

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

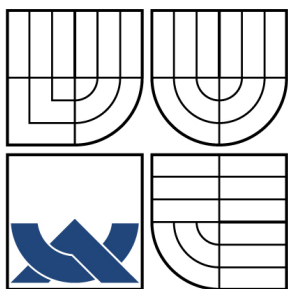
PŘÍPRAVA GEOPOLYMERNÍCH POJIV NA BÁZI ELEKTRÁRENSKÝCH
POPÍLKŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

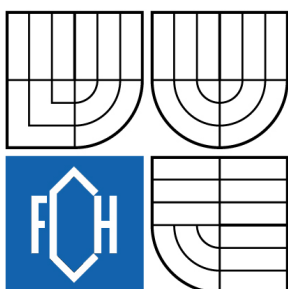
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUCIE JEVICKÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA GEOPOLYMERNÍCH POJIV NA BÁZI ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ

PREPARATION OF GEOPOLYMERIC BINDERS BASED ON POWER PLANT FLY ASHES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

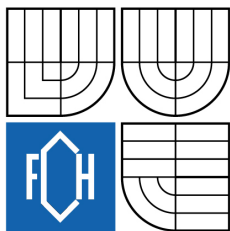
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUCIE JEVICKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0240/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Lucie Jevická	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí bakalářské práce:	Ing. František Šoukal, Ph.D.	
Konzultanti bakalářské práce:	doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.	

Název bakalářské práce:

Příprava geopolymerních pojiv na bázi elektrérenských popílků

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- výběr vhodného typu popílků na základě vstupních analýz
- příprava geopolymerních pojiv s různým poměrem oxidů pomocí korekčních surovin
- stanovení základních mechanických vlastností
- kalorimetrické měření v průběhu tvrdnutí
- sledování tvorby výkvětů

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lucie Jevická
Student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou geopolymerních pojiv alkalickou aktivací elektrárenských popílků. Studuje vliv obsahu různých typů popílků na přípravu, tuhnutí a výsledné vlastnosti geopolymerních pojiv. Cílem práce je stanovení optimálního poměru výchozích surovin pro dosažení co nejlepších vlastností výsledného pojiva.

Pro experimentální práce byly použity popílký z vysokoteplotního a fluidního spalování uhlí. Jako hlavní vstupní parametry pro přípravu past byly zvoleny hmotnostní podíl popílku ve směsi a celkový poměr oxidů klíčových pro průběh polykondenzace a vznik geopolymerní struktury. U testovaných směsí byla provedena kalorimetrická měření ke zjištění průběhu tvrdnutí. Z past byly připraveny vzorky pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku.

ABSTRACT

This thesis deals with preparation of geopolymeric binders based on power plant fly ashes by alkali activation. It studies influence of different types ashes content in pastes on setting and final properties of geopolymeric binders. The aim of study is determination of optimal ratio of raw materials to reach the best possible characteristics of final binder.

Ashes from high-temperature and fluidized bed coal combustion were used for experimental works. Mass content of ashes in tested mixtures and total ratio of oxides crucial for polycondensation and geopolymeric structure formation were chosen as major input parameters. Calorimetric measurements of tested mixtures fresh pastes were implemented to learn about setting process. Hardened binder specimens were tested for bending and compressive strength.

KLÍČOVÁ SLOVA

geopolymer, alkalická aktivace, popílký, poměr oxidů

KEYWORDS

geopolymer, alkali activation, fly ashes, oxides ratio

JEVICKÁ, L. *Příprava geopolymerních pojiv na bázi elektrárenských popílků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Šoukal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Ráda bych poděkovala Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za odborné vedení a korektury při psaní této práce, Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D., Ing. Tomáši Opravilovi a Jiřímu Švecovi za teoretické i praktické rady.

Obsah:

1. TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1. Úvod	7
1.2. Geopolymery	7
1.2.1. Alkalická aktivace	7
1.2.1.1. Mechanismus alkalické aktivace a struktura geopolymérů	8
1.2.2. Vlastnosti a využití geopolymérů	9
1.2.2.1. Odolnost geopolymérů vůči kyselinám	9
1.2.2.2. Stabilizace nebezpečného odpadu	9
1.2.2.3. Stabilizace radioaktivního odpadu	9
1.3. Suroviny pro alkalickou aktivaci	9
1.3.1. Vysokopecní struska	9
1.3.2. Ocelářská struska	9
1.3.3. Neželezná struska	9
1.3.4. Metakaolin	10
1.3.4.1. Výroba metakaolinu	10
1.3.4.2. Pucolánová reaktivita metakaolinu	10
1.3.5. Přírodní pucolány	10
1.3.5.1. Sopečné popílký, pemza	11
1.3.5.2. Zeolity	11
1.3.6. Umělé pucolány	12
1.3.6.1. Popílký ze spalování fosilních paliv	12
1.3.7. Mikrosilika	14
1.4. Alkalicky aktivovaná popílková pojiva	14
1.4.1. Pojiva z fluidních popílků	15
1.4.2. Popílkové pojivo aktivované vápnem	15
1.5. Alkalické aktivátory	16
1.5.1. Hydroxid sodný	16
1.5.2. Křemičitan sodný, sodné vodní sklo	16
1.5.2.1. Výroba sodného vodního skla	16
1.5.2.2. Použití sodných křemičitanů při výrobě pojiv a betonů	17
1.5.3. Uhličitan sodný, síran sodný	17
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
2.1. Použité suroviny	18
2.2. Testovací metody a přístroje	24
2.2.1. Rentgenová fluorescenční spektrometrie	24
2.2.2. Atomová absorpční spektrometrie	24
2.2.3. Přístroj k měření pevnosti v ohybu (Michaelisův přístroj)	25
2.2.4. Přístroj měřící pevnost v tlaku	26
2.2.5. Kalorimetrie – isoperibolický kalorimetr	27
2.3. Alkalické rozpouštění popílků	28
2.4. Příprava zkušebních vzorků	28
2.4.1. Příprava směsí	28
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	30
3.1. Alkalické rozpouštění popílků	30
3.1.1. Vliv doby rozpouštění na hmotnosti pevné fáze	30
3.1.2. Vliv doby rozpouštění na koncentraci vybraných prvků ve výluhu	31
3.1.2.1. Vliv doby rozpouštění na koncentraci železa v roztoku	32
3.1.2.2. Vliv doby rozpouštění na koncentraci křemíku v roztoku	33

3.1.2.3. Vliv doby rozpouštění na koncentraci vápníku v roztoku.....	34
3.1.2.4. Vliv doby rozpouštění na koncentraci hliníku v roztoku	35
3.2. Mechanické vlastnosti pojiv na bázi elektrárenských popílků.....	36
3.2.1. Vliv přídavku obsahu vysokoteplotního popílku na vlastnosti geopolymerních pojiv.....	36
3.2.2. Vliv přídavku obsahu fluidního filtrového popílku na vlastnosti geopolymerních pojiv.....	40
3.2.3. Vliv přídavku obsahu fluidního ložového popílku na vlastnosti geopolymerních pojiv.....	44
3.2.4. Vliv různého poměru oxidů na vlastnosti geopolymerních pojiv bez přídavku metakaolinu	48
3.2.5 Vliv způsobu přípravy směsi na vlastnosti geopolymerních pojiv	52
3.2.6. Vliv volného vápna ve fluidních popílcích na tvorbu výkvětů	52
4. ZÁVĚR	54
5. POUŽITÁ LITERATURA.....	55

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Úvod

V současné době je kladen stále větší důraz na trvale udržitelný rozvoj, iniciován značně se tenčícími zdroji primárních surovin a zhoršující se kvalitou životního prostředí. Je potřeba hledat stále nové a efektivní možnosti, jak nakládat s velkoobjemově produkoványými odpady. Trendem se také stává energetická nenáročnost výroby a bezodpadové hospodářství.

Česká republika se v současné době řadí mezi největší evropské producenty tuhých zbytků spalování fosilních paliv v přepočtu na počet obyvatel. Tuhých zbytků po spalování uhlí vyprodukuje ČR kolem 10 mil. tun. Z tohoto množství je využíváno jen asi 20 %, zbylé množství je zatím deponováno. Likvidace, nebo lépe využití tohoto obrovského množství tuhých produktů spalování je celosvětový problém. Univerzálně použitelný způsob zpracování těchto odpadů neexistuje, protože např. popílky z různých zdrojů se liší svým chemickým a fázovým složením, granulometrií i množstvím nespalitelného uhlíku. Vedle tradičních „vysokoteplotních“ popílků u nás stoupá produkce tuhých zbytků fluidního spalování uhlí. Vzhledem k nízké teplotě spalování (850°C) a ke svému fázovému složení vykazují hydraulické vlastnosti i bez dalších příměsí. Nicméně jejich uplatnění je menší než 25% produkováného objemu a vzniká tak vážný problém s nakládáním s těmito materiály, které jsou ve skutečnosti cennými druhotnými surovinami.

