANA ROUSKOVÁ

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

prof. RNDr. PAVLA ROVNANÍKOVÁ, CSc.

SUPERVISOR

BRNO 2016

ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce jsou vybrané parametry cementových malt s částečnou náhradou portlandského cementu křemelinou. V práci jsou uvedeny informace o základních vlastnostech diatomitové zeminy a její naleziště se zaměřením na ložisko v Borovanech. Z vlastností je velmi významná pucolánová aktivita díky vysokému obsahu amorfního oxidu křemičitého této zeminy. Hlavní využití křemeliny je v oblasti filtrace a hojně je používána i jako potravinový doplněk. Ve stavebnictví lze křemelinu uplatnit jako příměs do malt a betonů, kde může díky svým schopnostem zlepšit některé fyzikálně mechanické vlastnosti. V experimentální části byla diatomitová zemina, ve své přírodní i kalcinované formě, testována jako příměs cementových past a malt. Hlavním kritériem pro hodnocení těchto kompozitů byly objemové hmotnosti, pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku. Dále bylo zkoumáno mineralogické složení, mikrostruktura, mrazuvzdornost a síranová odolnost.

KLÍČOVÁ SLOVA

křemelina, diatomit, rozsvivky, pucolán, cement, příměs, malta, mechanické vlastnosti

ABSTRACT

The subject of this thesis is selected parameters cement mortars with partial replacement of Portland cement diatomaceous earth. This work provides information on the basic properties of diatomaceous earth and its deposits with a focus on deposit in Borovany. From the properties is very important pozzolanic activity due to the high content of amorphous silica of this soil. The main use of diatomaceous earth is in the area filtration and is used widely as a nutritional supplement. In the building industry, diatomite can be applied as an admixture to mortar and concrete, where it can, with its abilities, improve some physical mechanical properties. In the experimental part was diatomaceous earth, in its raw and calcined form, tested as admixture for cement pastes and mortars. The main criterion for evaluating these composites was bulk density, flexural and compressive strength. It was also investigated mineralogical composition, microstructure, freeze–thaw resistance and sulfate resistance.

KEYWORDS

diatomaceous earth, diatomite, diatom, pozzolan, cement, admixture, mortar, mechanical properties

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Jana Rousková *Vliv částečné náhrady portlandského cementu diatomitovou zeminou na vybrané parametry cementových malt*. Brno, 2015. 78 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Prohlášení:

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

V Brně dne

.....

podpis autora

Bc. Jana Rousková

Poděkování:

Tímto děkuji prof. RNDr. Pavle Rovnaníkové CSc. za pomoc při vedení diplomové práce, za čas poskytnutý korekcím této práce a vstřícnost a cenné rady, se kterými mi pomohla v průběhu řešení. Mé poděkování patří též paní Naděždě Krmíčkové za spolupráci při získávání údajů pro experimentální část práce.

OBSAH

1. ÚVOD	9
2. CÍL PRÁCE	10
3. KŘEMELINA	11
3.1 Základní charakteristika	11
3.2 Rozsivky	11
3.3 Naleziště	13
4. VLASTNOSTI KŘEMELINY (DIATOMITU)	15
4.1 Základní vlastnosti	15
4.2 Přírodní pucolán	18
5. UPLATNĚNÍ KŘEMELINY VE STAVEBNICTVÍ	20
5.1 Lehčené tvárnice	20
5.2 Aplikace křemeliny ve směsných cementech	21
5.3 Křemelina v maltách	24
5.4 Lehké kamenivo	27
5.5 Využití k odsiřování v elektrárnách	29
5.6 Modifikátor asfaltových pojiv	30
6. VYUŽITÍ KŘEMELINY V OSTATNÍCH OBORECH	33
6.1 Vliv křemeliny na fyzikální vlastnosti půd	33
6.2 Křemelina jako filtrační materiál	33
6.3 Křemelina jako potravinový doplněk	35
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
7. METODIKA PRÁCE	36
8. POUŽITÉ METODY	38
8.1 Stanovení konzistence čerstvé malty	38
8.2 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku	38
8.3 Objemová hmotnost	38
8.4 Diferenční termická analýza	39

8.5	Rentgenová difrakční analýza	39
8.6	Zobrazení rastrovacím elektronovým mikroskopem	39
8.7	Síranová odolnost	40
8.8	Mrazuvzdornost	40
9.	CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH SUROVIN	41
9.1	Cement.....	41
9.2	Křemelina	41
9.3	Kalcinovaná křemelina	43
9.4	Písek.....	44
9.5	Voda.....	44
9.6	Superplastifikátor.....	44
10.	CEMENTOVÉ PASTY S KŘEMELINOU	45
10.1	Složení záměsi	45
10.2	Objemové hmotnosti.....	46
10.3	Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu	47
10.4	Diferenční termická analýza	49
10.5	RTG difrakční analýza.....	50
10.6	REM zobrazení	51
11.	CEMENTOVÉ MALTY S KŘEMELINOU	53
11.1	Složení záměsi	53
11.2	Objemové hmotnosti.....	54
11.3	Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu	55
11.4	Síranová odolnost	56
11.5	Mrazuvzdornost	62
12.	CEMENTOVÉ MALTY S KALCINOVANOU KŘEMELINOU	65
12.1	Složení záměsi	65
12.2	Objemové hmotnosti.....	66
12.3	Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu	67

13.	DISKUSE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR	69
14.	SEZNAMY	72
14.1	Použitá literatura	72
14.2	Seznam chemických vzorců a značek	74
14.3	Seznam zkratk	74
14.4	Seznam fyzikálních symbolů	75
14.5	Seznam obrázků	75
14.6	Seznam tabulek	77

1. ÚVOD

Již v 60. letech 19. století našla křemelina své uplatnění, kdy ji Alfred Nobel využil jako vhodný absorbent pro stabilizaci nitroglycerinu a vynalezl tak svůj převratný objev, dynamit. Díky své pórovitosti a izolačním schopnostem byla v 70. letech 20. století hojně využívána jako materiál pro výrobu lehčených tvárnic. Využito bylo i ložisko v Borovanech a společnost Calofrig tak produkovala izolační cihly, segmenty a tvarovky. Diatomitová zemina je materiál, který se v dnešní době hojně využívá v oblasti filtračních materiálů. Svoje uplatnění však nalézá i v ostatních oborech. Často diskutované téma je využití diatomu v oblasti nanotechnologií z důvodu struktury těchto schránek, do kterých jsou rozsivky schopny zabudovávat atomy křemíku s velikou přesností. Další možností jejich aplikace je oblast zemědělství, kde tato zemina má značný vliv na fyzikální vlastnosti půd. Jejich struktura, chemické složení a ostatní vlastnosti jsou důvodem řady výzkumů pro uplatnění ve stavebnictví. Vysoký obsah amorfního oxidu křemičitého udává jeho pucolánové vlastnosti a tak je možné křemelinu využít jako příměs pojiv kompozitů, ve kterých může částečně nahradit cement. Toto využití je výhodné jak z hledisek environmentálních tak i ekonomických. Přínosem však může být i fakt, že křemelina může v jisté míře ovlivnit i některé fyzikálně mechanické parametry těchto malt a betonů. Jedná se zejména o zlepšení mrazuvzdornosti a kyselinové a síranové odolnosti.

2. CÍL PRÁCE

Cílem této práce je popsat původ, výskyt a základní vlastnosti diatomitové zeminy. Dále je v teoretické části práce úkolem popsat její využití zejména ve stavebnictví a krátce i využití mimo tento obor.

Experimentální část práce se zabývá vlivem částečné náhrady portlandského cementu diatomitovou zeminou na vybrané parametry cementových malt. V první etapě je křemelina charakterizována jak ve své přírodní tak i kalcinované formě. V druhé etapě jsou zkoumány parametry cementových past s obsahem křemeliny do 10 %. Sledováno je zejména mineralogické složení, mikrostruktura, objemová hmotnost a pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. V další fázi jsou zkoumány parametry cementových malt s obsahem křemeliny do 10 % a sledována je navíc mrazuvzdornost a síranová odolnost těchto malt. V poslední etapě jsou pozorovány základní vlastnosti cementových malt s obsahem křemeliny v její kalcinované formě a provedeno je porovnání s parametry malt s obsahem přírodní diatomitové zeminy. Výsledky zkoušek jsou vždy porovnány s hodnotami stanovenými u referenčních vzorků.

3. KŘEMELINA

3.1 Základní charakteristika

Křemelina je sypký materiál, tvořený nejčastěji opálovými schránkami jednobuněčných řas známých jako rozsivky. V anglické literatuře je označována jako diatomaceous earth, tedy rozsivková zemina. V zahraniční literatuře ji také najdeme pod názvem diatomit, kde tento pojem zahrnuje zeminu složenou z diatom, což jsou ony schránky rozsivek. Tato zemina se vyskytuje v různých formách zpevnění. Sypká zemina tedy křemelina a dále také diatomitová břidlice jako zpevněná hornina břidličnatého charakteru s rovnoběžnou vrstevnatou stavbou. Loupe se v tenkých destičkách a má opálový tmel [1], [2].

Dalšími materiály, které tato zemina obsahuje, jsou jílové minerály v různém poměru zastoupení. Nejčastěji je přítomen kaolinit a illit [1].

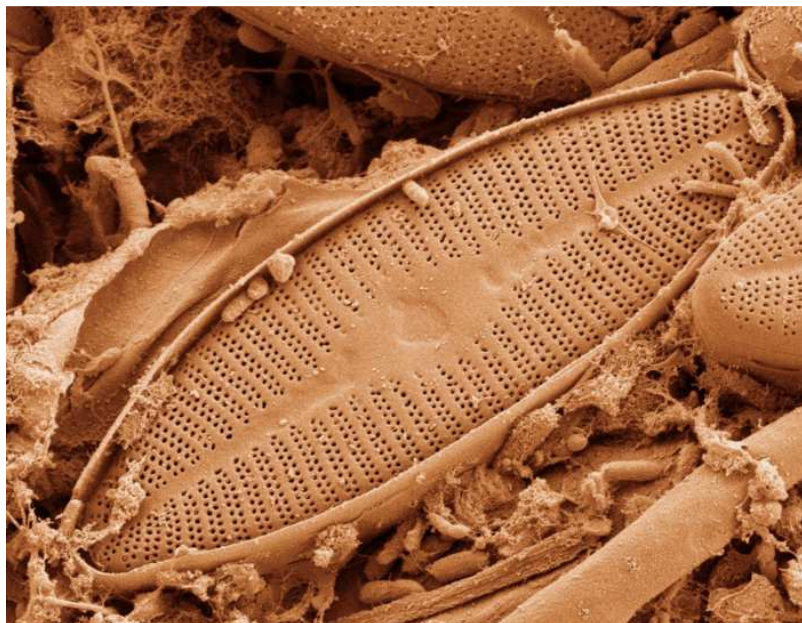
3.2 Rozsivky

Rozsivky řadíme mezi mikroskopické jednobuněčné hnědé řasy, které tvoří jedny z nejrozšířenějších organismů na Zemi. Nalezneme je zejména ve vodních ekosystémech, ale mohou obývat i terestrické biotopy. Jejich schránka, nazývaná frustula, je tvořena převážně oxidem křemičitým, který je základním kamenem pro tvorbu těchto řas. Schránka má většinou složitou strukturu s různými póry a žebrováním a je charakteristickým znakem jednotlivých druhů rozsivek, obr. 1 a 2. Vedle oxidu křemičitého je buněčná stěna obklopena organickým tenkým povlakem s malým množstvím kovových prvků [1], [3].

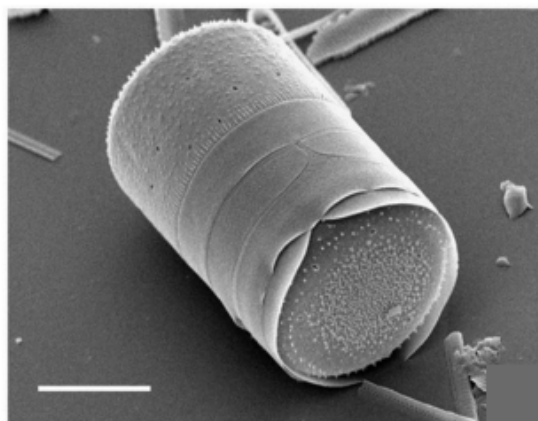
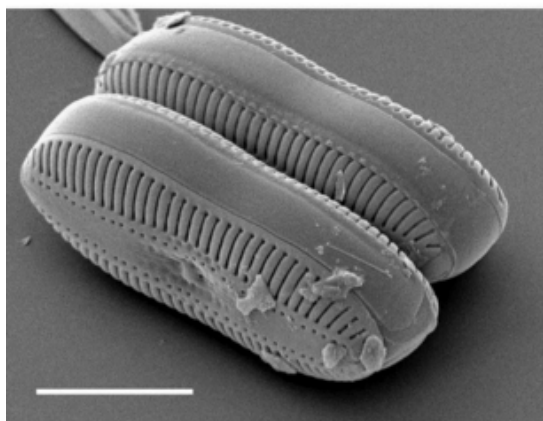
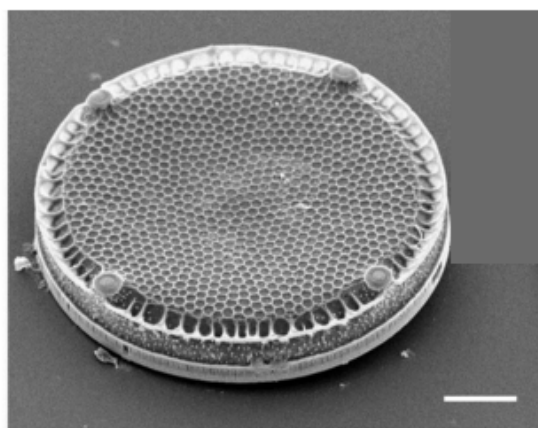
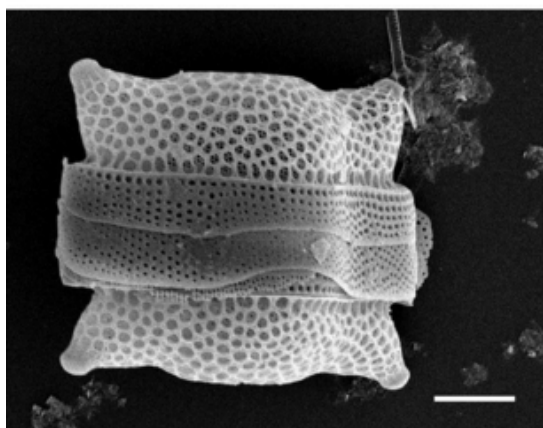
První zmínka o těchto organismech je datována na přelom prvohor a druhohor před 180 milióny let. Už tehdy se vyskytovaly v oceánech a památkou na ně jsou usazeniny na jejich dnech. Ze zásobních látek některých rozsivek vznikla také ložiska ropy. Schránky tedy tvoří křemelinu, jejíž přeměnou mohou vznikat další horniny, jako je například porcelanit a rohovec [3].

V poslední době se hojně diskutuje o využití rozsivek v oblasti nanotechnologií. Tyto řasy jsou totiž schopné zabudovávat do struktury své schránky atomy křemíku s velkou přesností, které nelze dosáhnout žádnou současnou technologií. Bodem zájmu se stává to,

abychom tyto řasy byli schopni přimět produkovat materiály s předem určenou trojrozměrnou nanostrukturou s takovou přesností jako své schránky [3].



Obr. 1: Detail struktury křemičitých frustul [4]

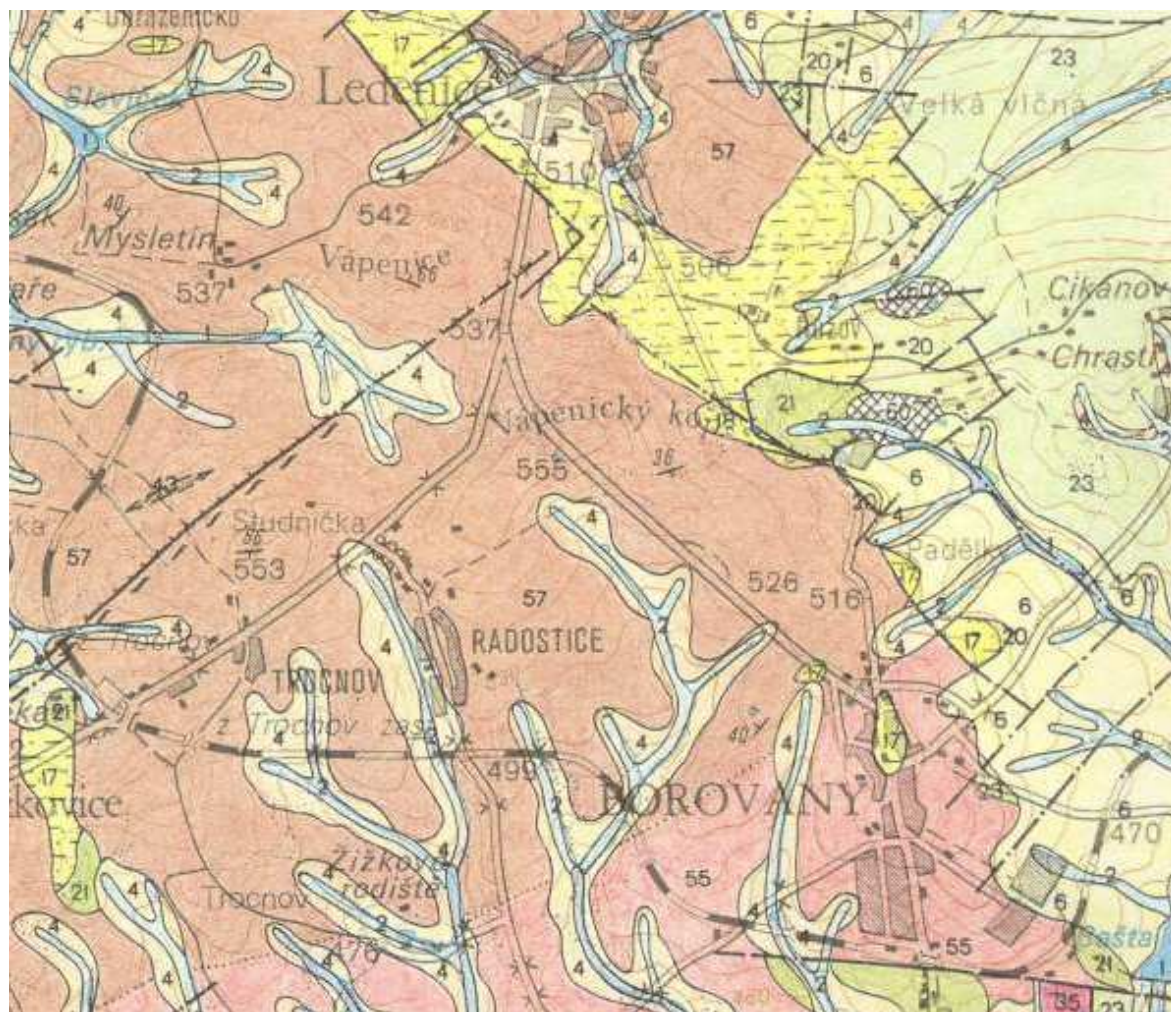


Obr. 2: Ukázky druhů schránek rozsivek, bílé úsečky vždy představují délku 10 μm [5]

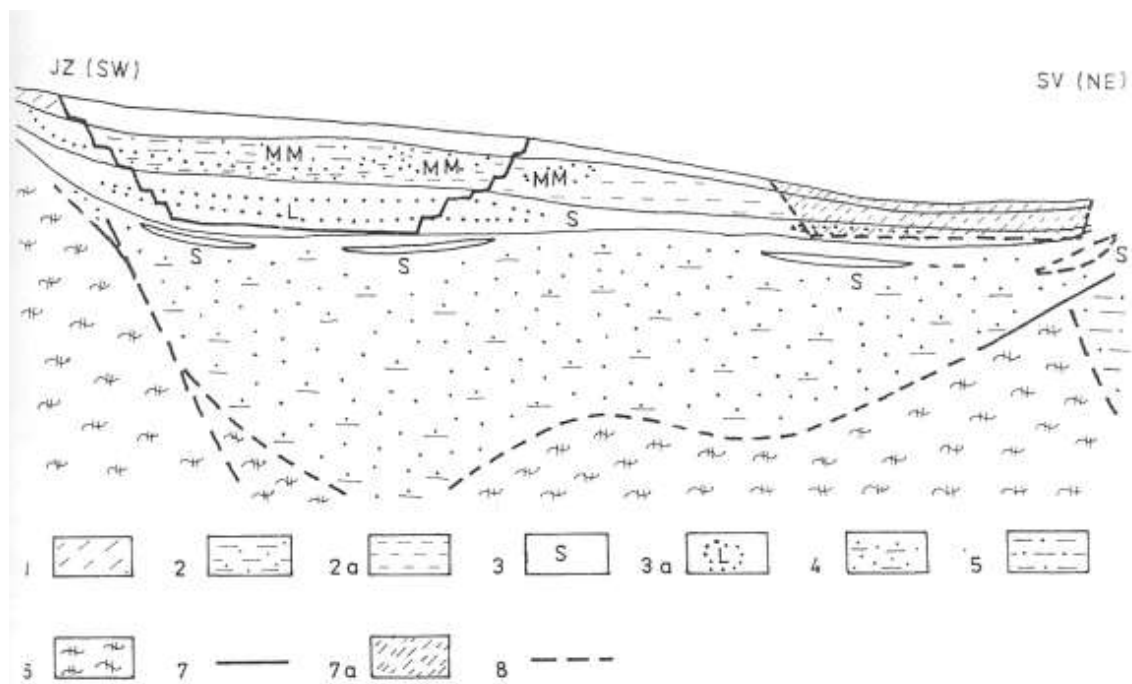
3.3 Naleziště

Křemelina vzniká usazováním rozsivkových organismů, respektive jejich křemičitých schránek a může být sladkovodního i mořského původu. Jejich vznik je znám již od spodní jury, velká ložiska pak vznikala ve třetihorách. Dnešní vytváření těchto ložisek je menšího rozsahu a orientováno na vodní pánve chladnějších oblastí. Příznivé podmínky pro vznik schránek rozsivek jsou sopečné oblasti, kde sopečný popel slouží jako významný zdroj anorganických látek důležitých pro jejich stavbu [3], [6], [7].

U nás jsou výskyty křemeliny neogenního stáří a sladkovodního původu. Naleziště u nás jsou drobná a orientována do okolí Bíliny, dále Hájku u Františkových lázní a větší, ložisko u Borovan poblíž Třeboně, obr. 3 a 4. Pro nás významná jsou také ložiska na Slovensku u Turové, Kozárovce, Jastrabé, Močiar a u Dúbravice poblíž Bánské Bystrice [8].

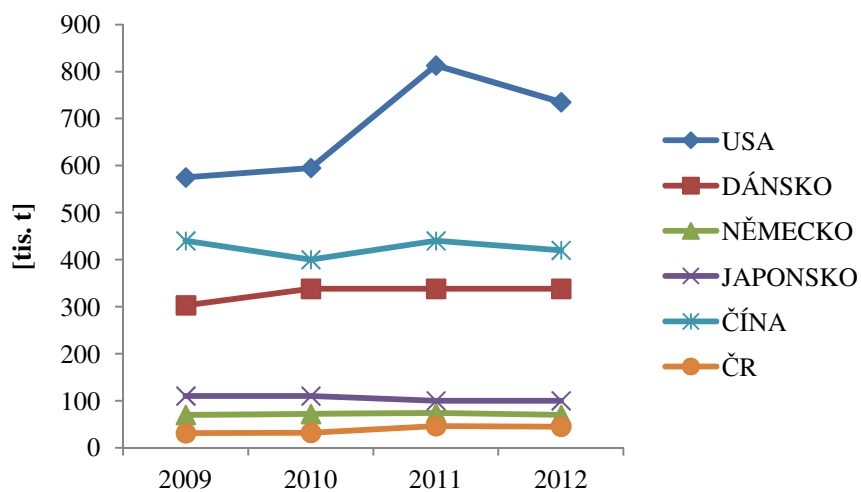


Obr. 3: Výřez z geologické mapy 1:50 000, list 32-22 České Budějovice (20 – neogén, mydlovarské souvrství, diatomitové sedimenty) [8]



Obr. 4: Geologický řez ložiskem Borovany (1 – kvartérní hlíny a spraše, 2 – lednické souvrství – písčité jíly a písky, 3 – křemelina mydlovarského souvrství, 3a – nejkvalitnější křemelina, 4 – zelené jíly na bázi písčité, 5 – klikovské vrstvy – rudohnědé jíly a písky, 6 – dvojslídne parafy, 7 – jílový lom, 7a – rekultivovaný lom, 8 – tektonické linie) [8]

Největší světová naleziště se nacházejí v Kalifornii, kde mocnost dosahuje až 400 m. Mezi další významné producenty se řadí Čína, Japonsko, Dánsko a Německo v okolí Hannoveru [7]. Těžená množství světových nalezišť jsou uvedena na obr. 5.