Co se týká současného stavebního průmyslu, jedním z jeho hlavních problémů je nedostatečná dlouhodobá stálost betonů a tenčící se zásoby minerálních přírodních surovin. I když portlandský slínk bude ještě po několik příštích desetiletí základní surovinou výroby převažujícího podílu maltovin a betonů u nás i v zahraničí, lze vypočítat vzrůstající zájem o cementy s nízkým obsahem slínku, mimo jiné i proto, že betonové kompozity s těmito pojivy dosahují daleko lepších užitných vlastností, např. odolnosti vůči agresivnímu prostředí, apod.

Stále bohatší sortiment dalších alternativních pojiv a kompozitů, často velmi netradičního složení, bude podnětem k podstatnému zvýšení využívání druhotných surovin a přírodních minerálních příměsí. To umožní zvýšit objem produkováných anorganických pojiv i při snížení výroby portlandského slínku, což současně přispěje ke stále naléhavěji požadovanému omezení emisí oxidu uhličitého, nejznámějšího skleníkového plynu.

1.2. Geopolymery

Geopolymery zahrnují širokou skupinu alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv. V 50. a 60. letech 20. století V. D. Glukhovský zjistil, že hydraulická pojiva mohou vzniknout alkalickou aktivací různých aluminosilikátů, zvláště jílových minerálů, které zahrnují kaolinit a metakaolin. Nazval tento typ hydraulických pojiv „půdní pojiva“. Krivenko nazval tato pojiva „geocementy“, protože vznik a vlastnosti jejich hydratačních produktů jsou analogické s některými přírodními materiály. Joseph Davidovits pojmenoval tyto materiály „geopolymery“ kvůli jejich polymerní struktuře.

Složení geopolymery lze obecně vyjádřit jako $M_2O \cdot mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$, kde m je přibližně 1, n je v rozmezí 2-6 a M zastupuje jeden nebo více alkalických kovů. [1,2]

1.2.1. Alkalická aktivace

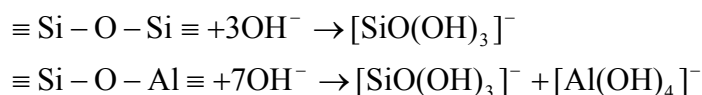
Geopolymery se připravují při normální nebo zvýšené teplotě alkalickou aktivací aluminosilikátů, nejčastěji metakaolinu. Vhodnými aluminosilikáty jsou i některé průmyslové vedlejší produkty, jako metalurgické strusky nebo popílky ze spalování fosilních paliv, které mají mimo jiné vysoký obsah reaktivní aluminosilikátové skloviny, vypálených jílu. Alkalická aktivace se provádí nejčastěji vysoce koncentrovaným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo křemičitanu (vodního skla).

Ke zlepšení požadovaných vlastností, pevnosti a hutnosti, mohou být použita plniva používaná i do betonu, např. čedič. Struktura odpadních materiálů a geopolymérů na jejich bázi je velmi komplikovaná. [1,3,4].

Reakce metakaolinu nebo popílku s alkáliemi je při běžné teplotě velmi pomalá, ale výrazně se zrychluje s rostoucí teplotou. Reakce probíhá ve třech krocích: rychlé počáteční rozpouštění, které je silně exotermní a na něj navazuje indukční perioda, ve které rychlost vývoje tepla klesá. Posledním krokem je exotermická reakce, po níž rychlost vývoje tepla klesá. Vývoj tepla závisí na koncentraci alkalického aktivátoru, poměru vody k pevné fázi a na teplotě. Se zvyšujícím se poměrem vody k pevné fázi se prodlužuje indukční perioda, ale celkové vyvinuté teplo se snižuje. Indukční perioda se zkracuje s rostoucí teplotou.[2]