Obr. 5: Světová produkce křemeliny [7]

4. VLASTNOSTI KŘEMELINY (DIATOMITU)

4.1 Základní vlastnosti

Křemelina je velmi jemnozrnný jílovitý sediment, jehož charakteristické zabarvení závisí na čistotě, resp. množství a druhu příměsí. Křemelina téměř bez příměsí má barvu bílou, běžně dostupná křemelina bývá šedá až hnědavá [2], [6].

Základním parametrem je procentuální obsah amorfního SiO_2 , který se běžně pohybuje v rozmezí 70 – 90 %, záleží na druhu depozitu a rozsivek. Ložisko mořského původu může dosahovat až 97 %. Další přítomnou složkou je oxid hlinitý a doplňující oxidy železa, fosforu, vápníku, popřípadě sodíku a draslíku. Většina ložisek však doprovází různé množství kontaminujících složek. Běžná je přítomnost jílu, sádrovce, vápence, pyritu a různých biogenních fosílií [6].

Důležitou vlastností pro využití je pórovitost, která může dosahovat až 80 %. Pórová opálová struktura frustul obsahuje molekuly vody maximálně však do 10 % hmotnosti. Celkové množství volné vody v křemelině je však výrazně vyšší a pohybuje se od 10 do 60 % hmotnosti. Na množství přítomné vody závisí i hodnota sypné hmotnosti, která je ve vysušeném stavu od 0,08 až 0,26 g/cm³, ve vlhkém stavu od 0,16 až 0,48 g/cm³ [2], [6].

Dalšími významnými vlastnostmi je velmi nízká tepelná vodivost, vysoký bod tavení v rozmezí 1400 až 1750 °C, díky kterému je možno křemelinu využít jako žáruvzdorný materiál [6]. V tab. 1 jsou uvedeny vlastnosti křemeliny.

Tab. 1: Celkové srovnání chemických a fyzikálních vlastností mořských a kontinentálních (sladkovodních) ložisek křemeliny [6]

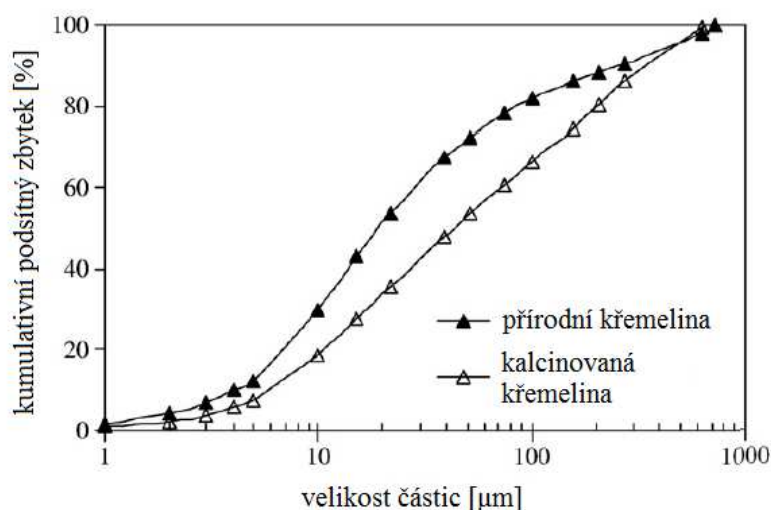
Faktor	Mořský depozit	Kontinentální (sladkovodní) depozit
obsah SiO ₂ [hm.%] křemeliny	70 - 97	70 - 90
obsah H ₂ O [hm.%] frustul	relativně nízké, > 1,9	relativně vyšší, < 9,6
obsah H ₂ O [hm.%] křemeliny	10 - 60	
kontaminující látky	rohovec, manganové konkrce, fosfáty (např. vivianit), zbytky škeblí	křemen, slída, živec, biogenní materiály jako je rašelina
	běžné v obou případech jsou jíly, sádrovec, vápenec, pyrit, fosílie rybích kostí	
plošný rozsah ložisek	rozsáhlejší	méně rozsáhlé
tloušťka ložisek	větší	menší
fyzikální vlastnosti frustul	velikost: 0,75 – 1000 μm, většinou 10 – 150 μm	
	obsah pórů: 10 – 30 % obj.	
	měrná hmotnost: 1,9 – 2,35 g/cm ³	
	tvrdost: 4,5 – 6,0 (dle Mohse)	
sypná hmotnost (na místě)	0,32 – 0,64 g/cm ³	
sypná hmotnost (vysušený stav)	0,08 – 0,26 g/cm ³	
sypná hmotnost (vlhký stav)	0,16 – 0,48 g/cm ³	
tvrdost	1,5 (dle Mohse; vzhledem k drolivosti)	
tepelné vlastnosti	nízká tepelná vodivost, teplota tavení 1400 – 1750 °C	

Křemelinu lze také kalcinovat. Běžně se kalcinuje na teplotu 1000 °C. Takovým tepelným upravením dochází ke konsolidaci struktury, tedy k natavení velmi jemné struktury, zvětšování částic a zvýšení hodnoty tvrdosti. Proces je doprovázen odstraněním organických doprovodných látek a zároveň oxidací železa, což může způsobit změnu barvy z šedé na okrovou či narůžovělou [6], [9]. Vliv kalcinace na distribuci velikosti částic uvádí graf na obr. 6.

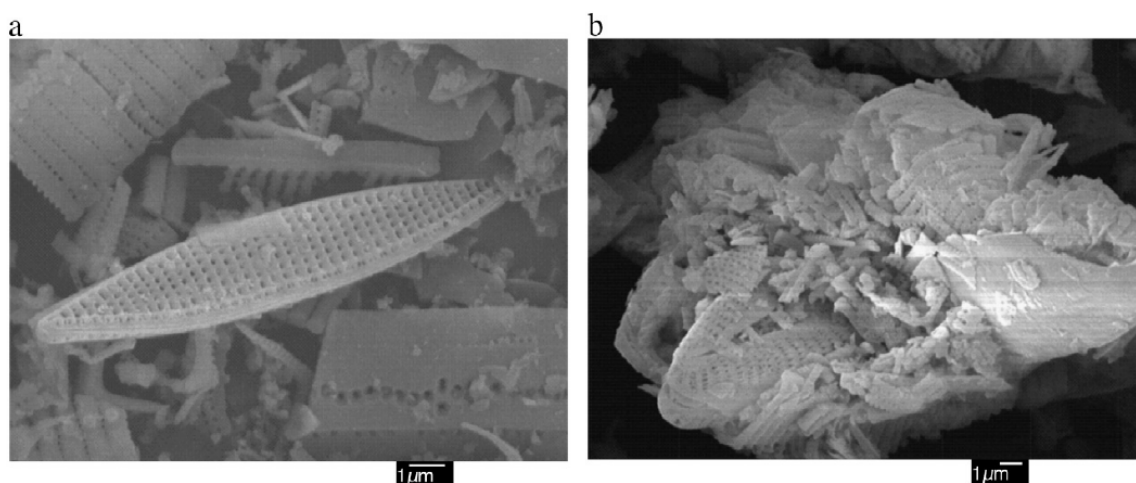
Janotka a kol. se zabývali použitím křemeliny jak ve své přírodní, tak i kalcinované formě. Předmětem zkoumání pak bylo sledování chemického složení a základních fyzikálních vlastností těchto diatomitových zemin. Následně bylo provedeno srovnání s metakaolinem [9]. V tab. 2 je uvedeno srovnání vlastností metakaolinu a přírodní křemeliny, mikrostruktura je zobrazena na obr. 7.

Tab. 2: Chemické složení a fyzikální vlastnosti metakaolinu (MK), přírodní křemeliny (CD) a kalcinované křemeliny (CCD) [9]

		MK	CD	CCD
vlhkost	[%]	0,19	4,65	1,14
ztráta žíháním	[%]	2,04	8,90	2,39
SiO ₂	[%]	61,86	56,68	63,70
Al ₂ O ₃	[%]	27,82	16,93	19,83
Fe ₂ O ₃	[%]	3,24	9,93	9,33
CaO	[%]	0,96	0,84	1,13
MgO	[%]	1,03	0,68	0,86
SO ₃	[%]	0,21	0,06	0,11
sypná hmotnost	[kg/m ³]	2790	2576	2738
měrný povrch	[m ² /kg]	260	1936	1796



Obr. 6: Distribuce velikosti částic přírodní a kalcinované křemeliny [9]



Obr. 7: REM zobrazení přírodní (a) a kalcinované (b) křemeliny [9]

4.2 Přírodní pucolán

Cement je jedním z nejdůležitějších stavebních materiálů na světě. Světová spotřeba portlandského cementu narostla ze dvou milionů tun v roce 1880 na dva miliardy tun v roce 2006. Každá tuna portlandského cementu vyžaduje přibližně 1,5 tuny vápence a značně velké množství fosilních paliv a elektrické energie. Emise CO_2 z cementové výroby vytváří velké environmentální obavy. Uvedená ekologická a ekonomická fakta vedou k potřebné redukci portlandského cementu skrze použití doplňkových materiálů. Běžnou složkou cementů pro obecné použití jsou přírodní pucolány, jejichž požadavky jsou specifikovány v normě ČSN EN 197-1 Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Dle počtu druhů pucolánů smíchaných s portlandským cementem získáváme buď binární, ternární či dokonce kvartární cementové systémy. Ukázalo se, že ternární kombinace je podstatně lepší a více efektivní než kombinace binární. Tyto systémy ukázaly výrazný předpoklad pro synergický efekt jako důsledek vzájemných reakcí dvou různých pucolánů [9], [10].

Cementový průmysl využívá pucolány přírodní (sopečné tufy, zeolit či některé druhy spongilitů) nebo syntetické. Syntetický pucolán se získává z průmyslových odpadů, jako je létavý popílek, struska nebo tepelným zpracováním jílu (metakaolin). Pucolánové cementy jsou na rozdíl od portlandského cementu v ekonomickém hledisku a s ohledem na životní prostředí výhodné, jejich účinky mají za následek snížení alkalicko křemičité reakce, zvýšení chemické odolnosti, vyšší dlouhodobé pevnosti. V dnešní době se však požadavky orientují také na izolační schopnosti a požadavky na hmotnosti konstrukcí. Diatomitová zemina se jeví jako slibný materiál, který dosahuje požadovaných vlastností uvedených výše [10].

Janotka a kol. se dále ve svém výzkumu zabýval studiem pucolanity křemeliny jak v přírodním tak i kalcinovaném stavu. Jako materiál byl použit jílovitý diatomit z ložiska v Jelšovci, kde tento deposit disponuje 3350 tunami suroviny. Kalcinovaná forma křemeliny byla připravena tepelnou úpravou na $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Pro odhad pucolánové aktivity byla použita obdoba Frattiniho testu. Výsledky tohoto testu ukazují, že 28 denní pucolanita přírodní křemeliny vykazuje 93 % vazebnou účinnost k CaO . Kalcinovaná křemelina dosahovala hodnoty 95 %. Pucolánová aktivita se mírně zvýšila v porovnání s jinými běžně používanými pucolány, např. létavý popílek – 87 %, metakaolin – 85 % a výrazně zvýšila oproti vysokopecní strusce – 57 %. Výsledky také poukazují na fakt, že kalcinace není nezbytně nutná, protože kalcinovaná křemelina má téměř ekvivalentní pucolanitu. Jelšovecký

jílovitý diatomit se jeví jako vhodný pucolán, plně srovnatelný s konvenčními pucolány, které se v současné době používají [11].

5. UPLATNĚNÍ KŘEMELINY VE STAVEBNICTVÍ

5.1 Lehčené tvárnice

Z křemeliny lze vyrábět mnoho druhů výrobků. V oboru stavebních a izolačních materiálů byla křemelina zpracovávána dvěma způsoby a to jako tvrzená, sem řadíme autoklávované výrobky a vápenokřemelinové směsi a jako pálená křemelina, což odpovídá izolačním cihlám, segmentům a tvarovkám vytvářeným a vypalovaným tradičním cihlářským způsobem. Z tvrzené křemeliny byly vyráběny dva typy desek a to pro střešní konstrukce a pro příčky, ale také dva typy tvarovek – třídutinové a čtyřdutinové – pro obvodové zdivo a příčky. Dále je možno vyrábět blokopanely a parapetní stavební dílce. Všechny uvedené tvarovky byly vyráběny v národním podniku Calofrig, Borovany, dnes LB Cemix s.r.o. [12].

Pro autoklávované výrobky byla výchozí surovinová směs tvořena křemelinou a dále pilinami, cementem, vápnem a samozřejmě vodou. Při přípravě výchozí směsi byla křemelina nejprve dávkována do rozplavovačů a po dokonalém rozplavení byl přidáván vápenný hydrát. Vzniklá suspenze, která obsahovala 60 až 65 % vody, se vypouštěla do míchaček typu Cyklon na předem připravenou směs, sestávající se z cementu a smrkových pilin. Směs se v míchačkách dále homogenizovala s cílem vytvořit směs s obsahem přibližně 45 % vody. Složení takové výrobní směsi kolísalo podle druhu výrobků a požadovaných vlastností, zejména pevností a objemové hmotnosti. Dalším technologickým krokem bylo vylišování a vytvrzování v autoklávech. Častým problémem byl fakt, že vlivem přítomnosti pilin byly výrobky po autoklávování velmi citlivé na změny relativní vlhkosti prostředí, takže docházelo k nadměrným objemovým změnám [12].

Křemelinové stavební izolační tvarovky byly označovány obchodním názvem Isostone a byly vyráběny buď jako čtyřdutinové pro obvodové zdivo, nebo jako třídutinové pro příčky. Vytváření probíhalo na dusacích strojích. Objemová hmotnost ve vysušeném stavu činila přibližně 750 kg/m^3 a pevnost v tlaku byla 4 MPa. Nasákavost byla limitována hodnotou 80 % a součinitel tepelné vodivosti hodnotou max. $0,15 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [12].

Křemelinové střešní desky se vyráběly obdobně, tedy pěchováním s ohledem na silné pružení pilinokřemelinové směsi. Vlastnosti byly obdobné jako u tvarovek Isostone až na pevnost v tlaku, která byla vyšší, respektive 7 MPa.

5.2 Aplikace křemeliny ve směsných cementech

Stamatakis a kol. zaměřili svůj výzkum na směsné cementy s příměsí diatomitové zeminy. Křemelinové vzorky byly odebrány z různých evropských zemí. Vzorky se vzájemně lišily v geologickém věku od miocénu až do pleistocénu a byly uloženy v kontinentálních až brakických podmínkách. Tyto podmínky ovlivnily několik vlastností zejména pak velikost částic, která byla u hornin kontinentálního původu menší než 10 μm [13].

V současné době v Řecku jsou běžně používány přírodní pucolány do směsných cementů, konkrétně se jedná o sopečné tufy. I když se v této zemi nachází několik rozsáhlých nalezišť křemeliny, nebylo jejich použití jako přírodních pucolánů dosud realizováno. Z toho důvodu bylo v této studii použito tří různých diatomitových zemin z odlišných ložisek v Řecku, dále pak byl využit jeden vzorek z Maďarska a jeden z Rumunska. Tyto materiály byly nejdříve podrobeny zkoušce měrné hmotnosti, chemické a mineralogické analýze, jejichž výsledky uvádí tab. 3 a tab. 4 [13].

Tab. 3: Mineralogická analýza vzorků křemeliny (mmj – převládající, mj – přední, md – střední, tr – stopový, prázdné buňky – nebyl identifikován minerál) [13]

	Řecko			Maďarsko	Rumunsko
	Zakynthos	Milos	Kréta	Erdobenyé	Adamclisi
Opal - A	mj	mj	mj	mmj	mj
Křemen	tr	md	mj	tr	mj
Kalcit	mj	md	mj		
Dolomit			tr		
Živec		md	tr	tr	tr
Smektit			md	md	md
Ilit		md	md		tr
Kaolinit		md		md	

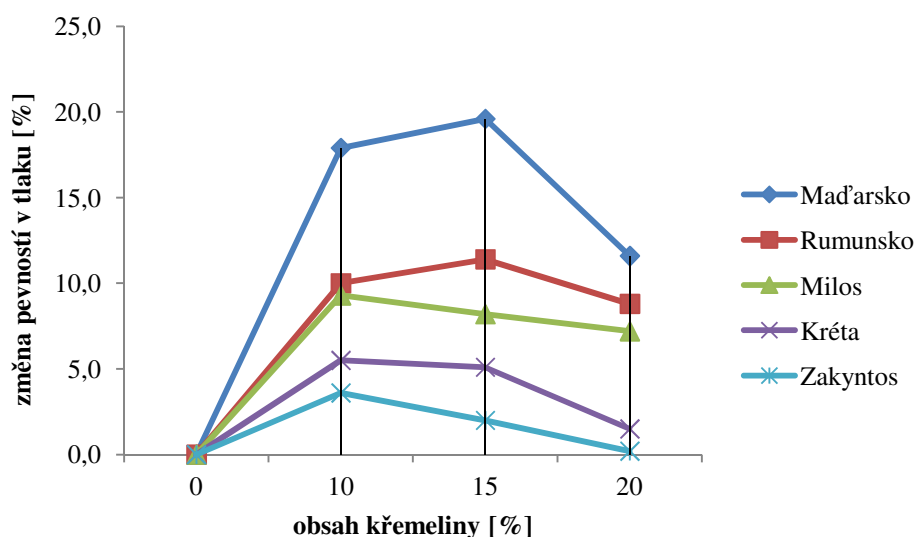
Tab. 4: Chemická analýza vzorků křemeliny (RS – reaktivní SiO₂, TS – sumární obsah SiO₂, IR – nerozpustný zbytek, LOI – ztráta žháním) [13]

	Řecko			Maďarsko	Rumunsko
	Zakyntos [%]	Milos [%]	Kréta [%]	Erdobenye [%]	Adamclisi [%]
SiO ₂	30,25	59,90	48,59	77,68	75,00
Al ₂ O ₃	2,02	7,68	5,66	4,14	9,80
Fe ₂ O ₃	1,01	2,36	3,48	3,23	3,85
CaO	32,97	9,50	16,79	1,09	0,70
MgO	1,07	1,55	2,42	1,98	1,98
K ₂ O	0,17	1,78	1,01	0,39	1,34
Na ₂ O	0,11	1,00	0,67	0,12	0,50
LOI	32,68	16,48	22,27	11,23	6,91
Total	100,28	100,25	99,89	99,86	100,08
IR	22,64	56,10	39,06	56,50	67,64
RS	25,50	45,02	28,20	69,07	50,49
RS/TS	0,84	0,75	0,58	0,89	0,69

Dalším krokem bylo sledování chování cementových past s příměsí těchto křemelin. Jako výchozí suroviny byl použit slínek portlandského cementu, sádrovec jako regulátor tuhnutí a voda. Celkem bylo vytvořeno 15 různých záměsí slínku a 5 % sádrovce s přidáním 10, 15 a 20 % těchto pěti druhů křemelin. Pro srovnání byly vytvořeny i záměsi referenční. Všechny složky byly pomlety v kulovém mlýně a následně míseny s vodou s požadavkem stejné konzistence. Byly sledovány pevnosti v tlaku po 1, 7 a 28 dnech na vyrobených zkušebních trámcích o rozměrech 20 × 20 × 100 mm. Výsledky uvádí tab. 5, procentuální změna pevností v tlaku v závislosti na množství přidané křemeliny je v grafu na obr. 8 [13].

Tab. 5: Fyzikální vlastnosti laboratorně připravených cementových past [13]

	náhrada slínku křemelinou [%]	měrný povrch [cm ² /g]	vodní součinitel [%]	1 denní pevnosti v tlaku [MPa]	7 denní pevnosti v tlaku [MPa]	28 denní pevnosti v tlaku [MPa]	změna pevností v tlaku [%]
Maďarsko	0	3030	25,2	14,6	38,6	53,4	0,0
	10	5830	29,6	20,1	43,8	63,0	17,9
	15	7480	32,0	19,0	42,7	63,9	19,6
	20	8890	36,0	17,5	38,8	59,6	11,6
Rumunsko	0	3290	25,0	15,4	39,7	52,8	0,0
	10	5160	28,4	18,0	41,9	58,1	10,0
	15	6000	31,0	17,1	40,6	58,8	11,4
	20	6850	31,4	16,1	39,1	57,5	8,8
Milos	0	3320	25,0	15,4	39,7	52,5	0,0
	10	4870	27,6	22,2	46,0	57,4	9,3
	15	5780	28,6	20,8	44,0	56,8	8,2
	20	5910	29,4	19,7	42,9	56,3	7,2
Kréta	0	3320	25,0	15,4	39,7	52,5	0,0
	10	4700	28,8	18,7	43,9	55,4	5,5
	15	5710	30,2	16,2	41,1	55,2	5,1
	20	5820	31,0	13,4	36,4	53,0	1,5
Zakynthos	0	3340	26,2	19,8	42,7	55,0	0,0
	10	4800	28,2	18,0	43,7	57,0	3,6
	15	5400	28,4	18,8	43,0	56,1	2,0
	20	6560	28,8	17,2	41,8	55,1	0,2



Obr. 8 Procentuální změna pevností v tlaku v závislosti na množství přidané křemeliný [13]

Malá velikost zrna diatomitových zemin přispívá k vysoké hodnotě měrného povrchu příslušných směsných cementů, což koresponduje s vysokým požadavkem vodního součinitele. Pevnostní charakteristiky jsou ovlivněny množstvím přidané křemeliny, zejména z hlediska pucolánové reakce mezi křemelinou a hydroxidem vápenatým, který vzniká při hydrataci alitu. Výsledkem této reakce jsou C-S-H a C-A-H sloučeniny, které mohou zvyšovat pevnostní charakteristiky a trvanlivost cementových kompozitů. Z výše uvedeného grafu vyplývá, že optimální použití křemeliny je do náhrady 15 %. Použití vyššího množství této příměsi může vést v důsledku velmi vysokého měrného povrchu a tím i adsorpci velkého množství vody, která nebude využita k hydrataci, ke ztrátám pevností. Nejvyšších pevností dosáhl vzorek s náhradou maďarské křemeliny, kde výsledky korespondují s mineralogickým složením tohoto materiálu, respektive největším obsahem reaktivního SiO_2 . Avšak přítomnost jemnozrnného biogenního kalcitu je dalším parametrem, který je potřeba vzít v úvahu, protože by také mohl mít vliv na výsledné pevnosti těchto past [11], [13].

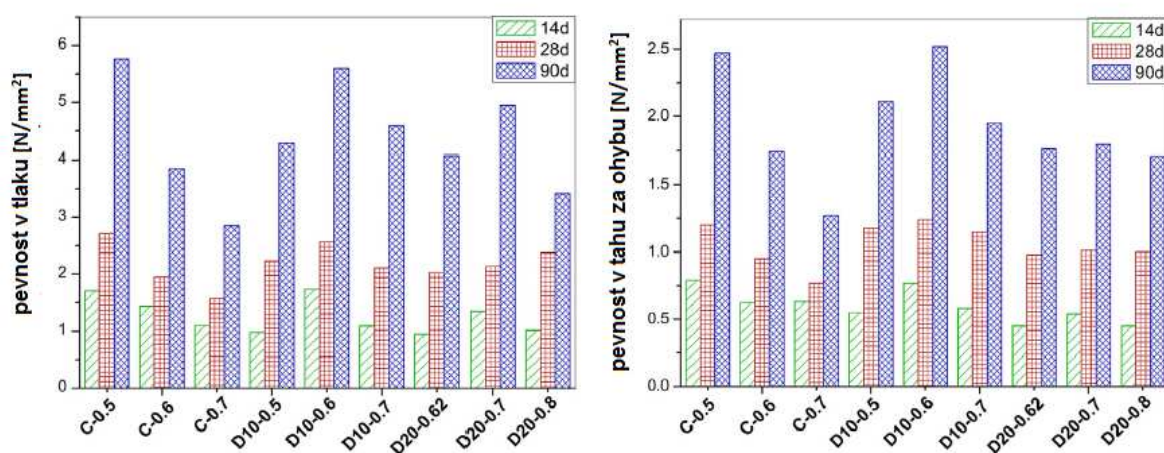
Souhrnně lze konstatovat, že diatomitové horniny by mohly být použity k výrobě směsných cementů s dobrými pevnostmi. Problémy při výrobě betonu vyplývají z vysokého požadavku vodního součinitele, ale mohou být překonány použitím superplastifikátorů [13].

5.3 Křemelina v maltách

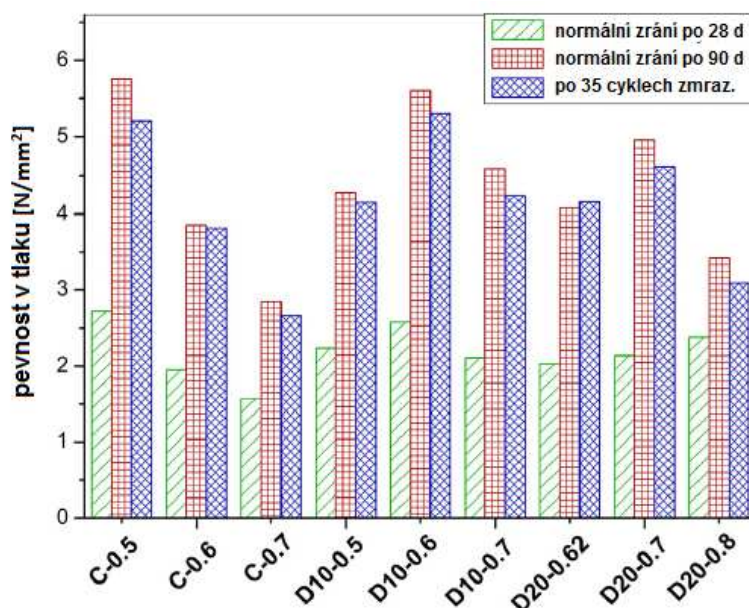
Ve většině malt historických objektů řeckého i římského období bylo použito jako pojivová složka hydraulické vápno, vyráběné z vypáleného vápence, který obsahuje určité množství jílovitých nečistot. Od objevu portlandského cementu se použití vápna či vápenného hydrátu snížilo a cement byl díky svým unikátním vlastnostem používán jako pojivový materiál na většinu oprav architektonického dědictví i k výrobě nových malt. Nicméně požadavky v oblasti restaurování směřují k používání výhradně vápenných malt. Tyto skutečnosti vedly k tendenci zlepšit některé fyzikálně mechanické a fyzikálně chemické vlastnosti těchto malt [26], [27].

Shuqiang a kol. se ve své práci zabývali hledáním takové hydraulické malty, která bude vykazovat lepší vlastnosti, zejména pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu, mrazuvzdornost a odolnost vůči kyselému a síranovému prostředí. Pro dosažení těchto cílů použili diatomitovou zeminu jako částečnou náhradu přírodního hydraulického vápna. Křemelina byla použita v 10 a 20 % hmotnosti pojiva a vzhledem k velkému požadavku vody byly malty

navrženy i s různými vodními součiniteli. Vlastnosti byly sledovány po 14, 28 a 90 dnech. První výsledky ukázaly zlepšené pevnostní charakteristiky po 14 dnech, což je přičítáno pucolánové reakci mezi amorfním SiO_2 z křemeliny a Ca(OH)_2 z vápna, výsledky jsou uvedeny na obr. 9. Procentuální náhrada a vodní součinitel znatelně ovlivnily objemovou hmotnost a pórovitost těchto malt. Všechny vzorky s příměsí křemeliny vykazovaly dobrou mrazuvzdornost (obr. 10) a odolnost vůči kyselému a síranovému prostředí. Komplexně vzato, jako nejvýhodnější se jevila malta s obsahem 10 % křemeliny a vodním součinitelem 0,6 [27].

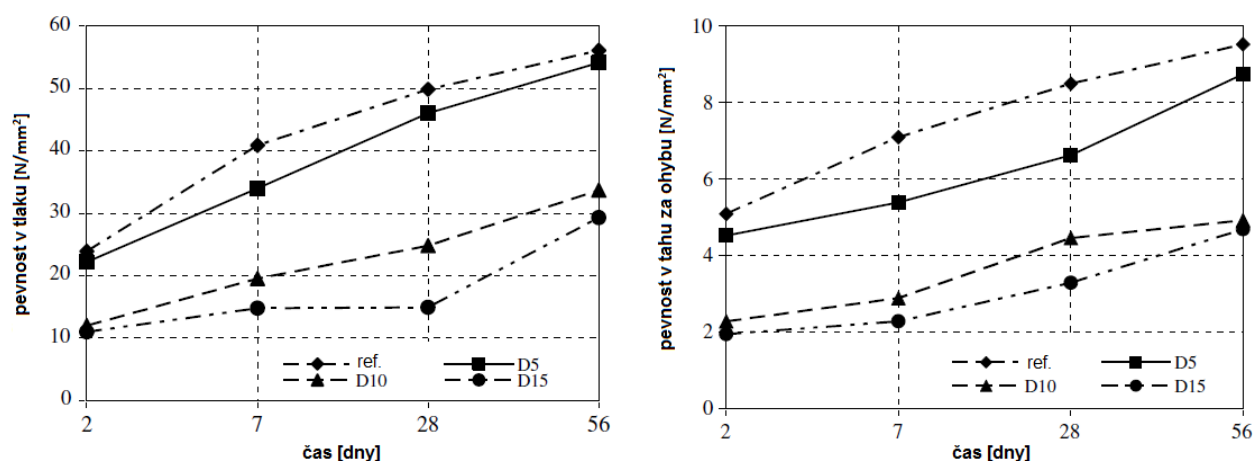


Obr. 9: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu malt referenčních a s příměsí křemeliny (C - bez příměsí křemeliny, D - s příměsí křemeliny, 0,5 – 0,8 vodní součinitel) [27]

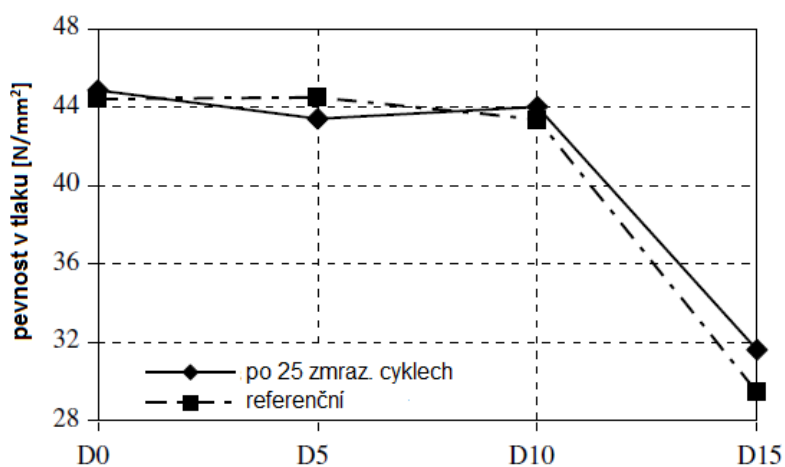


Obr. 10: Mrazuvzdornost malt referenčních a s příměsí křemeliny [27]

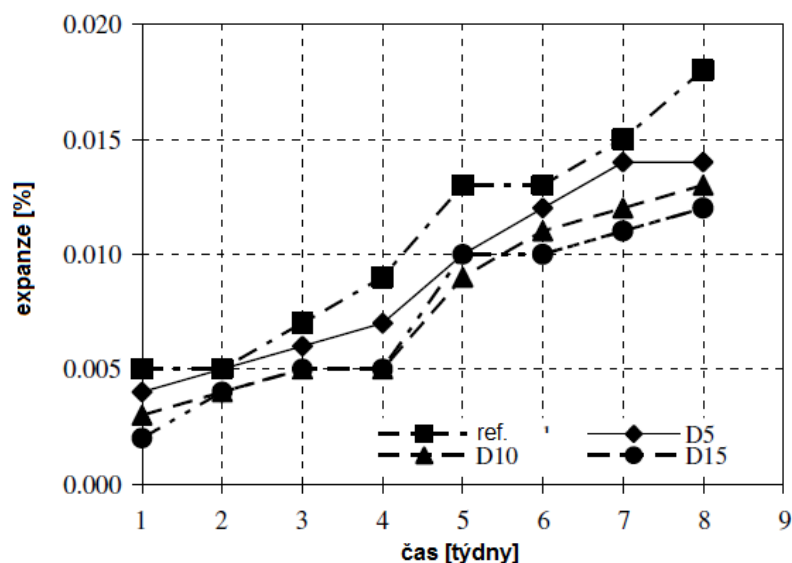
Yilmaz a kol. se ve svém výzkumu zabývali použitím diatomitové zeminy ložiska v Turecku jako částečné náhrady cementu v cementových maltách. Náhrada křemelinou byla provedena v 5, 10 a 15 % hmotnosti pojiva, zatímco kamenivo a vodní součinitel zůstávaly konstantní. Byly stanovovány pevnosti v tlaku v tahu za ohybu, mrazuvzdornost a síranová odolnost. Výsledky ukázaly, že pevnosti malty se snižují s rostoucím obsahem diatomitu (obr. 11). Malta obsahující 5 % křemeliny vykazovala vyhovující hodnoty tureckých standardů. Pevnosti po 25 cyklech zmrazování a rozmrazování byly vyjma vzorku s 5 % křemeliny vždy vyšší než u vzorků referenčních (obr. 12). Obecně lze prohlásit, že síranová odolnost malt s příměsí diatomitu vzrůstala s jeho obsahem (obr. 13). Malta s obsahem 10 a 15 % křemeliny vykazovala vynikající trvanlivost a síranovou odolnost [28].



Obr. 11: Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu malt referenčních a s příměsí křemeliny [28]



Obr. 12 Mrazuvzdornost cementových malt s příměsí křemeliny [28]



Obr. 13: Síranová odolnost (prostředí 5% Na₂SO₄) [28]

5.4 Lehké kamenivo

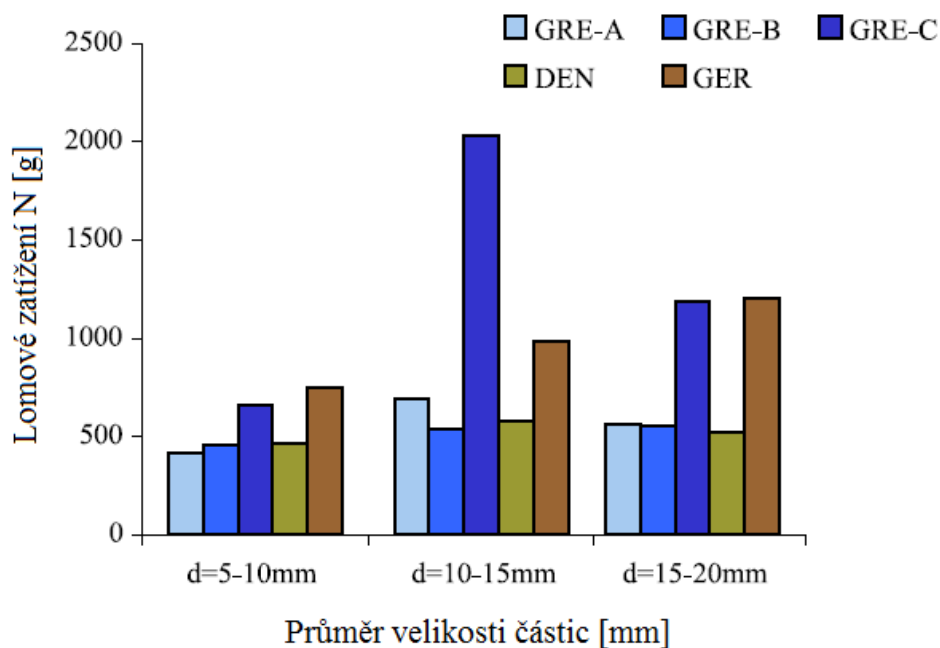
Lehké kamenivo přírodního a umělého původu se v současné době využívá do lehkého konstrukčního betonu, v prefabrikovaných stavebních dílcích, silničních povrchových materiálech, jako volné izolační výplně, ale také v zahradnictví a hydroponii. Ve většině evropských zemí je výroba umělého lehkého kameniva založena především na vypalování jílovitých hornin, které obsahují expandované jíly, jako je smektit a vermikulit a běžně se využívá pilin jako hořlavého materiálu.

Křemelinou jako výchozí surovinou pro tuto výrobu se zabýval Fragoulis a kol. Předmětem jejich výzkumu byl velký depozit jílovité diatomitové zeminy ve vnitrozemí Řecka, která obsahuje kromě amorfního SiO₂ značné množství smektitu a vermikulitu. Důvodem této myšlenky byly její vlastnosti a podobnost se sedimenty v Dánsku a Německu, které se běžně používají pro výrobu lehkého kameniva [14].

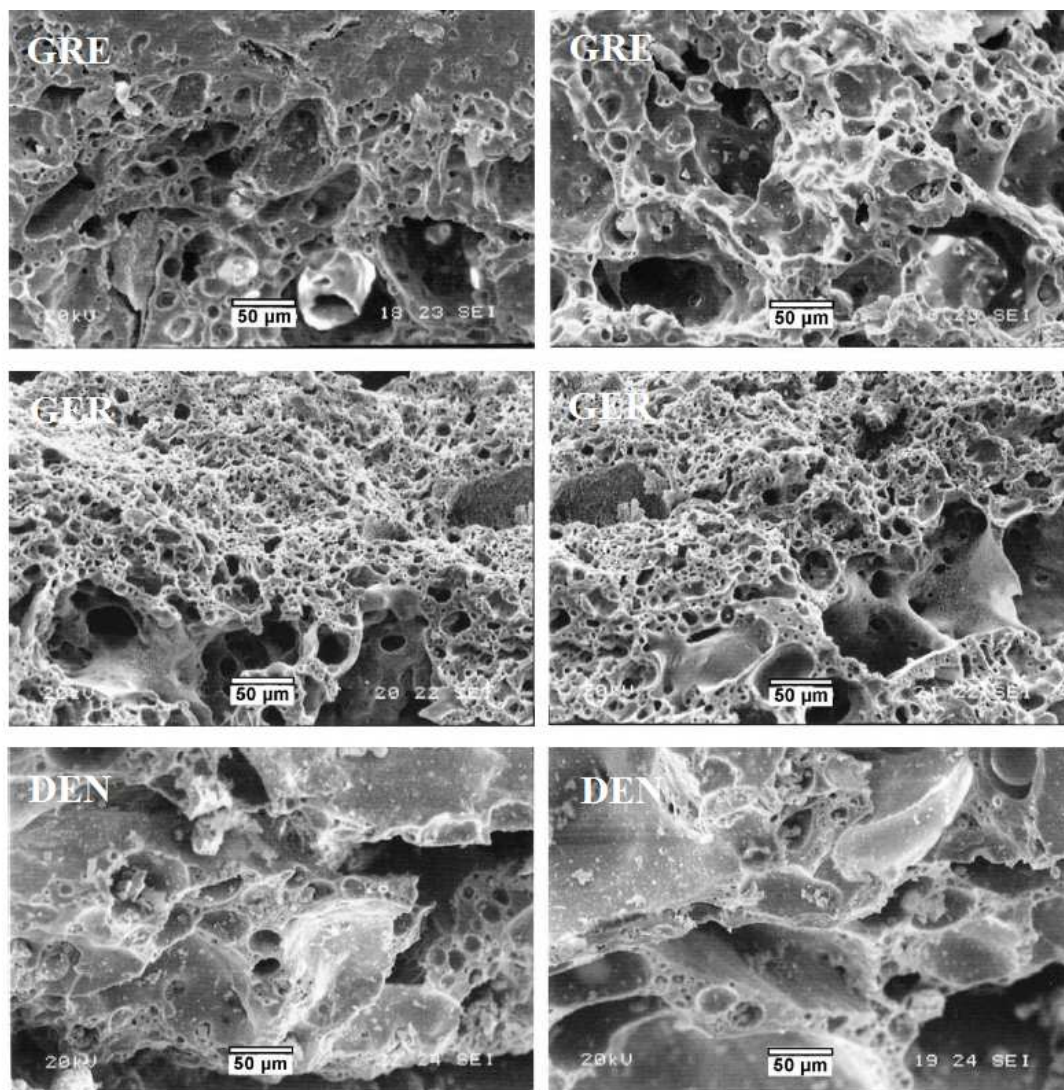
Pro přípravu vzorků byla křemelina vysušena při teplotě 100 °C, dále smíchána s pilinami (v množství 2; 3,5 a 5 % hmotnosti) s vodním součinitelem 0,5, granulována a vypálena při teplotě 1100 °C [14].

Výsledky ukázaly, že slinuté výrobky třech různých záměsí jsou většinou složeny ze sklovité fáze zachycující dutiny ve velikosti od 2 do 250 μm. Mulit, hercynit a hematit patří

mezi nově tvořené minerální látky obsažené ve všech testovaných skupinách. Pórovitost byla menší než u komerčně vyráběného lehkého kameniva v Dánsku a Německu. Dochází k postupnému zvýšení velikosti pórů od povrchu dovnitř. Lomové zatížení všech skupin koresponduje s hodnotou jejich objemové hmotnosti. Celkově nejlepších vlastností dosahoval vzorek s obsahem 5 % pilin. Obecně lze však říci, že laboratorně připravené lehké kamenivo z křemeliny z Řecka má podobné technické vlastnosti jako kamenivo komerčního původu [14]. Závislost velikosti lomového zatížení na průměru velikosti částic uvádí graf na obr. 14 a mikrostruktura zkoumaného vzorku i vzorků srovnávacích je zobrazena na obr. 15.



Obr. 14: Závislost lomového zatížení na průměru velikosti částic (GRE-A: studovaný vzorek s příměsí 2 % pilin, GRE-B: studovaný vzorek s příměsí 3,5 % pilin, GRE-C: studovaný vzorek s příměsí 5 % pilin, DEN: dánské lehké kamenivo, GER: německé lehké kamenivo) [14]

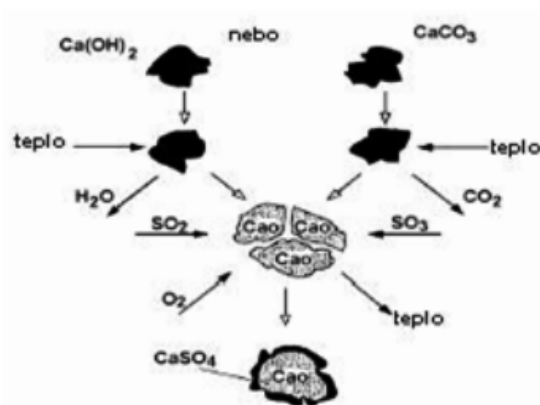


Obr. 15: Mikrostruktura (GRE: studovaný vzorek lehkého kameniva, GER: německé lehké kamenivo, DEN: dánské lehké kamenivo) [14]

5.5 Využití k odsiřování v elektrárnách

Z ekologického hlediska dochází v dnešní době k zpřísnění nařízení a vyhlášek týkajících se emisních limit látek znečišťujících životní prostředí. Problematika se týká zejména odsiřovacích procesů v tepelných elektrárnách a emisí SO_2 z kouřových plynů. Při těchto procesech je buď do spalovacího zařízení, nebo do spalin dávkován odsiřovací sorbent. U suchých metod dochází k adsorpci SO_2 na pevný povrch sorbentu. Jako odsiřovací médium se běžně využívá CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 nebo $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Při dávkování těchto surovin dochází nejprve k dehydrataci nebo dekarbonizaci. V další fázi pak dochází k přímému

odsíření, popřípadě k vazbě dalších škodlivých látek [15], [18]. Reakce SO_2 s CaO je schématicky znázorněna na obr. 16.



Obr. 16: Reakce SO_2 na povrchu zrna CaO [16]

Při reakci je velmi důležitá velikost reakčního povrchu, respektive měrný povrch sorbentu. Čím je reakční povrch větší, tím má odsířovací proces mnohem větší účinnost. Z toho důvodu musí být vápenec, popřípadě jiné suroviny velmi jemně namlety (velikost částic menší než $60\ \mu\text{m}$). Toto hledisko sebou nese značné náklady na úpravu těchto sorbentů [16], [18].

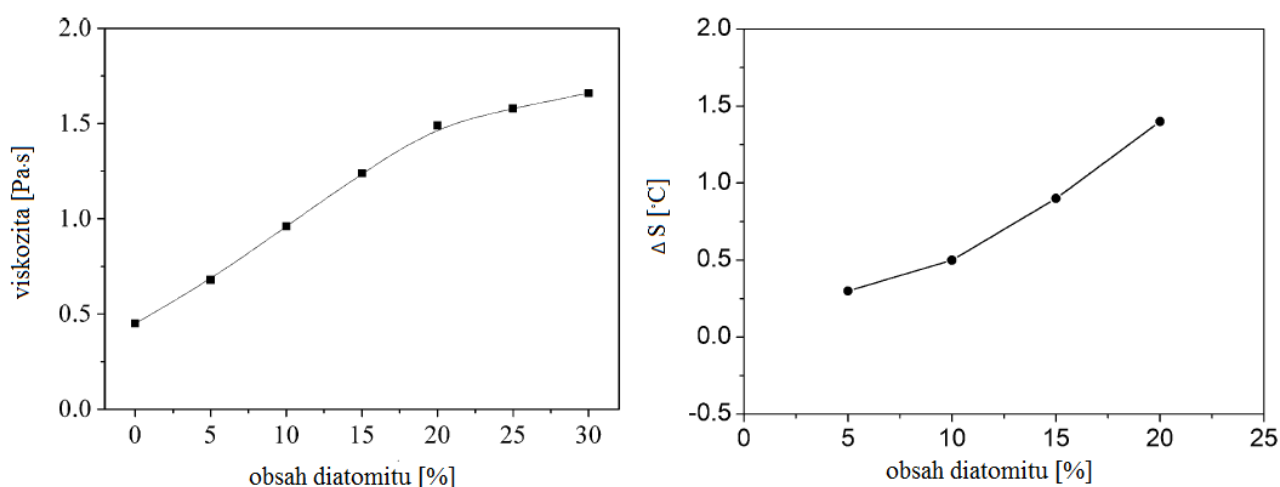
Maina a kol. se ve své studii zabývali touto problematikou. Ke zvýšení reaktivity vápna byla použita diatomitová zemina. Bylo provedeno laboratorní mokré a suché odsíření spalin, dále pak B.E.T. analýza pro zjištění měrného povrchu sorbentu. Vzorky byly zkoumány i pod rastrovacím elektronovým mikroskopem pro pochopení chování sorbentu. Vzhledem k velkému měrnému povrchu křemeliny byly předpoklady zvýšení reaktivity potvrzeny a dále byly navrženy optimalizační experimenty, které zahrnovaly vliv teploty, poměr vápna a diatomitu a poměr pevné a kapalné fáze [17], [18].

5.6 Modifikátor asfaltových pojiv

Asfalt je označení organické směsi s různým chemickým složením, jenž je široce využíván jako adhezivní materiál v mnoha oblastech. Díky svým viskoelastickým vlastnostem se zejména využívá do konstrukce silničních vozovek v zastoupení 4 až 8 % hmotnosti.

Bohužel asfaltové pojivo má i své negativní vlastnosti. Při vysokých teplotách se stává kapalným a dochází tak k prosedání konstrukce a naopak nízké teploty způsobují jeho křehnutí a materiál tak degraduje. Navíc dnešní zvyšující se zatížení pozemních komunikací, nárůst dopravy a agresivní prostředí nijak nepřispívá trvanlivosti asfaltových poživ. Jako řešení se jeví modifikace tohoto pojiva modifikačními přísadami. Používají se různé materiály, jako jsou například přírodní polymery (kaučuk, celulóza), jednorozměrné plastomery a elastomery a duroplasty (epoxidové pryskyřice, polyuretany, polyestery). Nicméně málokterý polymer je kompatibilní s asfaltem, je schopen být uveden do směsného procesu běžnými míchacími zařízeními a při dlouhodobém skladování při vysoké teplotě dokáže zachovat své primární vlastnosti. Proto se objevují další tendence k prozkoumání nových modifikátorů s lepšími vlastnostmi [19].

Cong a kol. se ve své práci zabývali využitím křemeliny jako modifikátoru těchto poživ. Důvodem byly některé její vlastnosti, především nízká hmotnost, vysoká pórovitost a silné sorpční schopnosti. Modifikovaná asfaltová pojiva byla připravena tak, že se tavenina promísila s různými obsahy diatomitu (5, 10, 15, 20, 25 a 30 %). Chemické vlastnosti tohoto pojiva byly analyzovány FTIR spektroskopií, respektive experimentální spektroskopickou technikou. Dále byly zkoumány účinky diatomitu na fyzikální vlastnosti a dynamické reologické chování modifikovaného asfaltu. Též byla studována stabilita při vysoké teplotě a skladovací stabilita [19]. Vliv křemeliny na viskozitu a skladovací stabilitu je znázorněn na obr. 17.



Obr. 17: Závislost viskozity a skladovací stability na obsahu diatomitu [19]

Výsledky analýz modifikovaných asfaltových pojiv ukázaly, že klíčovým faktorem diatomitů je jejich obsah amorfního SiO_2 a měrný povrch. Při míšení mezi asfaltem a diatomitem nedošlo k žádné chemické reakci, jednalo se pouze o fyzické skládání vlastností asfaltů a křemeliny. Skladovací stabilita se snižuje s rostoucím obsahem diatomitové zeminy, nicméně rozdíl mezi 5 % a 20 % náhradou nebyl větší než 1,5 °C. Vyjma toho křemelina zvyšuje viskozitu a má vliv na termo-oxidační odolnost vůči stárnutí asfaltových pojiv [19].

6. VYUŽITÍ KŘEMELINY V OSTATNÍCH OBORECH

6.1 Vliv křemeliny na fyzikální vlastnosti půd

Organické i anorganické půdní příměsi se běžně používají pro zlepšení půdních fyzikálních i chemických vlastností, které podporují růst rostlin. Mezi často používané se řadí syntetické polymery, jako jsou půdní polyakrylamid a polyvinylalkohol. Nicméně problémem těchto materiálů je to, že mohou být snadno degradovány mikroorganismy, tím jsou jejich účinky pouze přechodné a často vyžadují dodatečné úpravy. Přídavek organických příměsí může zlepšit půdní prostředí tím, že zvyšuje úrodnost půdy. Ale některé zdroje organických příměsí mohou obsahovat těžké kovy a rozpustné soli, které by mohly být škodlivé pro půdu a rostliny a mohly by být zdrojem kontaminace vzhledem k jejich potenciálnímu výluhu do podzemních vod [20].

Běžné je však i použití anorganických příměsí včetně kalcinovaných jílových minerálů, klinoptilolitu, pěnové břidlice, pemzy, slinutého popílku, strusky, perlitu a vermikulitu. Diatomitová hornina se běžně pro úpravu půdy sice nepoužívá, ale v poslední době se objevilo několik studií zabývajících se použitím křemeliny. V jedné takové studii se Aksakal a kol. [20] zabývali vlastnostmi diatomitu, skrze které dokáže zlepšit například kapilární vodní kapacitu (schopnost půdy zadržet vodu pro potřeby rostlin v kapilárních pórech) a stabilitou půdních agregátů. Schopnost rozsivkové zeminy podržet ve svých pórech vodu je především velkým přínosem pro písčité a písčitohlinité půdy. Dalším velkým přínosem této horniny je její adsorpční schopnost, díky které je schopna zabránit vymývání různých hnojiv použitých pro zlepšení podmínek pro pěstování rostlin. Hnojiva jsou většinou velice rychle vymývána dešťovou či závlahovou vodou. Dále díky své vysoké pórovitosti provzdušňuje půdu a zabraňuje tím převlhčení a tím vzniku plísni a zahnívání kořenů.

6.2 Křemelina jako filtrační materiál

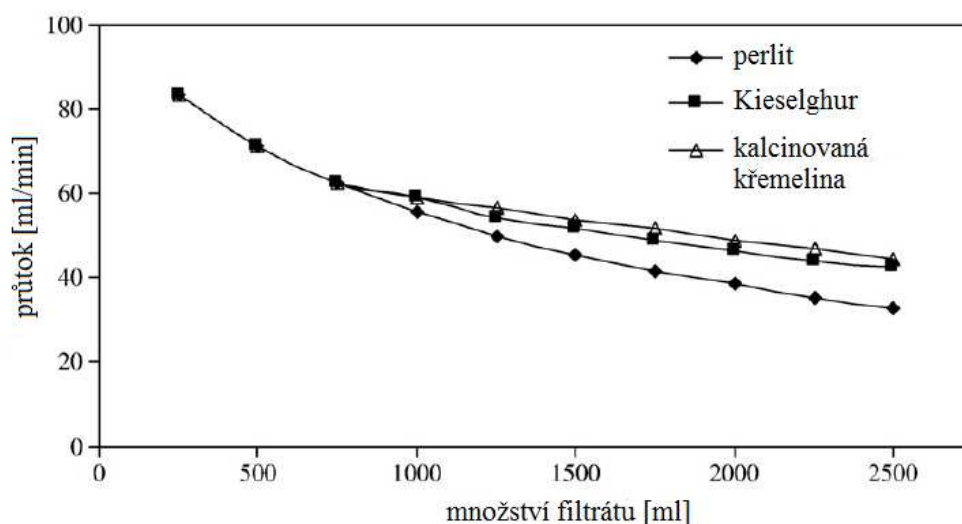
V potravinářském průmyslu se křemelina běžně používá k filtraci cukrového sirupu, piva, destilátů, vína, ovocných šťáv, vody, ale také minerálních a rostlinných olejů. Pro takovou aplikaci je však tento materiál potřeba náležitě upravit. Po rozmělnění jsou obvykle odděleny nečistoty za použití pneumatického odlučovače a magnetického separátoru. Pro získání

lepších vlastností pro filtraci je potřeba dále křemelinu kalcinovat. Oxid hlinitý, většinou přítomný v jílovité frakci rozsivkové zeminy, může zalepovat póry diatomitových částic a tak bránit filtračním schopnostem. Oxidy železa a organické materiály jsou také nežádoucí nečistoty, protože mohou změnit organoleptické vlastnosti výsledného produktu. Zařízení pro kalcinaci je rotační pec, kde se křemelina kalcinuje při 870 až 1100 °C (teplotní režim je volen s ohledem na vlastnosti suroviny). Při kalcinaci může být také použit přírůstek Na_2CO_3 nebo jiných sodných solí. Teplotní režim a množství a složení tavidla umožňuje vyrábět produkty schopné různé rychlosti filtrace [21], [22].

Křemelina je velmi vhodný materiál z hlediska velikostí pórů, které jsou natolik malé, že jsou schopny odseparovat většinu zákalotvorných látek, ale na druhou stranu jsou natolik velké, že neodbourávají žádoucí rozpuštěné látky. Úroveň účinnosti filtrace křemelinou je však zásadně závislá na technické koncepci a konstrukci použitého filtračního zařízení. U těchto zařízení je nejdůležitější faktor jejich mechanická pevnost vlastního nosiče vrstvy diatomitové zeminy. Nejčastěji využívané jsou filtry svíčkové, vinuté z ocelového drátu lichoběžníkového průřezu [21], [22].

Vzhledem k původnosti křemeliny je i po jejím využití ve filtraci bezproblémově likvidovatelná. Je ji možno využít v zemědělství jako organikou obohacené hnojivo, nebo jen jako provzdušňovací přísadu v těžších půdách. Existuje možnost křemelinu regenerovat a opětovně využít k filtraci, ale tyto procesy se vzhledem k ekonomickým nákladům jeví jako nerentabilní [21], [22].

Ediz a kol. [21] zaměřili svůj výzkum na porovnání filtračních schopností diatomitu z regionu Alayunt-Kutahya. Tato křemelina nenašla doposud svoje využití. Filtrační schopnosti byly porovnávány s průmyslově používaným perlitem a místním běžně používaným filtračním materiálem pro filtraci piva (ozn. Kieselghur). Výsledky jsou zaznamenány na obr. 18.



Obr. 18: Závislost množství filtrátu na průtoku [21]

6.3 Křemelina jako potravinový doplněk

DPURE, Mineralion, Diatom PLUS jsou obchodní názvy, pod kterými je možno zakoupit potravinářskou křemelinu využívanou v potravinových doplncích. Za posledních pár let se obsah křemíku v půdě mnohonásobně snížil v důsledku přítomnosti pesticidů. Perorálním užíváním křemeliny lze chybějící křemík snadno doplnit. Pro lidský organismus má tento prvek obrovský význam. Je součástí mnoha enzymů, spolu s vápníkem a hořčíkem se podílí na stavbě kostí a tvorbě pojivových tkání. Má vysoké protizánětlivé účinky a proto je používán i jako potravinový doplněk pro léčbu některých onemocnění, není to však léčivo. Je možné ho využívat i pro domácí zvířata pro doplnění minerálů a šetrné zbavení parazitů [23], [24], [25].

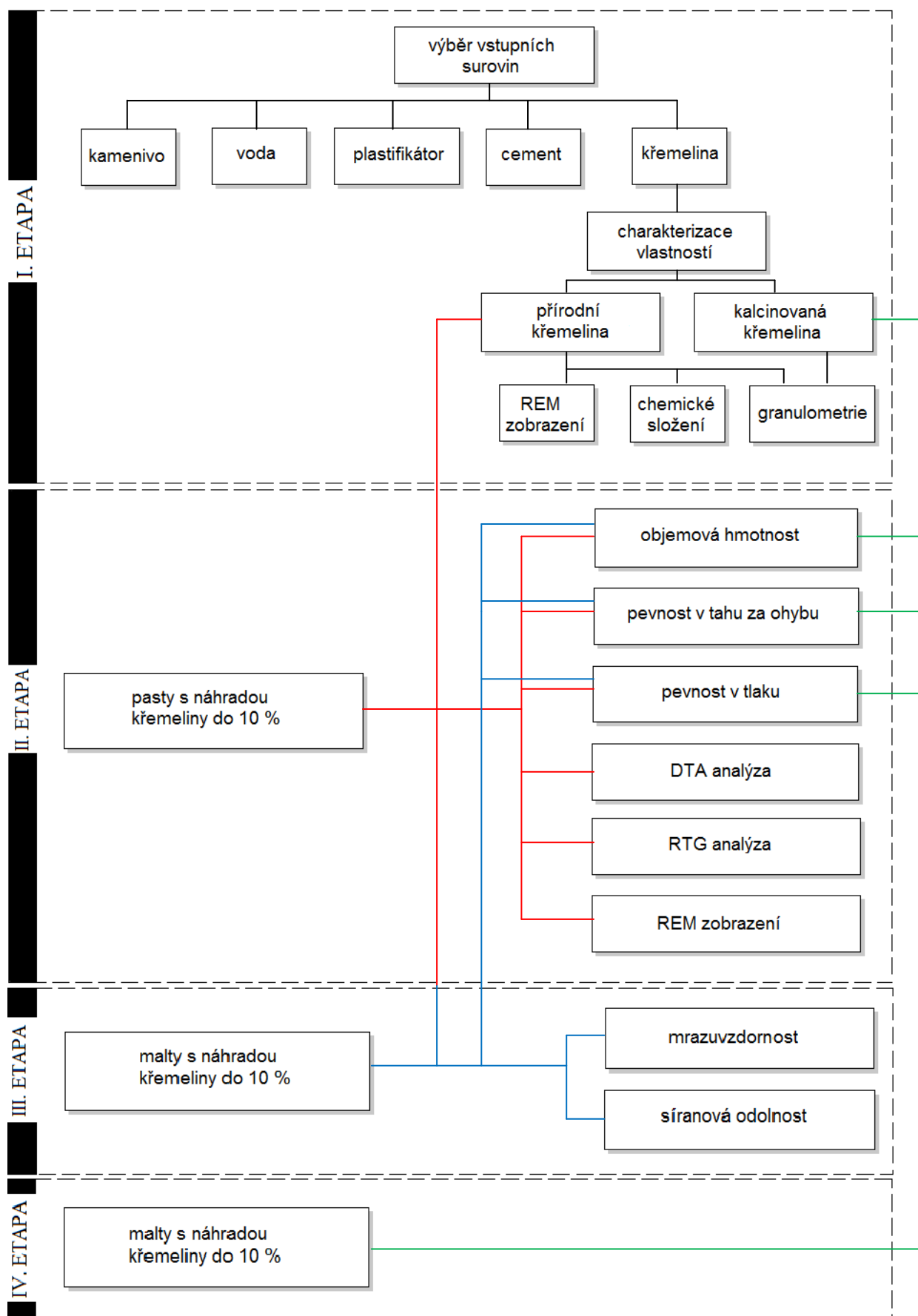
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7. METODIKA PRÁCE

Experimentální část diplomové práce je rozdělena do 4 základních částí, tj.:

- charakterizace použitých surovin
- příprava a zkoušení past s částečnou náhradou cementu křemelinou do 10 %
- příprava a zkoušení malt s částečnou náhradou cementu křemelinou do 10 %
- příprava a zkoušení malt s částečnou náhradou cementu kalcinovanou křemelinou do 10 %.

Byly připraveny záměsi referenční, dále s náhradou křemeliny s obsahem 2, 4, 6, 8 a 10 % hmotnosti cementu. Zejména byly sledovány fyzikálně mechanické vlastnosti po 7, 28, 56 a 90 dnech zrání. Dále byl experiment zaměřen na sledování fyzikálně chemických vlastností a mikrostruktury.



8. POUŽITÉ METODY

8.1 Stanovení konzistence čerstvé malty

Záměsi s křemelinou byly připraveny se stejným vodním součinitelem jako u referenční záměsi, požadavek stejné konzistence byl řešen přidavkem superplastifikátoru. Konzistence byla stanovována experimentálně za použití střešacího stolku podle ČSN EN 1015-3 Zkouška konzistence čerstvé malty s použitím střešacího stolku.

Hlavní podstatou zkoušky je hodnota rozlití malty, která se získá změřením dvou vzájemně kolmých průměrů 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 provádí znovu. Výsledkem je průměrná hodnota rozlití v mm zaokrouhlená na 5 mm.

8.2 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku

Vzorky záměsí byly podrobeny po 7, 28, 56 a 90 dnech základním mechanickým zkouškám, a to stanovení pevností v tahu za ohybu R_f a pevností v tlaku R_c . Zkoušky byly prováděny v souladu s normou ČSN EN 1015-11 Stanovení pevnosti ztvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku. Stanovuje se třibodovým zatěžováním do porušení zkušebních těles ze ztvrdlé malty. Pevnost v tlaku se zkouší na dvou částech tělesa po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu. Pevnosti se vypočítají podle vztahů (1), (2).

$$R_f = \frac{3}{2} \frac{F \cdot l}{b \cdot h^2} \quad (1)$$

$$R_c = \frac{F}{A} \quad (2)$$

8.3 Objemová hmotnost

Objemová hmotnost ztvrdlých malt 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.

8.4 Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza (DTA) je metoda založená na měření rozdílů teplot zkoumaného a referenčního vzorku v časové závislosti. Polohy extrémů na křivkách DTA vyjadřují charakter reakce z energetického hlediska (endotermické a exotermické děje) a umožňují tak identifikovat a kvantifikovat aktivní součásti vzorku.

Termogravimetrické měření cementových past s křemelinou bylo provedeno za použití derivatografu (Mettler Toledo TGA/SDTA 851), záznamem měření byly DTA a TG křivky.

8.5 Rentgenová difrakční analýza

RTG difrakční analýza využívá pro svou podstatu krátkovlnné elektromagnetické spektrum pro studium uspořádání elementárních částic v pevných látkách. Vlnová délka RTG záření koresponduje s meziatomovými vzdálenostmi ve většině struktur pevných látek a tak dochází při jeho dopadu k difrakci na atomech. Touto analýzou lze stanovovat strukturní charakteristiky, resp. mineralogické složení. Výstupem je difraktogram, jedinečný pro každou látku, podle kterého jsme schopni jednoznačně takové složení identifikovat.

Důležitý je faktor přípravy vzorku pro tuto analýzu. Významný je pak zejména jemný práškovitý stav, velikost částic zpravidla požadována menší než 63 μm .

Analýza byla provedena na rentgenovém difraktografu Bruker D8 Advance s měděnou anodou ($\lambda K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$) v úhlové oblasti 6 - 80° úhlu 2Θ při reflexní $\Theta - \Theta$ Bragg-Brentano parafokusální geometrii.

8.6 Zobrazení rastrovacím elektronovým mikroskopem

Zobrazení na rastrovacím elektronovém mikroskopu (REM) bylo provedeno ve vědeckém výzkumném centru AdMaS. Pro získání snímků byl využit elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 XMU.

8.7 Síranová odolnost

Odolnost vůči síranovému prostředí byla stanovována experimentálně na vzorcích cementových malt referenčních a s obsahem křemeliny 2, 6 a 10 % po 90 dnech zrání. Vzorky byly uloženy do 5 % roztoku síranu sodného. Po 90 dnech byly stanoveny základní mechanické parametry, tedy objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Po opatrném vysušení na teplotu 90 °C tak, aby nedošlo k rozkladu případně vzniklého ettringitu, byly vzorky podrobeny REM snímkování, DTA a RTG analýze a stanovení obsahu síranů. V první fázi byl stanovován celkový obsah síranů a v druhé fázi byl stanovován obsah rozpustných síranů. Jejich rozdílem lze jednoznačně určit vzniklé množství nerozpustných síranů.

8.8 Mrazuvzdornost

Vzorky cementových malt s křemelinou byly v normové době zrání, tedy po 28 dnech, zkoušeny zatížením mrazem podle normy ČSN 72 2452 Mrazuvzdornost malt. Ke zkoušení byly použity dvě sady zkušebních těles, přičemž jedna sada o 6 vzorcích byla podrobena cyklickému zmrazování a druhá o 3 vzorcích sloužila jako referenční. Mrazuvzdornost byla hodnocena vizuálně a součinitelem mrazuvzdornosti KM_f , který je dán poměrem pevnosti v tahu za ohybu vzorků podrobených zmrazování, k pevnosti v tahu za ohybu vzorků referenčních, vztah (3). Mrazuvzdorná malta pro daný počet cyklů je taková, u níž tento koeficient nabývá hodnot větších než 0,75, respektive, aby úbytek pevnosti zmrazovaných vzorků proti pevnostem referenčních vzorků nebyl větší než 25 % pevnosti referenčních vzorků.

$$KM_f = \frac{R_{f,zmraz.}}{R_{c,ref.}} \quad (3)$$

9. CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH SUROVIN

9.1 Cement

K výrobě zkušebních těles byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, a. s. Radotín). Výsledky chemického rozboru provedeného v akreditované laboratoři společnosti LABTECH s. r. o., Brno uvádí tab. 6.

Tab. 6: Chemické složení cementu

Složka	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	ztr. ž.
CEM 42,5 R	19,00	4,31	62,90	0,82	2,40	1,80	0,14	0,28	3,24	2,92

9.2 Křemelina

Další pojivovou složkou byla křemelina s označením Enorandall 7 (DAL CIN GILDO s. p. a.).

Používaná diatomitová zemina byla charakterizována chemickým rozbořem (tab. 7), který byl proveden také v akreditované laboratoři společnosti LABTECH s. r. o., Brno.

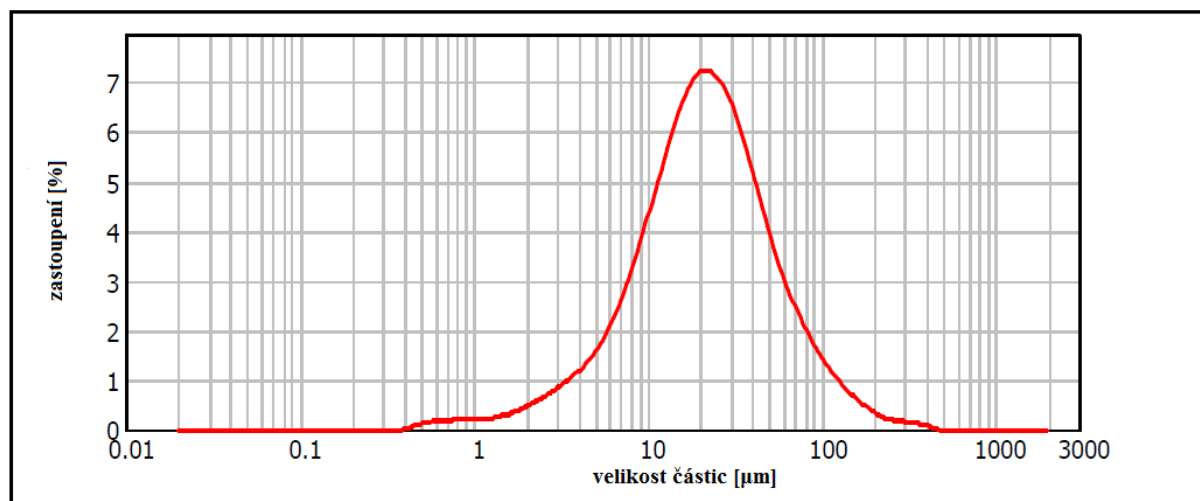
Tab. 7: Chemické složení křemeliny

Parametr	jednotka	obsah
Ztráta sušením (105 °C)	%	0,13
SiO ₂	% suš.	91,7
Al ₂ O ₃	% suš.	3,61
Fe ₂ O ₃	% suš.	3,46
TiO ₂	% suš.	0,600
CaO	% suš.	0,570
MgO	% suš.	0,330
K ₂ O	% suš.	0,355
Na ₂ O	% suš.	0,181

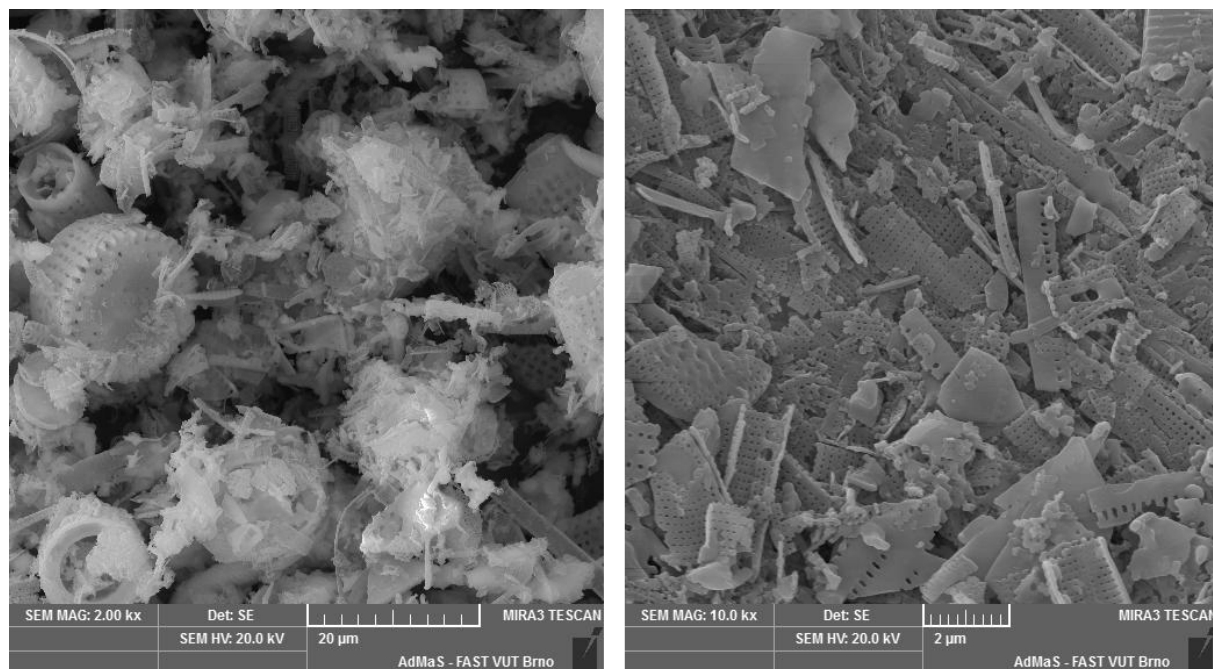
Pucolánová aktivita diatomitové zeminy stanovená upraveným Chapelleho testem měla hodnotu 2059 mg Ca(OH)₂ / 1 g křemeliny.

Stanovení granulometrie bylo provedeno na přístroji Hydro 2000MU (A) společnosti Malvern Instrument Ltd. Velikost částic v závislosti na četnosti je znázorněn na obr. 19.

V poslední etapě byla křemelina zobrazena pod rastrovacím elektronovým mikroskopem, jehož snímky jsou zobrazeny na obr. 20.



Obr. 19: Granulometrie křemeliny



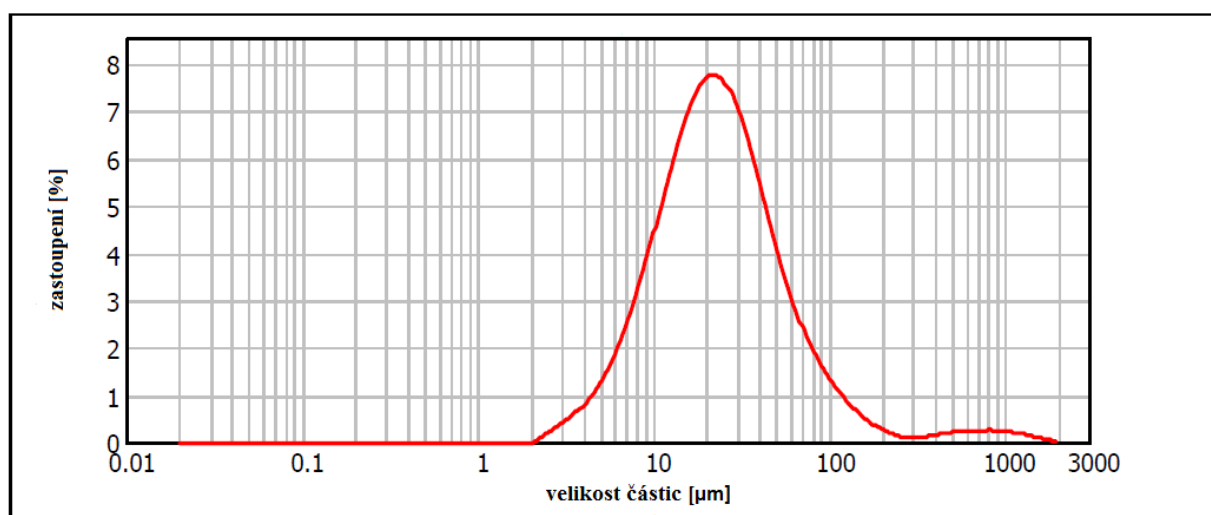
Obr. 20: REM zobrazení křemeliny

9.3 Kalcinovaná křemelina

Křemelina byla kalcinována na teplotu 1000 °C po dobu 1 hodiny. Podle zabarvení diatomitové zeminy zjevně došlo k tvorbě nehydratované formy Fe_2O_3 . Barevná změna je vyobrazena na obr. 21. Kalcinovaná křemelina byla dále charakterizována rozbořem granulometrie (obr. 22), ze kterého vyplývá, že se zvýšil podíl hrubozrnnějších částic.



Obr. 21: Přírodní křemelina (vlevo) a kalcinovaná křemelina (vpravo)



Obr. 22: Granulometrie kalcinované křemeliny

9.4 Písek

Pro přípravu malt byl použit zkušební písek v souladu s požadavky normy ČSN EN 12620 Kamenivo pro malty. V kamenivu nebyla přítomná vlhkost, ani jiné nečistoty.

Zkušební křemenný písek (Filtrační písky s.r.o.) byl použit v souladu s normou ČSN 721200 Křemenné písky, kdy byly použity vždy 3 frakce písku v hmotnostním poměru 1:1:1. Zrnitost normového zkušebního písku je uvedena v tab. 8.

Tab. 8: Zrnitost normového zkušebního písku

Velikost [mm]	Propad na sítích [%]		
	PG1	PG2	PG3
4,00	-	99,93	99,85
2,50	-	92,31	0,29
1,00	100,00	3,37	0,02
0,50	75,61	0,64	-
0,25	3,90	0,05	-
0,125	2,41	-	-
0,090	0,24	-	-
0,063	0,05	-	-
0,045	-	-	-

9.5 Voda

Záměsová voda byla voda pitná z vodovodního řádu v souladu s požadavky normy ČSN EN 1008.

9.6 Superplastifikátor

Jako superplastifikační přísada byl použit Mapefluid N200 od společnosti MAPEI spol. s.r.o. Jedná se o přísadu do betonu a cementových malt, která díky svým ztekucujícím schopnostem výrazně zlepšuje zpracovatelnost směsi bez nutnosti zvýšení dávky záměsové vody. Dávkuje se v % hmotnosti pojiva do míchačky za stálého míchání s poslední částí přidávané záměsové vody.

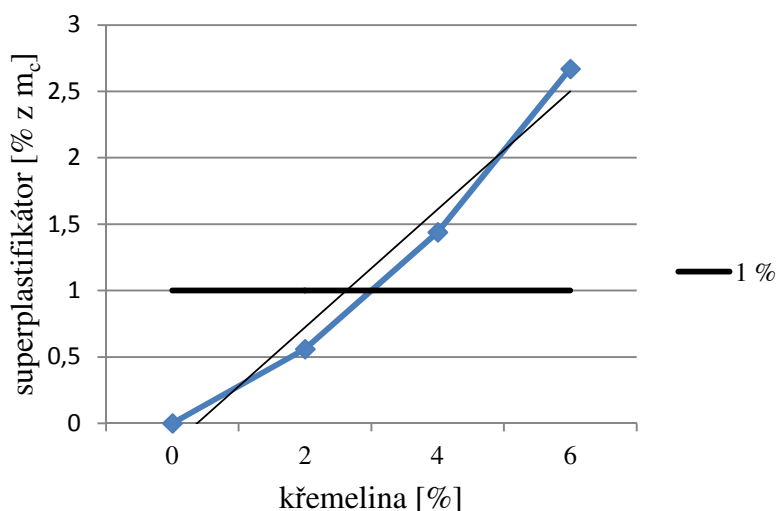
10. CEMENTOVÉ PASTY S KŘEMELINOU

10.1 Složení záměsi

Cementové pasty byly míchány s postupnou náhradou portlandského cementu diatomitovou zeminou v množství do 10 %. Složení past uvádí tab. 9. Záměsi byly míchány s požadavkem stejného vodního součinitele, stejná konzistence byla řešena přidáním superplastifikátoru a zkoušena podle ČSN EN 1015-3 Zkouška konzistence čerstvé malty s použitím střešacího stolku. Již při míchání došlo k závěru, že požadavek konzistence není možný řešit pouze přidáním superplastifikátoru (graf na obr. 23), z důvodu jeho enormního přidaného množství (u záměsi s 6 % křemeliny bylo nutno přidat 2,67 % superplastifikátoru). Záměs by byla přeplastifikována, organické sloučeniny by ovlivnily kinetiku hydratace i konečné pevnosti a pro praxi by z ekonomických hledisek byla výroba nevhodná.

Tab. 9: Složení záměsí cementových past s křemelinou

	D0	D2	D4	D6	D8	D10
cement [%]	100	98	96	94	92	90
křemelina [%]	0	2	4	6	8	10
superplastifikátor [% z m _c]	0	0,56	1,44	2,67	-	-



Obr. 23: Závislost množství přidávaného superplastifikátoru na množství křemeliny

Pasty byly proto znovu namíchány s požadavkem na stejnou konzistenci úpravou vodního součinitele, který byl stanovován experimentálně za použití střešacího stolku

s rozlitím 150 ± 5 mm. Vodní součinitel uvádí tab. 10. Připravené záměsi byly naplněny do trojformy pro výrobu zkušebních těles o rozměrech $20 \times 20 \times 100$ mm.

Tab. 10: Složení záměsí cementových past s křemelinou s úpravou vodního součinitele

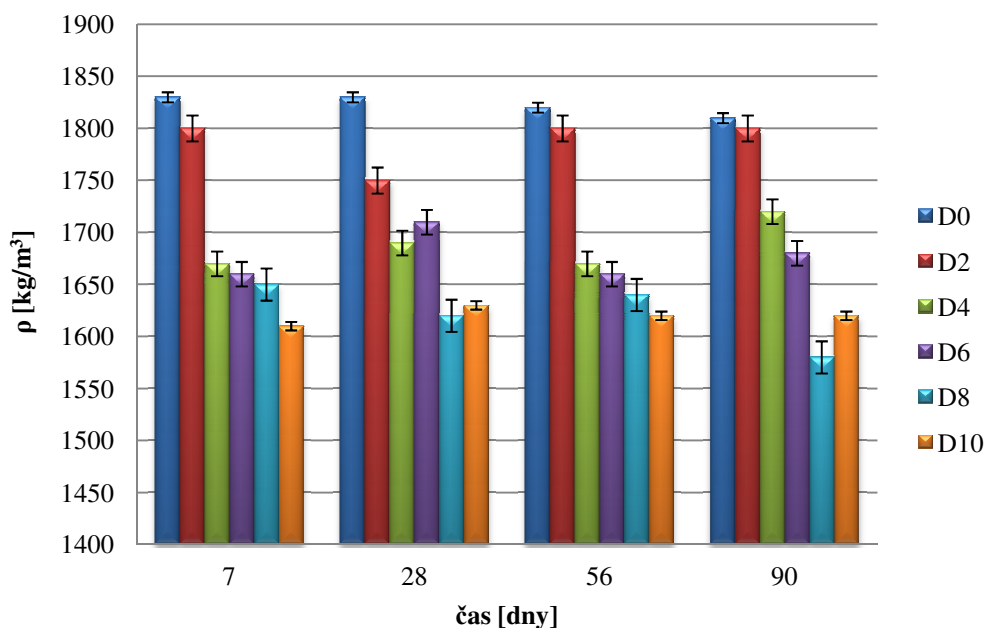
	D0	D2	D4	D6	D8	D10
cement [%]	100	98	96	94	92	90
křemelina [%]	0	2	4	6	8	10
vodní součinitel [-]	0,37	0,39	0,43	0,47	0,50	0,54

10.2 Objemové hmotnosti

Objemové hmotnosti byly stanovovány po 7, 28, 56 a 90 dnech, výsledky uvádí tab. 11. a graf na obr. 24. Kvůli velké pórovitosti křemeliny se objemová hmotnost ztvrdlých past snižovala s rostoucím množstvím této diatomitové zeminy.

Tab. 11: Objemové hmotnosti ztvrdlých past

dny	vzorky	ρ [kg/m ³]	dny	vzorky	ρ [kg/m ³]
7	D0	1830	7	D6	1660
28		1830	28		1710
56		1820	56		1660
90		1810	90		1680
7	D2	1800	7	D8	1650
28		1750	28		1620
56		1800	56		1640
90		1800	90		1580
7	D4	1670	7	D10	1610
28		1690	28		1630
56		1670	56		1620
90		1720	90		1620



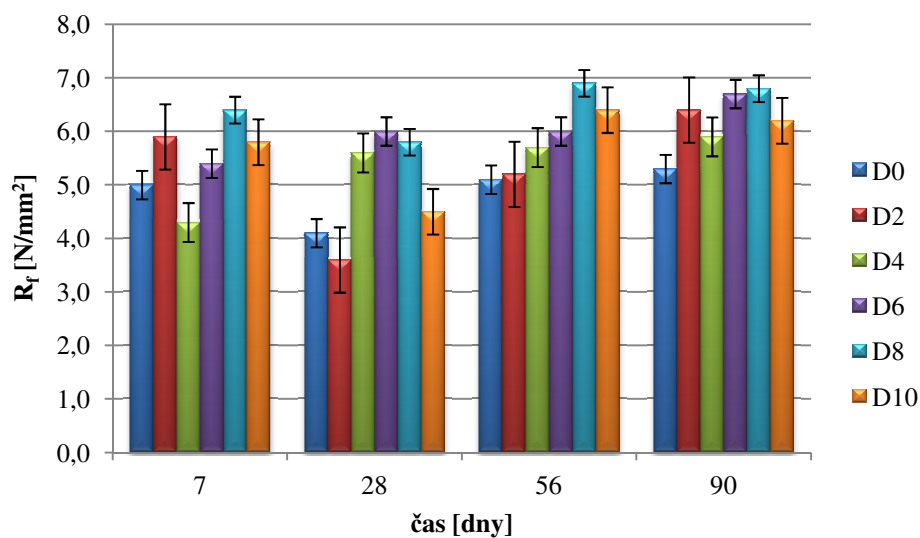
Obr. 24 Objemové hmotnosti ztvrdlých past

10.3 Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu

Pevnosti v tlaku v tahu za ohybu byly stanovovány po 7, 28, 56 a 90 dnech a výsledky uvádí tab. 12, 13 a graf na obr. 25 a 26. Pevnosti značně kolísaly v průběhu 90 dnů zrání, nicméně s rostoucím obsahem křemeliny klesá i pevnost v tlaku. Tento jev je očekávaný z důvodu vyššího vodního požadavku těchto past.

Tab. 12: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých past

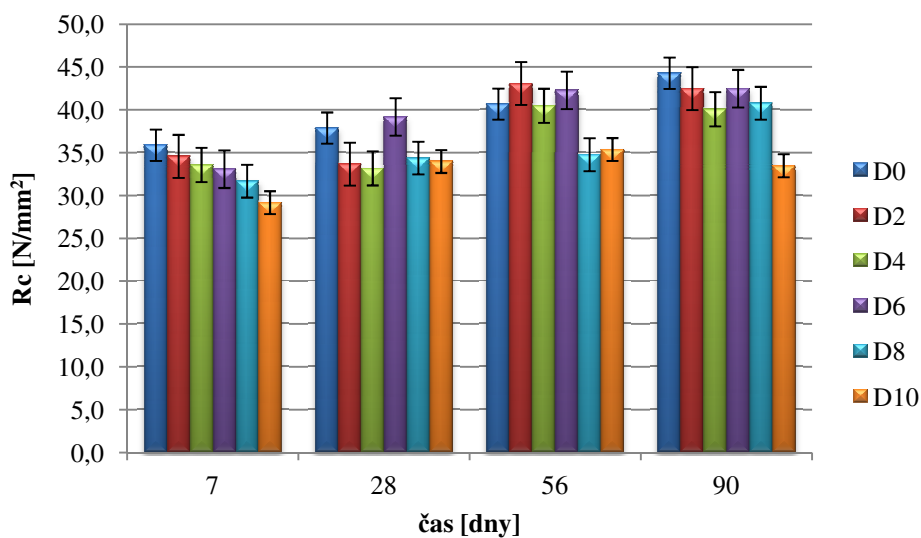
dny	vzorky	R_f [N/mm ²]	dny	vzorky	R_f [N/mm ²]
7	D0	5,0	7	D6	5,4
28		4,1	28		6,0
56		5,1	56		6,0
90		5,3	90		6,7
7	D2	5,9	7	D8	6,4
28		3,6	28		5,8
56		5,2	56		6,9
90		6,4	90		6,8
7	D4	4,3	7	D10	5,8
28		5,6	28		4,5
56		5,7	56		6,4
90		5,9	90		6,2



Obr. 25: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých past

Tab. 13: Pevnosti v tlaku ztvrdlých past

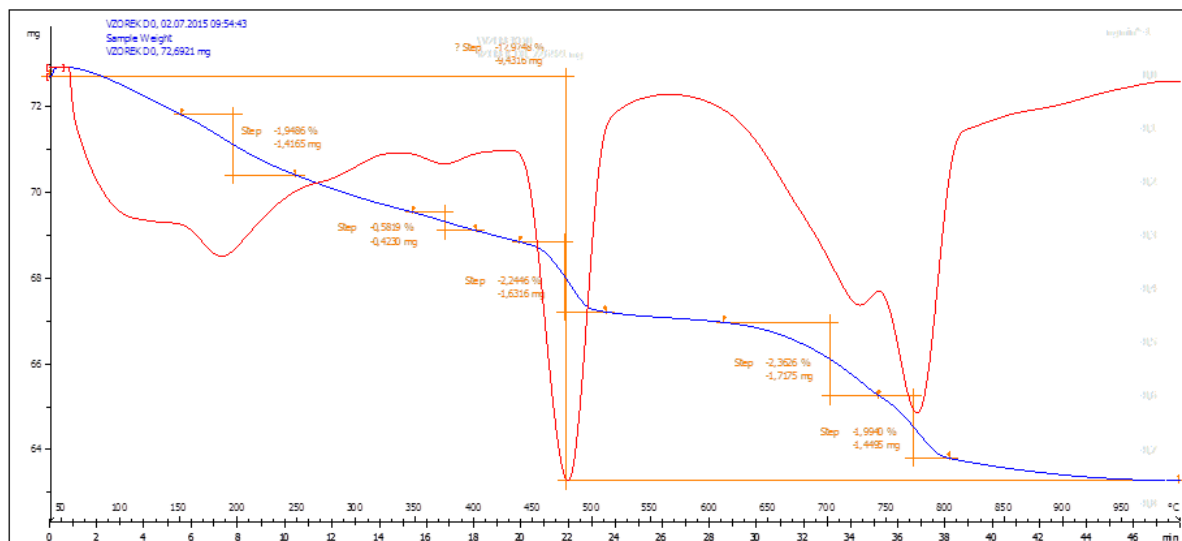
dny	vzorky	R_c [N/mm ²]	dny	vzorky	R_c [N/mm ²]
7	D0	35,9	7	D6	33,1
28		37,9	28		39,2
56		40,7	56		42,3
90		44,3	90		42,5
7	D2	34,6	7	D8	31,7
28		33,7	28		34,4
56		43,1	56		34,8
90		42,5	90		40,8
7	D4	33,6	7	D10	29,2
28		33,2	28		34,0
56		40,5	56		35,4
90		40,1	90		33,5



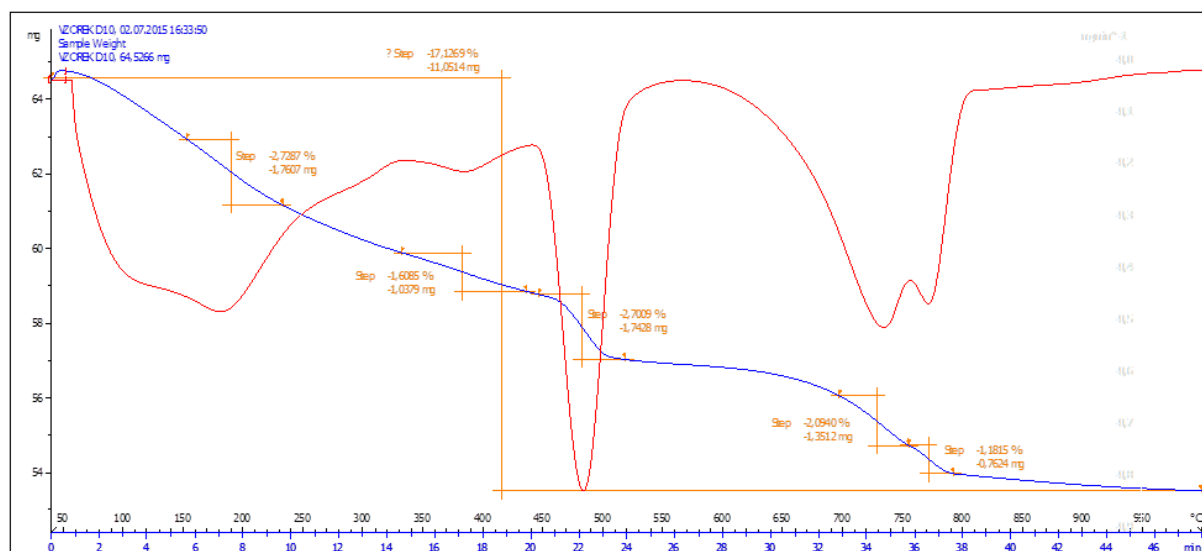
Obr. 26: Pevnosti v tlaku ztvrdlých past

10.4 Diferenční termická analýza

DTA byly provedeny u všech záměsí cementových past s křemelinou po 90 dnech zrání. Pro názornost jsou uvedeny na obr. 27 a 28 DTA záznamy záměsí referenční a s obsahem 10 % diatomitové zeminy. Vypočítaná množství přítomných látek uvádí tab. 14.



Obr. 27: DTA referenční pasty



Obr. 28: DTA cementové pasty s příměsí 10 % křemeliny

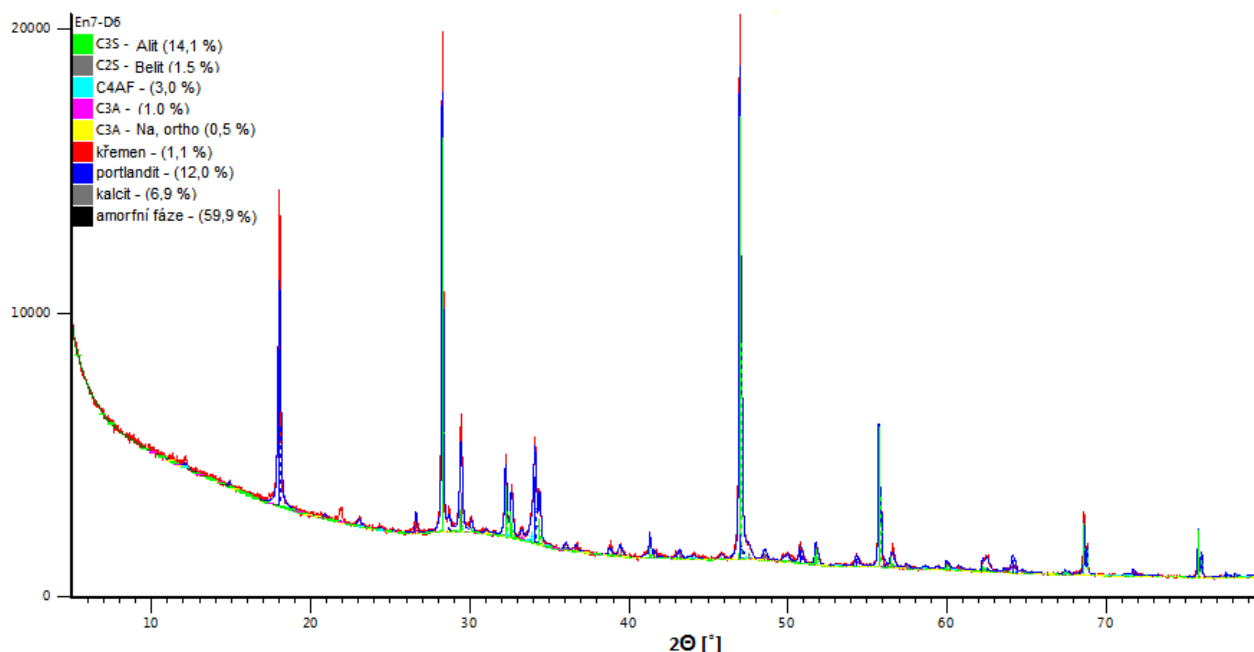
Tab. 14: Vypočítané obsahy příslušných látek z DTA

	Voda z CSH a CAH	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
D0	5,37	9,23	9,90
D2	6,43	10,70	10,41
D4	6,25	9,58	9,51
D6	7,25	10,76	8,49
D8	7,92	10,49	9,40
D10	8,37	11,10	7,44

Za pomoci DTA byla identifikována přítomnost CSH, CAH sloučenin, portlanditu a uhličitů, které vznikly při uložení vzorků karbonatací. Vypočítané hodnoty ztráty vody z CSH a CAH sloučenin v rozmezí teplot cca 100 až 450 °C odpovídají hydrataci cementu a poukazují na probíhající pucolánovou reakci křemeliny.

10.5 RTG difrakční analýza

Cementová pasta s obsahem 6 % křemeliny byla podrobena rentgenové difrakční analýze po 90 dnech uložení. Záznam analýzy a výsledky identifikovaných látek a jejich množství uvádí obr. 29.

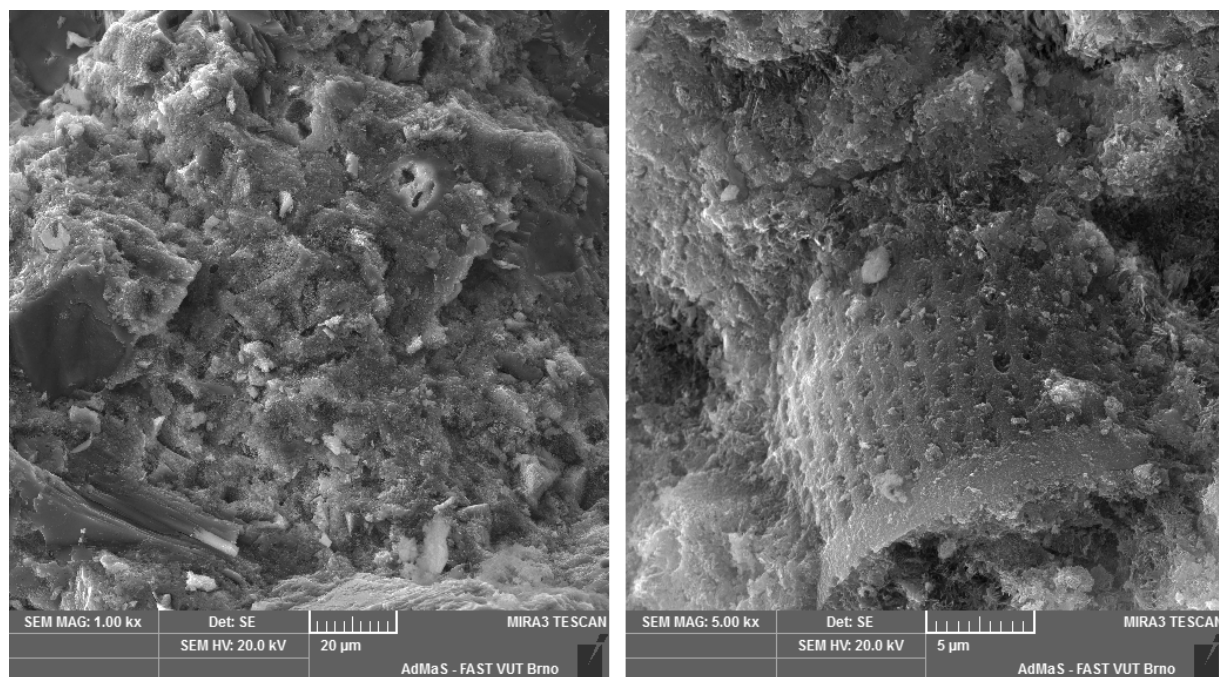


Obr. 29: Záznam RTG difrakční analýzy pasty s obsahem 6 % křemeliny

Vzorek obsahuje zbytky nezreagovaných slínkových minerálů a portlandit, který je krystalickým produktem hydratace cementu. Vzorek je mírně karbonatován, obsahuje 6,9 % CaCO_3 . Vzorek má vysoký podíl amorfni fáze (59,9 %), která vzniká hydratací cementu, ale také reakcí amorfni forem SiO_2 z křemeliny a hydroxidu vápenatého.

10.6 REM zobrazení

Úlomky vzorků byly zkoumány pod rastrovacím elektronovým mikroskopem. Snímky jsou zobrazeny na obr. 30, kde jsou jasně patrné úlomky diatomitových schránek.



Obr. 30: REM záznamy cementových past s křemelinou

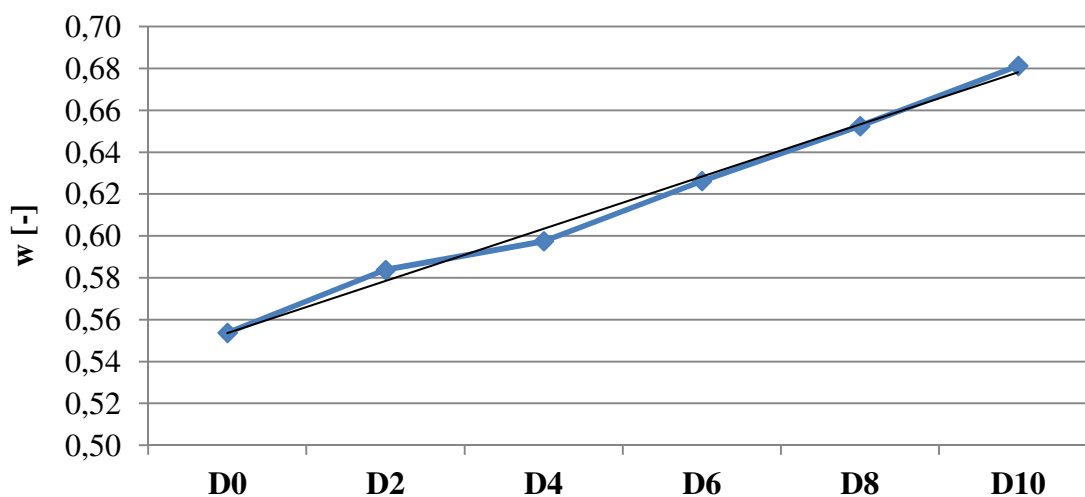
11. CEMENTOVÉ MALTY S KŘEMELINOU

11.1 Složení záměsí

Malty byly míchány stejně jako pasty s náhradou přírodní křemeliny do 10 % hmotnosti pojiva. Poměr plniva pojiva byl zvolen 3:1. Složení záměsí je uvedeno v tab. 15. Malty byly míchány s požadavkem stejné konzistence a vodní součinitel byl stanovován též experimentálně zkouškou konzistence za použití střásacího stolku. Závislost vodního součinitele na množství přidané křemeliny uvádí obr. 31. Připravené záměsi byly naplněny do trojformy pro výrobu trámčů o rozměrech 40 × 40 × 160 mm.

Tab. 15: Složení záměsí cementových malt s křemelinou [hmotnostní díly]

	D0	D2	D4	D6	D8	D10
cement	100	98	96	94	92	90
křemelina	0	2	4	6	8	10
kamenivo I	100	100	100	100	100	100
kamenivo II	100	100	100	100	100	100
kamenivo III	100	100	100	100	100	100
vodní součinitel [-]	0,55	0,58	0,60	0,63	0,65	0,68



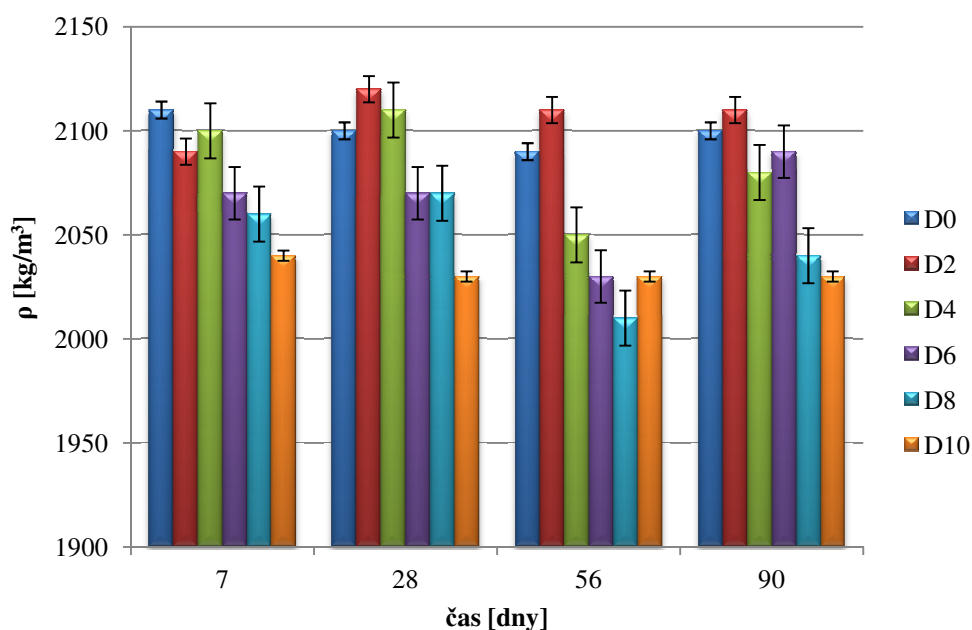
Obr. 31: Závislost vodního součinitele na množství přidané křemeliny v maltách

11.2 Objemové hmotnosti

Objemové hmotnosti byly stanovovány po 7, 28, 56 a 90 dnech. Výsledky jsou zobrazeny v tab. 16 a v grafu na obr. 32. Objemové hmotnosti klesají s rostoucím množstvím křemeliny, nicméně cementové malty s obsahem 2 a 4 % diatomitové zeminy vykazují v některých dobách zrání hodnoty vyšší. To může být způsobeno vznikem nových sloučenin v pórovitém systému těchto malt.

Tab. 16: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt

dny	vzorky	ρ [kg/m ³]	dny	vzorky	ρ [kg/m ³]
7	D0	2110	7	D6	2070
28		2100	28		2070
56		2090	56		2030
90		2100	90		2090
7	D2	2090	7	D8	2060
28		2120	28		2070
56		2110	56		2010
90		2110	90		2040
7	D4	2100	7	D10	2040
28		2110	28		2030
56		2050	56		2030
90		2080	90		2030



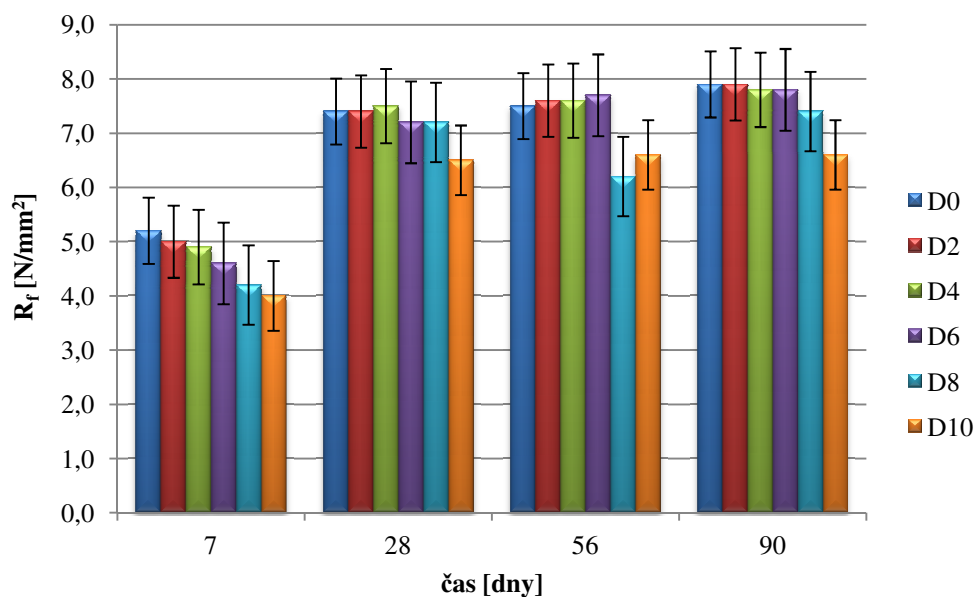
Obr. 32: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt

11.3 Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu

Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu byly zkoušeny po 7, 28, 56 a 90 dnech a jejich výsledky uvádí tab. 17, 18 a graf na obr. 33 a 34. Pevnosti klesají s rostoucím obsahem křemeliny z důvodu vyššího vodního součinitele. Po 90 dnech zrání se hodnoty vyrovnávají, některé malty s příměsí křemeliny dokonce převyšují hodnoty malty referenční, důvodem může být probíhající pucolánová reakce a zvýšení podílu CSH a CAH sloučenin.

Tab. 17: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt

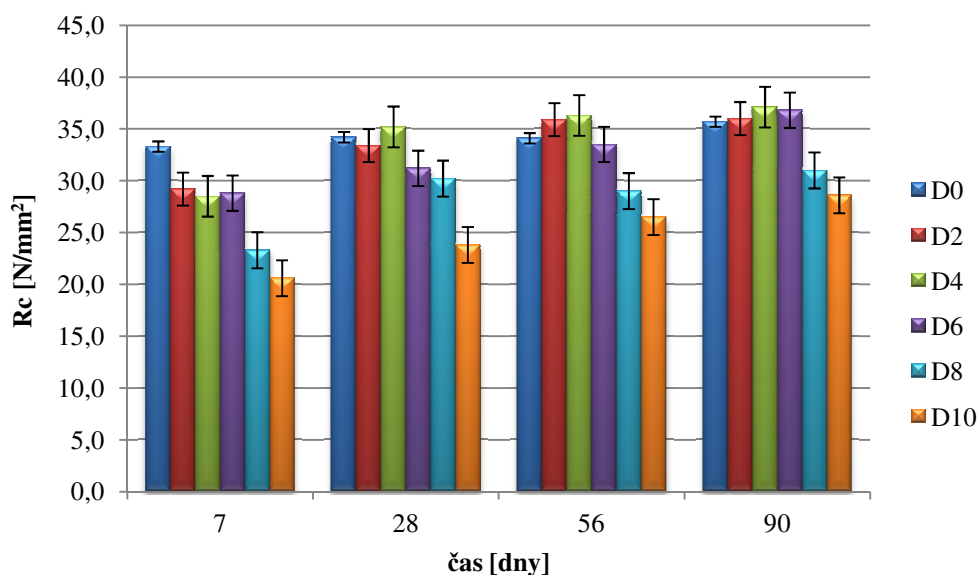
dny	vzorky	R_f [N/mm ²]	dny	vzorky	R_f [N/mm ²]
7	D0	5,2	7	D6	4,6
28		7,4	28		7,2
56		7,5	56		7,7
90		7,9	90		7,8
7	D2	5,0	7	D8	4,2
28		7,4	28		7,2
56		7,6	56		6,2
90		7,9	90		7,4
7	D4	4,9	7	D10	4,0
28		7,5	28		6,5
56		7,6	56		6,6
90		7,8	90		6,6



Obr. 33: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt

Tab. 18: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt

dny	vzorky	R_c [N/mm ²]	dny	vzorky	R_c [N/mm ²]
7	D0	33,3	7	D6	28,8
28		34,2	28		31,2
56		34,1	56		33,5
90		35,7	90		36,8
7	D2	29,2	7	D8	23,3
28		33,4	28		30,2
56		35,9	56		29,0
90		36,0	90		31,0
7	D4	28,5	7	D10	20,6
28		35,2	28		23,8
56		36,3	56		26,5
90		37,1	90		28,6



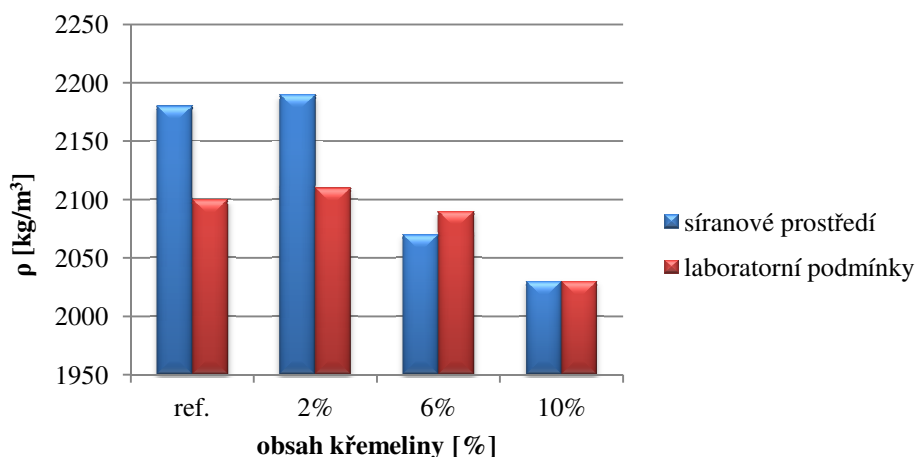
Obr. 34: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt

11.4 Síranová odolnost

U vzorků malt s obsahem 0, 2, 6 a 10 % křemeliny byla po 90 dnech uložení v síranovém prostředí stanovena objemová hmotnost, jejíž výsledky uvádí tab. 19 a porovnání s výsledky malt uložených za laboratorních podmínek (teplota 21 ± 2 °C, R.H. 55 ± 5 %), které je zobrazeno v grafu na obr. 35.

Tab. 19: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení a za laboratorních podmínek (DS – síranové prostředí, D – laboratorní podmínky)

dny	vzorky	ρ [kg/m ³]	dny	vzorky	ρ [kg/m ³]
90	DS0	2180	90	D0	2100
	DS2	2190		D2	2110
	DS6	2070		D6	2090
	DS10	2030		D10	2030



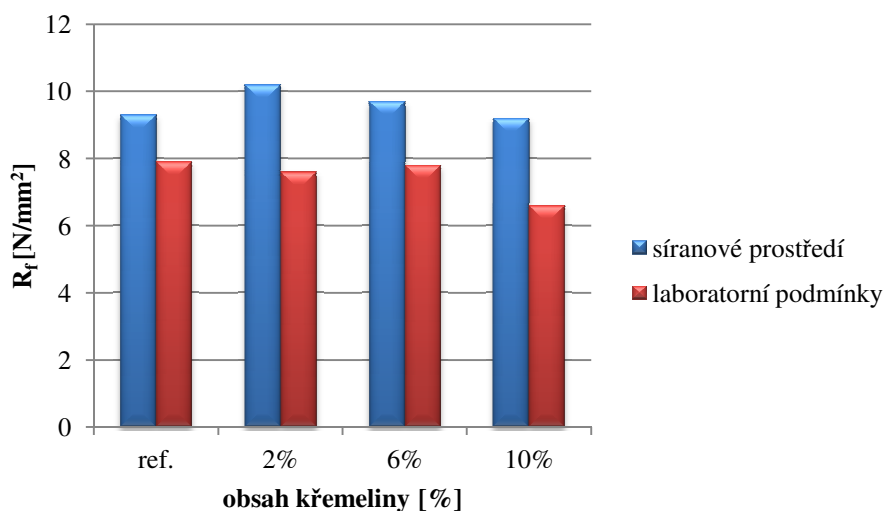
Obr. 35: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení

Dále byly provedeny zkoušky pevností v tahu za ohybu a v tlaku a jejich porovnání s výsledky pevností malt vzorků uložených za laboratorních podmínek. Výsledky jsou zobrazeny v tab. 20 a v grafech na obr. 36 a 37.

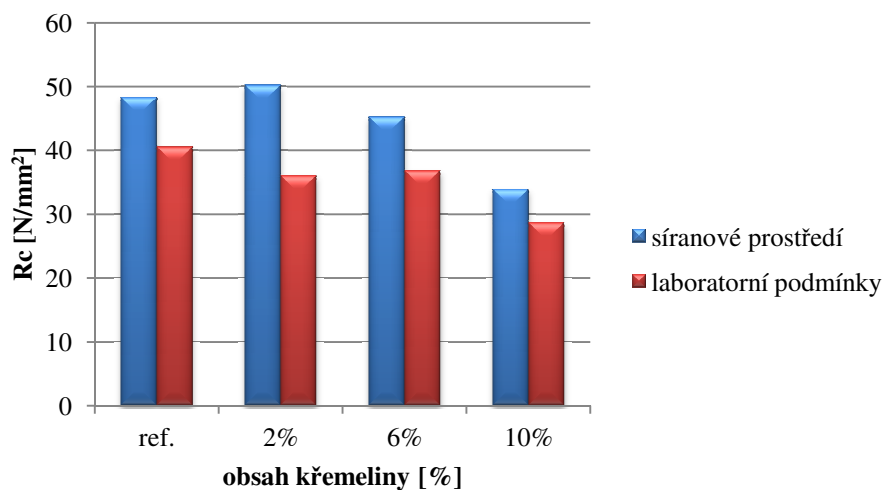
Tab. 20: Pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení a za laboratorních podmínek (DS – síranové prostředí, D – laboratorní podmínky)

dny	vzorky	R_f [N/mm ²]	dny	vzorky	R_f [N/mm ²]
90	DS0	9,3	90	D0	7,9
	DS2	10,2		D2	7,6
	DS6	9,7		D6	7,8
	DS10	9,2		D10	6,6

dny	vzorky	R_c [N/mm ²]	dny	vzorky	R_c [N/mm ²]
90	DS0	48,3	90	D0	40,5
	DS2	50,2		D2	36
	DS6	45,2		D6	36,8
	DS10	33,9		D10	28,6



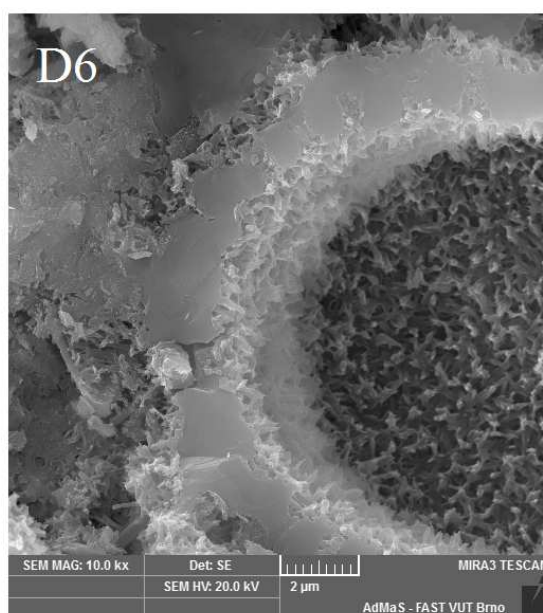
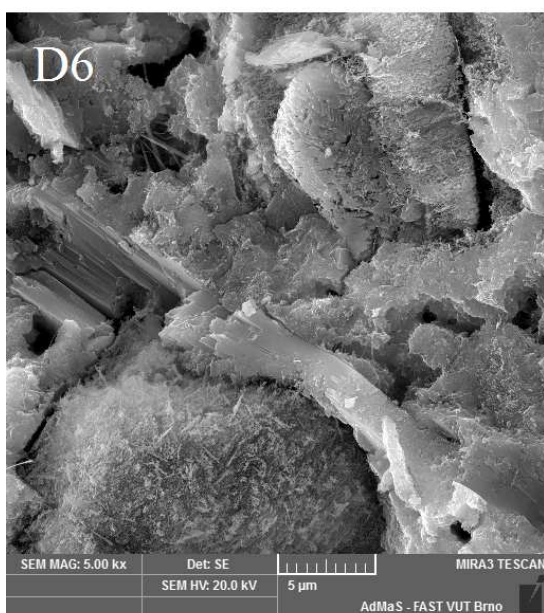
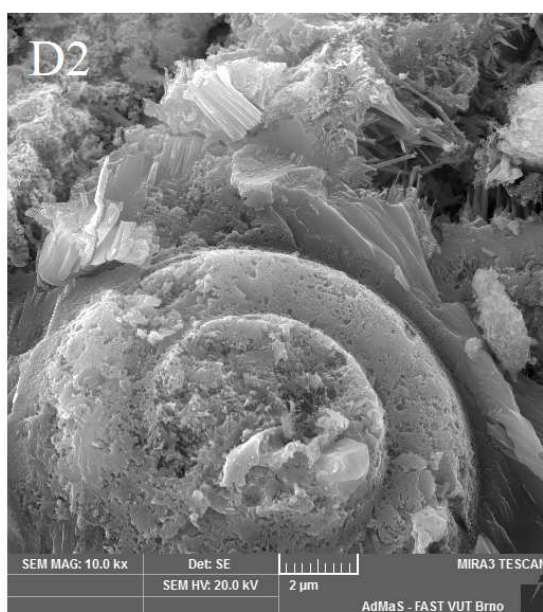
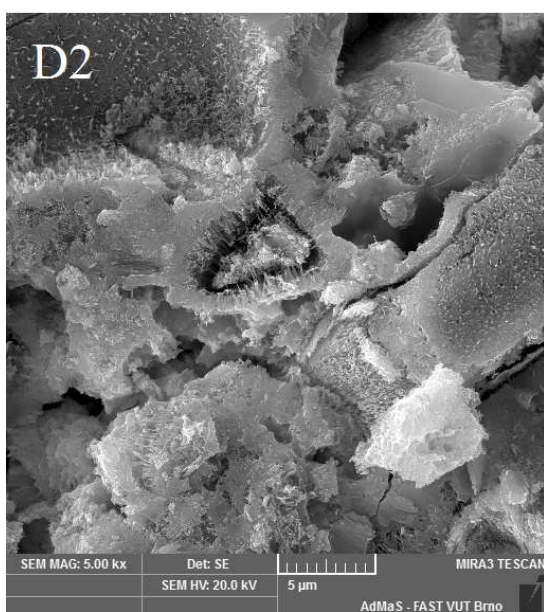
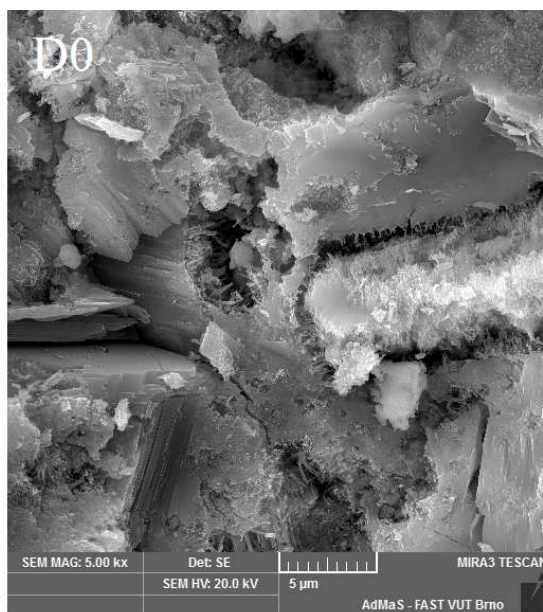
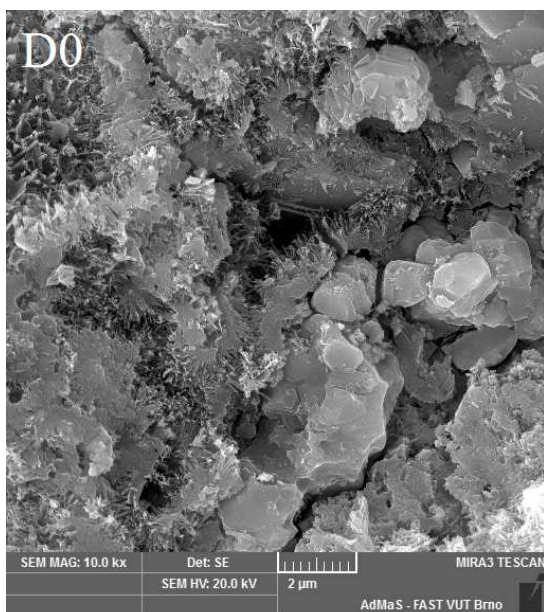
Obr. 36: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení

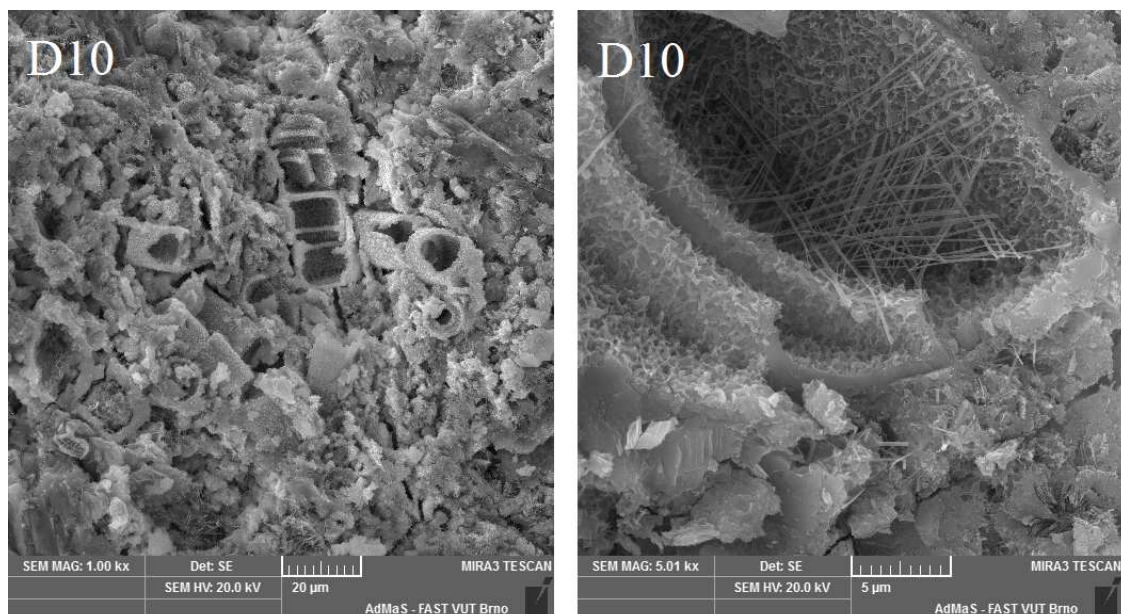


Obr. 37: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení

Výsledné hodnoty pevností jsou vždy vyšší u vzorků uložených v síranovém prostředí, což koresponduje s hodnotami objemových hmotností, které jsou také vyšší. Důvodem jsou nově vzniklé sloučeniny (sádrovec, popř. ettringit), které zaplňují póry a zvyšují tak hutnost vzorků a tím i mechanické vlastnosti. Nejlepších pevností dosahovaly vzorky s příměsí 2 % křemeliny.

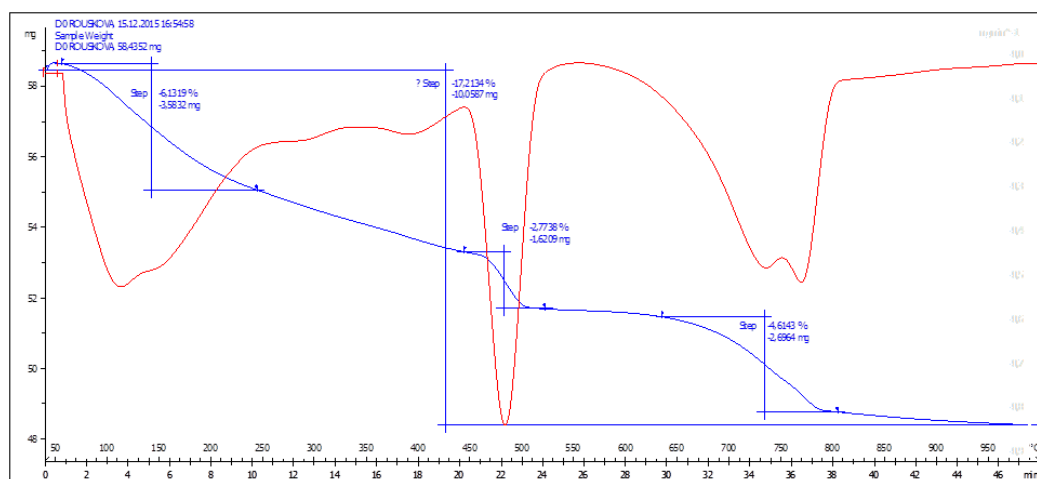
Zobrazení rastrovacím elektronovým mikroskopem bylo provedeno na zkušebních vzorcích s obsahem 0, 2, 6 a 10 % křemeliny po 90 dnech uložení v síranovém prostředí. Záznamy uvádí obr. 38. Na snímcích jsou patrné jehličkovité krystaly ettringitu, zejména pak přímo v úlomcích schránek diatomitů.



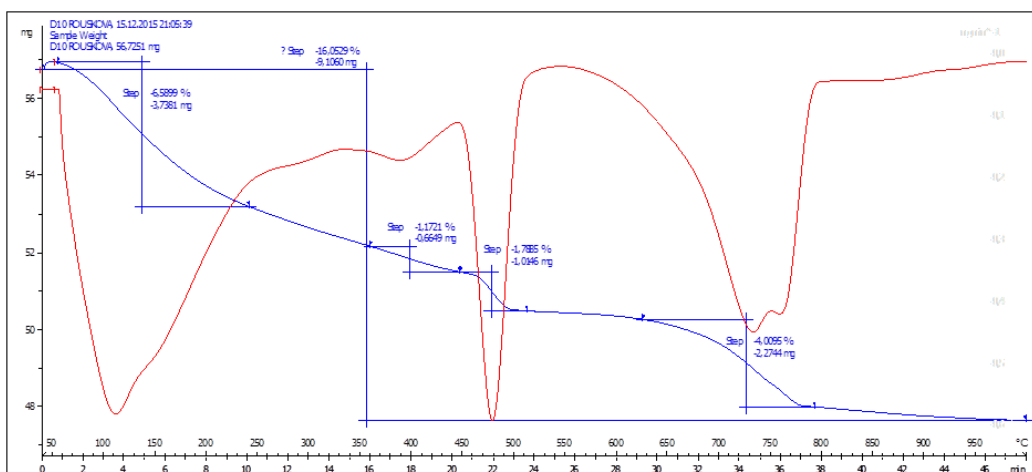


Obr. 38: REM zobrazení zkušebních vzorků malt v síranovém prostředí (D0 – referenční, D2 – příměs 2 % křemeliny, D6 – příměs 6 % křemeliny, D10 – příměs 10 % křemeliny)

Malty uložené v 5 % roztoku Na_2SO_4 byly podrobeny i zkoušce DTA. Výsledky znovu ukázaly přítomnost vody z CSH, CAH sloučenin a ettringitu, dále portlandit a uhlíčitany. Záznamy malty referenční a s obsahem 10 % křemeliny jsou uvedeny na obr. 39 a 40. Celková množství přítomných sloučenin uvádí tab. 21.



Obr. 39: DTA referenční malty uložené v 5 % roztoku Na_2SO_4



Obr. 40: cementové malty s obsahem 10 % křemeliny uložené v 5 % roztoku Na₂SO₄

Tab. 21: Vypočítané obsahy příslušných látek z DTA

	voda z CSH a CAH a E ^{*)}	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	zkarbonátované Ca(OH) ₂	celkové Ca(OH) ₂
D0	8,21	11,40	10,49	7,76	19,16
D2	8,31	9,99	9,13	6,76	16,75
D6	8,51	8,78	9,03	6,68	15,46
D10	8,64	7,35	9,11	6,74	14,09

^{*)} ettringit

Z výsledků v tab. 21 je patrné, že množství portlanditu klesá se stoupajícím množstvím přidané křemeliny a zároveň vzrůstá množství vody, uvolněné z CSH, CAH sloučenin a ettringitu. Probíhající pucolánová reakce cementových malt s obsahem křemeliny zlepšuje síranovou odolnost těchto malt, protože váže část vznikajícího hydroxidu vápenatého, a ten potom není k dispozici pro reakci se síranem sodným.

Zkušební vzorky referenční a s příměsí 10 % křemeliny byly podrobeny stanovení obsahu celkových a rozpustných síranů (tab. 22). Rozdílem lze získat obsah nerozpustných síranů v podobě sádrovce, popř. ettringitu. Jedna sada vzorků byla uložena za laboratorních podmínek (teplota 21 ± 2 °C, R.H. 55 ± 5 %) a druhá v 5 % roztoku Na₂SO₄.

Tab. 22: Obsah celkových a rozpustných síranů zkušebních vzorků v normálním a síranovém uložení (D0 – referenční, D10 – s obsahem 10 % křemeliny)

		obsah SO ₄ ²⁻ [%]		
		celkové	rozpustné	nerozpustné
<i>laboratorní podmínky</i>	D0	0,54	0,28	0,26
	D10	0,48	0,23	0,25
<i>síranové uložení</i>	DS0	0,77	0,45	0,32
	DS10	0,57	0,35	0,22

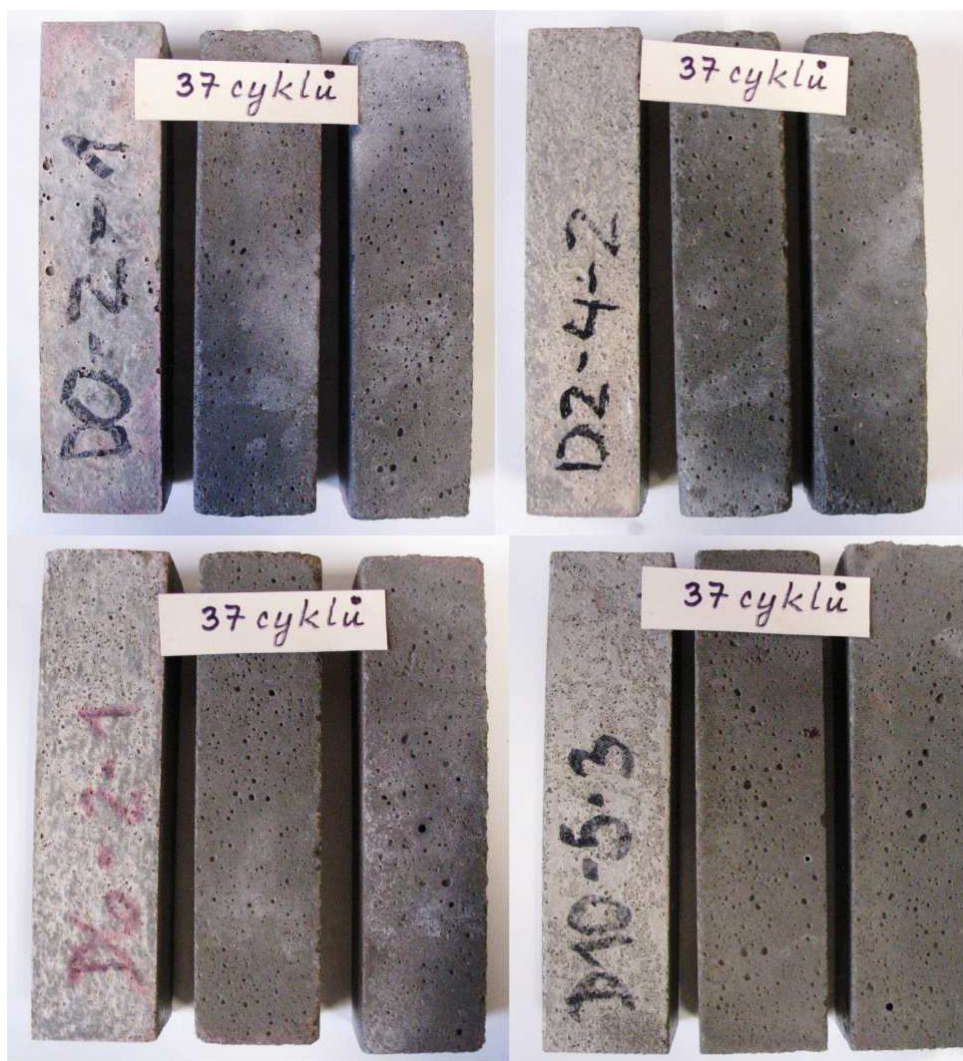
Z výsledků je patrné, že přítomnost křemeliny v maltách značně omezila vznik nerozpustných síranů ve své struktuře a to téměř o třetinu obsahu těchto síranů v maltách referenčních při síranovém uložení.

11.5 Mrazuvzdornost

Vzorky malt s obsahem 0, 2, 6 a 10 % křemeliny byly zkoušeny po 28 dnech na mrazuvzdornost. Bylo zvoleno 15 a 37 zmrazovacích cyklů, po kterých byly stanoveny pevnosti zkušebních těles a porovnány s tělesy referenčními. Vizuální posouzení zkušebních vzorků podrobených těmto cyklům uvádí obr. 41 a 42. Výsledky pevností v tahu za ohybu a koeficientů mrazuvzdornosti jsou uvedeny v tab. 23 a v grafu na obr. 43.



Obr. 41: Zkušební vzorky malt s příměsí křemeliny po 15 zmrazovacích cyklech (D0 - referenční, D2 - 2 % křemeliny, D6 - 6 % křemeliny, D10 - 10 % křemeliny)

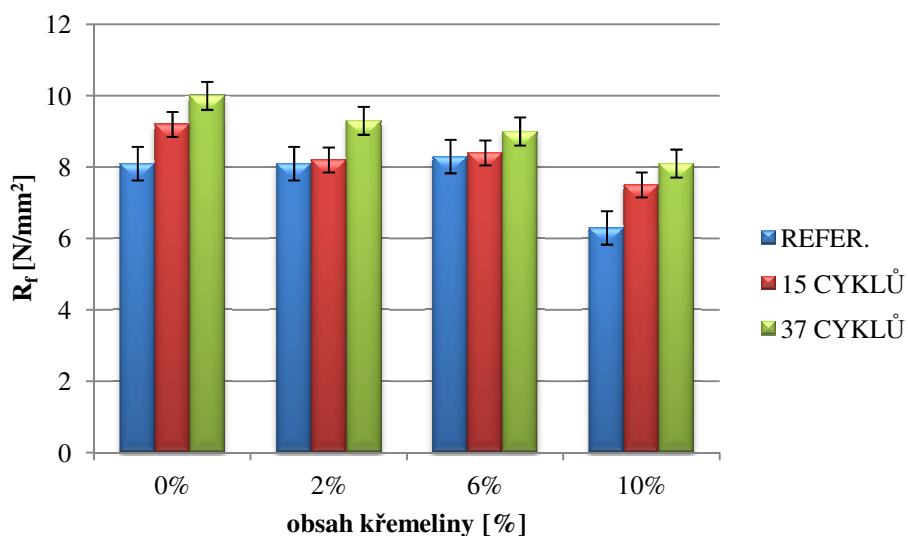


Obr. 42: Zkušební vzorky malt s příměsí křemeliny po 37 zmrazovacích cyklech (D0 - referenční, D2 - 2 % křemeliny, D6 - 6 % křemeliny, D10 - 10 % křemeliny)

Tab. 23: Pevnosti v tahu za ohybu zmrazovaných zkušebních vzorků a koeficienty mrazuvzdornosti malt

	vzorky	$R_f [N/mm^2]$	$KM_f [-]$
15 CYKLŮ	D0	9,2	1,14
	D2	8,2	1,01
	D6	8,4	1,01
	D10	7,5	1,19

	vzorky	$R_f [N/mm^2]$	$KM_f [-]$
37 CYKLŮ	D0	10,0	1,23
	D2	9,3	1,15
	D6	9,0	1,08
	D10	8,1	1,29



Obr. 43: Pevnosti v tahu za ohybu referenčních a zmrazovaných zkušebních vzorků malt referenčních a s příměsí křemeliny

Z vizuálního hlediska zlepšuje příměs křemeliny mrazuvzdornost malt. Vzorky byly celistvější a bez značného narušení oproti maltám referenčním. Z pohledu pevnostních charakteristik vyhověly všechny záměsi na 15 i 37 cyklů a vykazovaly vždy koeficient mrazuvzdornosti větší než 1. Hodnoty tohoto koeficientu měly nejvyšší vždy vzorky s příměsí 10 % křemeliny.

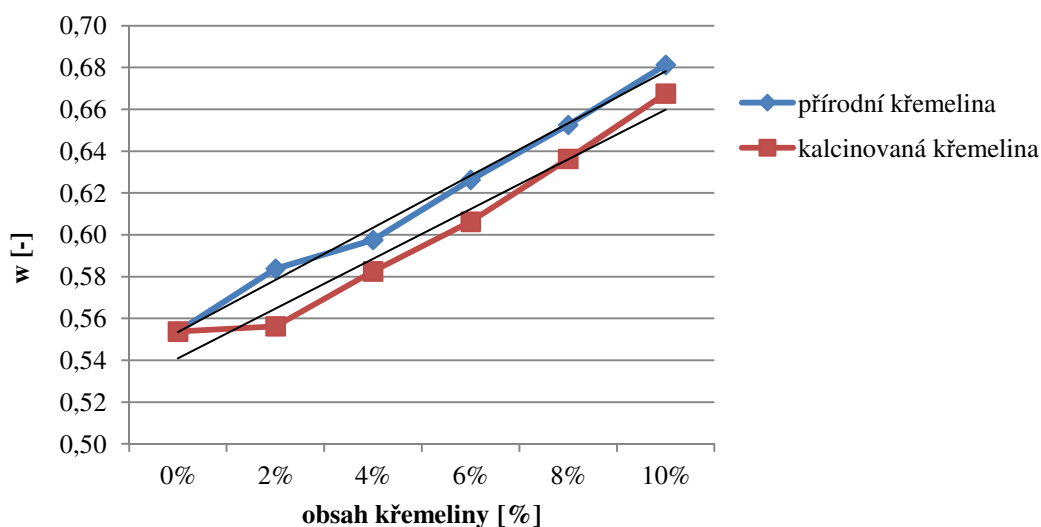
12. CEMENTOVÉ MALTY S KALCINOVANOU KŘEMELINOU

12.1 Složení záměsi

Záměsi s příměsí kalcinované křemeliny byly míchány se stejným složením a stejným postupem jako malty s přírodní křemelinou. Složení uvádí tab. 24 a porovnání závislosti vodního součinitele na množství přírodní a kalcinované křemeliny uvádí graf na obr. 44.

Tab. 24: Složení záměsí cementových malt s kalcinovanou křemelinou [hmotnostní díly]

	KD0	KD2	KD4	KD6	KD8	KD10
cement	100	98	96	94	92	90
kalcinovaná křemelina	0	2	4	6	8	10
kamenivo I	100	100	100	100	100	100
kamenivo II	100	100	100	100	100	100
kamenivo III	100	100	100	100	100	100
vodní součinitel [-]	0,55	0,56	0,58	0,61	0,64	0,67



Obr. 44: Porovnání závislosti vodního součinitele na množství přidané přírodní a kalcinované křemeliny

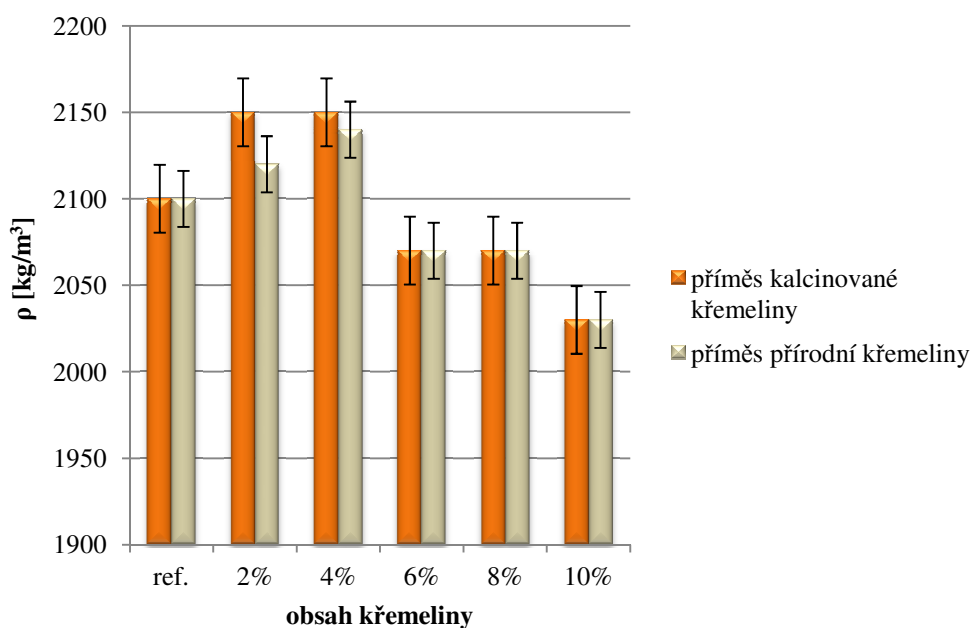
S rostoucím obsahem kalcinované křemeliny vzrůstá i vodní požadavek. V porovnání s požadavky na vodní součinitel malt s obsahem přírodní křemeliny je nižší. Důvodem je menší pórovitost a konsolidace struktury po kalcinaci a tím i vyšší obsah hrubozrnnějších částic.

12.2 Objemové hmotnosti

Objemové hmotnosti byly stanovovány po 28 dnech. Výsledky jsou zobrazeny v tab. 25 a porovnání s výsledky malt s obsahem přírodní křemeliny je znázorněno v grafu na obr. 45.

Tab. 25: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny (KD – příměs kalcinované křemeliny, D – příměs přírodní křemeliny)

dny	vzorky	ρ [kg/m ³]	dny	vzorky	ρ [kg/m ³]
28	KD0	2100	28	D0	2100
	KD2	2150		D2	2120
	KD4	2150		D4	2140
	KD6	2070		D6	2070
	KD8	2070		D8	2070
	KD10	2030		D10	2030



Obr. 45: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny

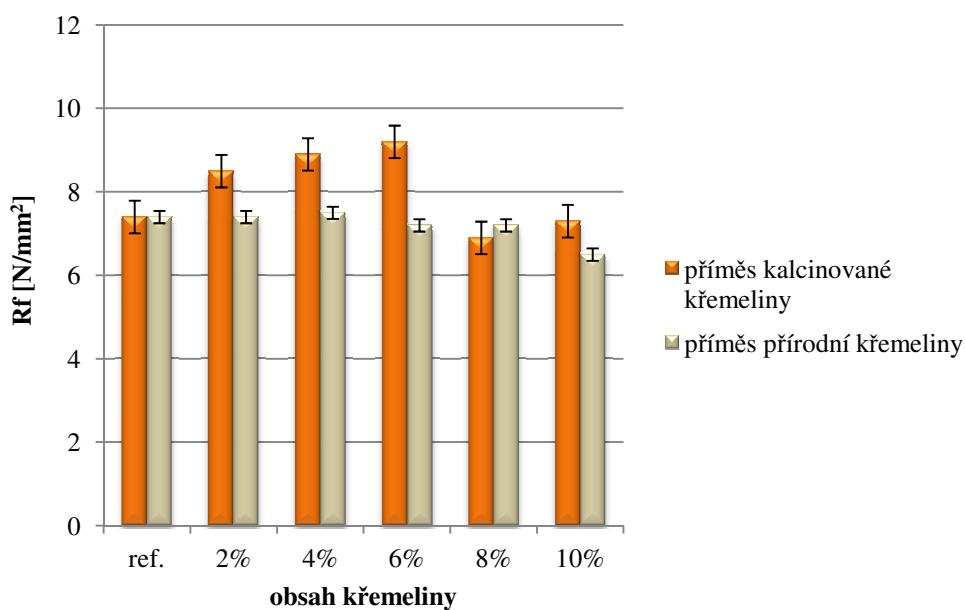
Objemové hmotnosti jsou u vzorků s příměsí 2 a 4 % kalcinované křemeliny vyšší než u vzorků s obsahem přírodní křemeliny. V obou formách diatomitové zeminy jsou také po 28 dnech vyšší než objemové hmotnosti vzorků referenčních.

12.3 Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu

Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu byly stanovovány také po 28 dnech. Výsledky jsou zobrazeny v tab. 26, 27 a porovnání s výsledky malt s obsahem přírodní křemeliny jsou znázorněny v grafu na obr. 46 a 47.

Tab. 26: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny (KD – příměs kalcinované křemeliny, D – příměs přírodní křemeliny)

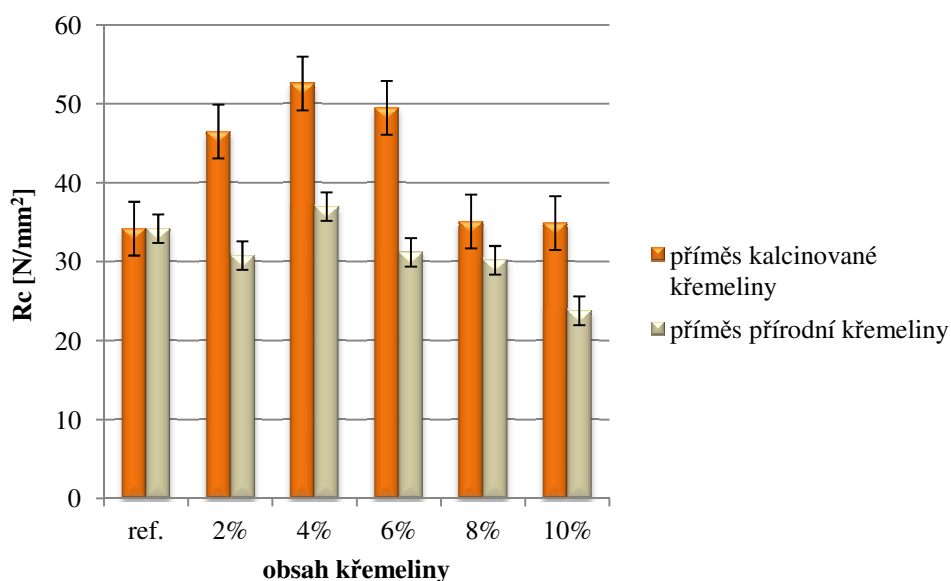
dny	vzorky	R_f [N/mm ²]	dny	vzorky	R_f [N/mm ²]
28	KD0	7,4	28	D0	7,4
	KD2	8,5		D2	7,4
	KD4	8,9		D4	7,5
	KD6	9,2		D6	7,2
	KD8	6,9		D8	7,2
	KD10	7,3		D10	6,5



Obr. 46: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny

Tab. 27: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny (KD – příměs kalcinované křemeliny, D – příměs přírodní křemeliny)

dny	vzorky	R_c [N/mm ²]	dny	vzorky	R_c [N/mm ²]
28	KD0	34,2	28	D0	34,2
	KD2	46,5		D2	30,8
	KD4	52,6		D4	37,0
	KD6	49,5		D6	31,2
	KD8	35,1		D8	30,2
	KD10	34,9		D10	23,8



Obr. 47: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny

Výsledky pevností vzorků s příměsí kalcinované křemeliny byly vyšší než u vzorků s obsahem křemeliny v přírodní formě. Důvodem je nižší vodní součinitel těchto malt a vyšší podíl hrubozrnnějších částic. Vzorky s náhradou cementu kalcinovanou diatomitovou zeminou do 6 % vykazovaly vyšší pevnosti než vzorky referenční a jako nejvýhodnější se jevíly vzorky s obsahem 4 % této křemeliny.

13. DISKUSE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Cílem teoretické části diplomové práce bylo zpracování přehledu o základních vlastnostech a nalezištích diatomitové zeminy. V práci je rovněž uvedeno využití ve stavebnictví, kdy byla křemelina dříve využívána k výrobě lehčených tvárnic. Popsána je také možná aplikace do směsných cementů, vápenných či cementových malt, využití jako lehkého kameniva či aditiva absorbentů k odsiřování v elektrárnách nebo jako modifikátoru asfaltových pojiv. Největší uplatnění však křemelina našla v jiných oborech, a to zejména v oblasti filtrace v potravinářském průmyslu. Velký potenciál se také skrývá ve využití diatomitové zeminy v nanotechnologiích a v zemědělství ke zlepšování fyzikálních vlastností půd.

Experimentální část práce byla zaměřena na zkoumání vlivu náhrady portlandského cementu křemelinou do 10 % hmotnosti na vybrané parametry cementových past a malt. V první etapě byla křemelina charakterizována ve své přírodní i kalcinované formě. Chemický rozbor přírodní křemeliny ukázal vysoké zastoupení SiO_2 v 91,7 %, které jí udává její pucolánové vlastnosti. Dále jsou přítomny Al_2O_3 , Fe_2O_3 a CaO , což jsou oxidy běžně přítomné v silikátových materiálech. Z výsledků granulometrie přírodní křemeliny vyplývá, že velikost částic se pohybuje od jednoho do tisíce mikrometrů. Nejvyšší zastoupení mají částice o velikosti 20 – 30 μm . Zkoušce granulometrie byla podrobena i kalcinovaná křemelina, jejíž velikosti částic se pohybují od dvou do dvou tisíc mikrometrů, s nejvyšším zastoupením částic také o velikosti 20 – 30 μm .

V druhé etapě byly připravovány cementové pasty s obsahem křemeliny v 0, 2, 4, 6, 8 a 10 % hmotnosti pojiva. Původní požadavek přípravy záměsí byl na stejný vodní součinitel, kde konzistence měla být řešena přidáním superplastifikátoru. Nicméně jeho přidání množství bylo již u záměsí s obsahem 6 % křemeliny natolik vysoké, že stejná konzistence musela být řešena úpravou vodního součinitele. Záměsí by byly přeplastifikovány, vysoký obsah plastifikátoru by se projevil zpomalením rychlosti hydratace a snížením pevností a při využití v praxi by z ekonomických hledisek výroba byla nevhodná. Zkušební vzorky těchto past byly po 7, 28, 56 a 90 dnech zkoušeny na objemové hmotnosti, pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Se vzrůstající náhradou křemelinou klesala i objemová hmotnost, což je způsobeno značnou porozitou diatomitové zeminy. Hodnoty pevností v tahu za ohybu a pevností v tlaku kolísaly. DTA analýza těchto past ukázala přítomnost CSH sloučenin, jejichž množství vzrůstalo s rostoucím obsahem křemeliny. Zjištěna byla i přítomnost

portlanditu, jehož množství s rostoucím přídavkem křemeliny postupně klesalo. Tento fakt potvrzuje pucolánovou reakci. Dále byly přítomny uhličitany, které vznikly při uložení vzorků karbonatací. RTG analýzou byl stanoven portlandit, allit a kalcit. Významný je obsah amorfní fáze v téměř 60 % obsahu.

Třetí etapa byla zaměřena na přípravu cementových malt s obsahem přírodní křemeliny v 0, 2, 4, 6, 8 a 10 % náhrady cementu. Na zkušebních vzorcích těchto malt byly provedeny po 7, 28, 56 a 90 dnech zkoušky objemové hmotnosti, pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku. Objemové hmotnosti a pevnosti klesaly s rostoucím obsahem křemeliny. Tento jev je očekávaný, protože se stoupajícím obsahem diatomitové zeminy roste i vodní součinitel. Nicméně po 90 dnech zkušební vzorky s příměsí 2 % křemeliny vykazovaly vyšší hodnoty těchto pevností a vzorky s obsahem 4 a 6 % se velmi blížily těmto hodnotám. Malty byly podrobeny zkoušce síranové odolnosti po 90 dnech uložení v 5 % roztoku Na_2SO_4 . Odolnost proti síranům byla hodnocena mechanickými vlastnostmi, DTA a chemickým stanovením obsahu síranů. Pro názornost vzniku sekundárních sloučenin bylo použito i REM zobrazení mikrostruktury. Na snímcích jsou patrné jehličkovité krystaly ettringitu. Pevnostní charakteristiky ukázaly ve všech procentech náhrady cementu křemelinou vyšší hodnoty než výsledky pevností vzorků referenčního uložení. Tento jev je způsoben vznikem sekundárních sloučenin, které zaplňují póry a zvyšují tak hutnost vzorků. Nejvyšších pevností dosahovaly zkušební vzorky s obsahem 2 % křemeliny. Ze zkoušky DTA je patrné, že množství portlanditu klesá se stoupajícím množstvím přidané křemeliny a zároveň vzrůstá množství vody, uvolněné z CSH, CAH sloučenin a ettringitu. Probíhající pucolánová reakce cementových malt s obsahem křemeliny zlepšuje síranovou odolnost těchto malt, protože váže část vznikajícího hydroxidu vápenatého, a ten potom není k dispozici pro reakci se síranem sodným. Z chemického stanovení obsahu síranů lze pozorovat, že v síranovém prostředí obsah křemeliny značně omezil vznik nerozpustných síranových sloučenin. Posledním stanovením byla mrazuvzdornost, vzorky byly zkoušeny po 28 dnech zrání. Po 15 a 37 zmrazovacích cyklech byly vzorky zkoušeny na pevnost v tahu za ohybu. Z vizuálního posouzení je patrné, že příměs křemeliny zachovává tvar a celistvost těchto vzorků. Mrazuvzdornost byla hodnocena koeficientem mrazuvzdornosti, všechny malty vyhověly požadavku na mrazuvzdornost.

V poslední etapě byly připraveny cementové malty s příměsí kalcinované křemeliny v 0, 2, 4, 6, 8 a 10 % hmotnosti pojiva. Záměsi vykazovaly nižší požadavek na množství záměsové vody než záměsi s obsahem přírodní křemeliny. Důvodem tohoto jevu jsou hrubozrnější

částice této diatomitové zeminy po kalcinaci. Zkušební vzorky byly podrobeny po 28 dnech zrání zkouškám objemové hmotnosti, pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Hodnoty objemových hmotností i pevností jsou vyšší než u malt s obsahem přírodní křemeliny. Tento jev je způsoben nižším vodním součinitelem a tím, že při kalcinaci došlo k částečné konsolidaci struktury diatomitové zeminy.

Závěrem této práce lze konstatovat, že se křemelina jeví jako dobrý pucolán. Poukazují na to výsledky DTA a pevnostní charakteristiky malt po 90 dnech uložení. Náhradu cementu diatomitovou zeminou konkrétního typu Enorandall 7 je vhodné realizovat do 6 % hmotnosti pojiva, aby byly využity pucolánové vlastnosti v plné míře. Díky své pórovitosti a chemickému složení zlepšuje křemelina síranovou odolnost a mrazuvzdornost cementových malt s náhradou do 10 %. Kalcinací se zlepšují mechanické vlastnosti, nicméně vzhledem k energetické povaze kalcinace je důležité zvážit vhodnost této úpravy.

14. SEZNAMY

14.1 Použitá literatura

- [1] ANTONIDES, L. Diatomite: U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries 1998, p. 56-57
- [2] ERGÜN, A. Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 25, 2011, p. 806-812
- [3] ZNACHOR, Petr. Rozsivky – podivuhodné řasy v krabičce. *Rozsivky – podivuhodné řasy v krabičce*. 2008
- [4] *Mikroskopie českých vod*. [online]. [cit. 2015-06-15]. Dostupné z: <http://vesmir.cz/2014/07/28/>
- [5] *Výzkum univerzity v anglickém Sheffieldu*. [online]. [cit. 2015-06-23]. Dostupné z: http://technet.idnes.cz/mimozemsky-zivot-0mi-/veda.aspx?c=A130920_133702_veda_mla
- [6] With or Without Salt-a Comparison of Marine and Continental- Lacustrine Diatomite Deposits. *With or Without Salt-a Comparison of Marine and Continental-Lacustrine Diatomite Deposits*. 2003, (Bulletin 2209–D)
- [7] *Diatomite*. [online]. [cit. 2015-07-01]. Dostupné z: minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/myb1-2010-diato.pdf
- [8] *Ložisko křemeliny a keramických jíílů v terciárních sedimentech třeboňské pánve*. [online]. [cit. 2015-07-01]. Dostupné z: <http://pruvodce.geol.cechy.sci.muni.cz/Borovany>
- [9] KRAJČI, L. Ternary cement composites with metakaolin sand and calcined clayey diatomite. *Concrete and Concrete Structures 2013 Conference*, Vol. 65, 2013, p. 7 - 13
- [10] YILMAZ, B. The use of raw and calcined diatomite in cement production. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 30, 2008, p. 202 - 211
- [11] JANOTKA, I. Natural and calcined Clary diatomite as cement replacement materials: microstructure and pore structure study. *International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete*, 2014. ISBN: 978-80-214-4867-4
- [12] LACH, V. *Technologie: Výroba lehčených stavebních látek a prefabrikace*. 1. vydání. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1983. ISBN: 5708-04-717-83
- [13] STAMATAKIS, M. The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, 2003, p. 177 - 184

- [14] FRAGOULIS, D. Charakterization of lightweight aggregates produced with Clary diatomite rocks originating from Greece. *Materials Characterization*, Vol. 53, 2004, p. 307 - 316
- [15] SLEZÁK, P. *Vybrané možnosti snižování emisí SO₂ u stávajících uhelných zdrojů. Energie z biomasy VII*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Odbor energetického inženýrství, 2007. ISBN 978-80-214-3542-1
- [16] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení* [online]. [cit. 2015-09-14]. Dostupné z: <http://www.ippc.cz/soubory/spalzar2/index.html>
- [17] MAINA, P. Enhancement of lime reactivity by addition of diatomite. *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, p. 1910 - 1919
- [18] KARATEPE, N. Preparation of diatomite/Ca(OH)₂ sorbents and modelling their sulphation reaction. *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, 2004, p. 3883 - 3889
- [19] CONG, P. Effects of diatomite on the properties of asphalt binder. *Construction and Building Materials*, Vol. 30, 2012, p. 495 - 499
- [20] AKSAKAL, E. Effects of diatomite on soil physical properties. *Catena*, Vol. 88, 2012, p. 1 - 5
- [21] EDIZ, N. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 94, 2010, p. 129 - 134
- [22] *Filtrační křemelina*. [online]. [cit. 2015-09-30]. Dostupné z: <http://filtrace.com/clanky-a-odborne-texty/detail/49/filtracni-kremelina-zaziva-ve-vinarstvi-renesanci/>
- [23] *Potravinářská křemelina Diatom plus*. [online]. [cit. 2015-09-30]. Dostupné z: <http://www.diatomplus.cz/cs/k%C5%99emelina-a-bezpe%C4%8Dnost-89>
- [24] *Potravinářská křemelina Purelife*. [online]. [cit. 2015-09-30]. Dostupné z: <http://www.e-kremelina.cz/>
- [25] *Potravinářská křemelina Mineralion*. [online]. [cit. 2015-09-30]. Dostupné z: <http://mineralion.cz/>
- [26] LOGANINA, V. Application of activated diatomite for dry lime mixes. *Construction and Building Materials*, Vol. 65, 2014, p. 29 - 37
- [27] WANG, J. Study on the lightweight hydraulic mortars designed by the use of diatomite as partial replacement of natural hydraulic lime and masonry waste as aggregate. *Construction and Building Materials*, Vol. 73, 2014, p. 33 - 40
- [28] DEGIRMENCI, N. Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars. *Construction and Building Materials*, Vol. 23, 2009, p. 284 - 288

14.2 Seznam chemických vzorců a značek

CaO	oxid vápenatý
H ₂ O	voda
Ca(OH) ₂	hydroxid vápenatý, portlandit
SiO ₂	oxid křemičitý
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
Fe ₂ O ₃	oxid železitý
MgO	oxid hořečnatý
K ₂ O	oxid draselný
Na ₂ O	oxid sodný
CO ₂	oxid uhličitý
SO ₂	oxid siřičitý
SO ₃	oxid sírový
TiO ₂	oxid titaničitý
CaCO ₃	uhličitan vápenatý, kalcit
MgCO ₃	uhličitan hořečnatý
Na ₂ CO ₃	uhličitan sodný
Na ₂ SO ₄	síran sodný
SO ₄ ²⁻	síranové anionty
CSH	hydratované křemičitany vápenaté
CAH	hydratované hlinitany vápenaté
C ₃ S	trikalciumsilikát, alit
C ₂ S	dikalciumsilikát, belit
C ₃ A	trikalciumaluminát
C ₄ AF	tetrakalciumaluminoforit

14.3 Seznam zkratk

MK	metakaolin
CD	přírodní křemelina
CCD	kalcinovaná křemelina
RS	reaktivní oxid křemičitý
TS	sumární oxid křemičitý
IR	nerozpustný zbytek
LOI	ztráta žháním
FTIR	infračervená spektroskopie
DTA	diferenční termická analýza
RTG	rentgenová difrakční analýza
REM	rastrovací elektronový mikroskop
D0	obsah křemeliny 0 %, referenční
D2	obsah křemeliny 2 %

D4	obsah křemeliny 4 %
D6	obsah křemeliny 6 %
D8	obsah křemeliny 8 %
D10	obsah křemeliny 10 %
KD0	obsah kalcinované křemeliny 0 %, referenční
KD2	obsah kalcinované křemeliny 2 %
KD4	obsah kalcinované křemeliny 4 %
KD6	obsah kalcinované křemeliny 6 %
KD8	obsah kalcinované křemeliny 8 %
KD10	obsah kalcinované křemeliny 10 %
DS0	obsah křemeliny 0 %, referenční, síranové prostředí
DS2	obsah křemeliny 2 %, síranové prostředí
DS6	obsah křemeliny 6 %, síranové prostředí
DS10	obsah křemeliny 10 %, síranové prostředí

14.4 Seznam fyzikálních symbolů

RH	[%]	relativní vlhkost vzduchu
w	[-]	vodní součinitel
ρ	[kg/m ³]	objemová hmotnost
R_c	[N/mm ²]	pevnost v tlaku
R_f	[N/mm ²]	pevnost v tahu za ohybu
KM _f	[-]	součinitel mrazuvzdornosti

14.5 Seznam obrázků

Obr. 1: Detail struktury křemičitých frustul [4].....	12
Obr. 2: Ukázky druhů schránek rozsivek, bílé úsečky vždy představují délku 10 μ m [5]	12
Obr. 3: Výřez z geologické mapy 1:50 000, list 32-22 České Budějovice (20 – neogén, mydlovarské souvrství, diatomitové sedimenty) [8].....	13
Obr. 4: Geologický řez ložiskem Borovany (1 – kvartérní hlíny a spraše, 2 – lednické souvrství – písčité jíly a písky, 3 – křemelina mydlovarského souvrství, 3a – nejvyšší křemelina, 4 – zelené jíly na bázi písčité, 5 – klikovské vrstvy – rudohnědé jíly a písky, 6 – dvojslídne pararuly, 7 – jílový lom, 7a – rekultivovaný lom, 8 – tektonické linie) [8]	14
Obr. 5: Světová produkce křemeliny [7].....	14
Obr. 6: Distribuce velikosti částic přírodní a kalcinované křemeliny [9].....	17

Obr. 7: REM zobrazení přírodní (a) a kalcinované (b) křemeliny [9]	17
Obr. 8 Procentuální změna pevností v tlaku v závislosti na množství přidané křemeliny [13]	23
Obr. 9: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu malt referenčních a s příměsí křemeliny (C - bez příměsí křemeliny, D - s příměsí křemeliny, 0,5 – 0,8 vodní součinitel) [27].....	25
Obr. 10: Mrazuvzdornost malt referenčních a s příměsí křemeliny [27].....	25
Obr. 11: Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu malt referenčních a s příměsí křemeliny [28]..	26
Obr. 12 Mrazuvzdornost cementových malt s příměsí křemeliny [28]	26
Obr. 13: Síranová odolnost (prostředí 5% Na ₂ SO ₄) [28].....	27
Obr. 14: Závislost lomového zatížení na průměru velikosti částic (GRE-A: studovaný vzorek s příměsí 2 % pilin, GRE-B: studovaný vzorek s příměsí 3,5 % pilin, GRE-C: studovaný vzorek s příměsí 5 % pilin, DEN: dánské lehké kamenivo, GER: německé lehké kamenivo) [14].....	28
Obr. 15: Mikrostruktura (GRE: studovaný vzorek lehkého kameniva, GER: německé lehké kamenivo, DEN: dánské lehké kamenivo) [14]	29
Obr. 16: Reakce SO ₂ na povrchu zrna CaO [16]	30
Obr. 17: Závislost viskozity a skladovací stability na obsahu diatomitu [19]	31
Obr. 18: Závislost množství filtrátu na průtoku [21]	35
Obr. 19: Granulometrie křemeliny	42
Obr. 20: REM zobrazení křemeliny	42
Obr. 21: Přírodní křemelina (vlevo) a kalcinovaná křemelina (vpravo).....	43
Obr. 22: Granulometrie kalcinované křemeliny	43
Obr. 23: Závislost množství přidaného superplastifikátoru na množství křemeliny	45
Obr. 24 Objemové hmotnosti ztvrdlých past	47
Obr. 25: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých past	48
Obr. 26: Pevnosti v tlaku ztvrdlých past.....	49
Obr. 27: DTA referenční pasty	49
Obr. 28: DTA cementové pasty s příměsí 10 % křemeliny	50
Obr. 29: Záznam RTG difrakční analýzy pasty s obsahem 6 % křemeliny.....	51
Obr. 30: REM záznamy cementových past s křemelinou.....	52
Obr. 31: Závislost vodního součinitele na množství přidané křemeliny v maltách.....	53
Obr. 32: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt	54
Obr. 33: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt.....	55
Obr. 34: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt	56

Obr. 35: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení	57
Obr. 36: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení.....	58
Obr. 37: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení	58
Obr. 38: REM zobrazení zkušebních vzorků malt v síranovém prostředí (D0 – referenční, D2 – příměs 2 % křemeliny, D6 – příměs 6 % křemeliny, D10 – příměs 10 % křemeliny) .	60
Obr. 39: DTA referenční malty uložené v 5 % roztoku Na ₂ SO ₄	60
Obr. 40: cementové malty s obsahem 10 % křemeliny uložené v 5 % roztoku Na ₂ SO ₄	61
Obr. 41: Zkušební vzorky malt s příměsí křemeliny po 15 zmrazovacích cyklech (D0 - referenční, D2 - 2 % křemeliny, D6 - 6 % křemeliny, D10 - 10 % křemeliny).....	62
Obr. 42: Zkušební vzorky malt s příměsí křemeliny po 37 zmrazovacích cyklech (D0 - referenční, D2 - 2 % křemeliny, D6 - 6 % křemeliny, D10 - 10 % křemeliny).....	63
Obr. 43: Pevnosti v tahu za ohybu referenčních a zmrazovaných zkušebních vzorků malt referenčních a s příměsí křemeliny	64
Obr. 44: Porovnání závislostí vodního součinitele na množství přidané přírodní a kalcinované křemeliny	65
Obr. 45: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny	66
Obr. 46: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny	67
Obr. 47: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny	68

14.6 Seznam tabulek

Tab. 1: Celkové srovnání chemických a fyzikálních vlastností mořských a kontinentálních (sladkovodních) ložisek křemeliny [6]	16
Tab. 2: Chemické složení a fyzikální vlastnosti metakaolinu (MK), přírodní křemeliny (CD) a kalcinované křemeliny (CCD) [9].....	17
Tab. 3: Mineralogická analýza vzorků křemeliny (mmj – převládající, mj – přední, md – střední, tr – stopový, prázdné buňky – nebyl identifikován minerál) [13]	21
Tab. 4: Chemická analýza vzorků křemeliny (RS – reaktivní SiO ₂ , TS – sumární obsah SiO ₂ , IR – nerozpustný zbytek, LOI – ztráta žíháním) [13].....	22
Tab. 5: Fyzikální vlastnosti laboratorně připravených cementových past [13]	23
Tab. 6: Chemické složení cementu	41
Tab. 7: Chemické složení křemeliny	41

Tab. 8: Zrnitost normového zkušebního písku	44
Tab. 9: Složení záměsí cementových past s křemelinou.....	45
Tab. 10: Složení záměsí cementových past s křemelinou s úpravou vodního součinitele	46
Tab. 11: Objemové hmotnosti ztvrdlých past	46
Tab. 12: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých past	47
Tab. 13: Pevnosti v tlaku ztvrdlých past.....	48
Tab. 14: Vypočítané obsahy příslušných látek z DTA	50
Tab. 15: Složení záměsí cementových malt s křemelinou [hmotnostní díly]	53
Tab. 16: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt	54
Tab. 17: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt.....	55
Tab. 18: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt	56
Tab. 19: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení a za laboratorních podmínek (DS – síranové prostředí, D – laboratorní podmínky)	57
Tab. 20: Pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku ztvrdlých malt po 90 dnech v síranovém uložení a za laboratorních podmínek (DS – síranové prostředí, D – laboratorní podmínky)	57
Tab. 21: Vypočítané obsahy příslušných látek z DTA	61
Tab. 22: Obsah celkových a rozpustných síranů zkušebních vzorků v normálním a síranovém uložení (D0 – referenční, D10 – s obsahem 10 % křemeliny)	61
Tab. 23: Pevnosti v tahu za ohybu zmrazovaných zkušebních vzorků a koeficienty mrazuvzdornosti malt.....	63
Tab. 24: Složení záměsí cementových malt s kalcinovanou křemelinou [hmotnostní díly] .	65
Tab. 25: Objemové hmotnosti ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny (KD – příměs kalcinované křemeliny, D – příměs přírodní křemeliny).....	66
Tab. 26: Pevnosti v tahu za ohybu ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny (KD – příměs kalcinované křemeliny, D – příměs přírodní křemeliny).....	67
Tab. 27: Pevnosti v tlaku ztvrdlých malt s obsahem kalcinované a přírodní křemeliny (KD – příměs kalcinované křemeliny, D – příměs přírodní křemeliny)	68