1.2.1.1. Mechanismus alkalické aktivace a struktura geopolymérů

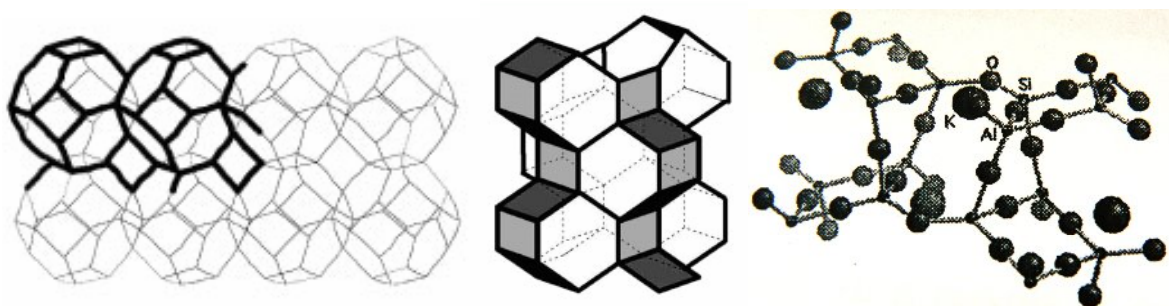
Proces geopolymérace začíná hydrolyzou pevného povrchu aluminosilikátu výměnou iontů H^+ s kationty alkalických kovů (Na^+ a K^+) z roztoku. Následujícím krokem je pokračování v rozpouštění aluminosilikátových prekurzorů rozbitím kovalentních vazeb Si-O-Si a Si-O-Al tetraedrů SiO_4 a AlO_4 a vznik reaktivních $[Si(OH)_3]^-$ a $[Al(OH)_4]^-$ v roztoku:



K polymeraci dochází prostřednictvím kondenzace Si a Al uvolňující vodu. Vzniká amorfni nebo semikrystalická trojrozměrná struktura několika typů:

- poly(sialate), ve kterých je poměr atomů Si:Al=1 a jsou to lineární nebo cyklické polymery se základní jednotkou (-Si-O-Al-O-)
- poly(sialate-siloxo) má poměr Si:Al=2 a základní stavební jednotkou je (-Si-O-Al-O-Si-O-)
- poly(sialate-disiloxo) s poměrem atomů Si:Al=3 a v řetězci se opakuje (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)
- poly(siliate-multisiloxo), kde Si:Al>3 a řetězce obsahují můstky Si-O-Al mezi dvěma polysialatovými řetězci.

Sialate je zkratka pro silicon-oxo-aluminate. Mezery v trojrozměrné síti vyplňují kladně nabití ionty (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ a H_3O^+) a vyrovnávají tak negativní náboj $[Al(OH)_4]^-$. [5,6]



Obr. 1

Struktura poly(sialite) (vlevo), poly(sialate-siloxo) (uprostřed), poly(sialate-disiloxo) (vpravo)

1.2.2. Vlastnosti a využití geopolymérů

1.2.2.1. Odolnost geopolymérů vůči kyselinám

Výzkumy ukazují, že alkalicky aktivované pojivo s metakaolinem má mnohem lepší odolnost vůči kyselinám (ztráta 5-8 % hmotnosti) než portlandský cement (ztráta 30-60 % hmotnosti). Alkalicky aktivované popílkové pojivo ztrácí méně než 5 % celkové hmotnosti po více než roce působení roztoků kyseliny sírové, octové, chlorovodíkové a dusičné, zatímco portlandský cement s obsahem 10 % mikrosiliky byl zničen během jednoho nebo dvou měsíců působení těchto kyselin.

1.2.2.2. Stabilizace nebezpečného odpadu

Alkalicky aktivovaná pojiva s obsahem metakaolinu a popílku lze použít pro stabilizaci nebezpečných odpadů. Alkalicky aktivovaná popílková pojiva úspěšně imobilizují olovo, které sráží na nerozpustný křemičitan. Na efektivitu fixace olova v systému má velký vliv použitý popílek. Rozpustné soli boru zpomalují tvrdnutí portlandského cementu a mají negativní vliv na jeho stálost, ale ani vysoké koncentrace solí boru neovlivňují vlastnosti alkalicky aktivovaných popílkových pojiv. Naopak přítomnost chromu jako tetrahydrátu chromanu sodného ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) má negativní vliv na aktivaci popílku.

1.2.2.3. Stabilizace radioaktivního odpadu

Cesium je nejhůře stabilizovatelný radionuklid v radioaktivním odpadu. Několik laboratorních studií potvrdilo, že cesium se mnohem méně vylučuje z alkalicky aktivované struskové pasty než z portlandského cementu. Částečným nahrazením strusky zeolity nebo metakaolinem se zvyšuje pórovitost vytvrzené pasty, ale snižuje se vylučování Cs^+ a Sr^{2+} . [2]

1.3. Suroviny pro alkalickou aktivaci

1.3.1. Vysokopecní struska

Vysokopecní struska vzniká při výrobě železa ve vysokých pecích a je tvořena hlavně zbytkovým oxidem křemičitým (SiO_2), oxidem hlinitým (Al_2O_3), oxidem hořečnatý (MgO) a oxidem vápenatým (CaO), které vstupují do výroby se železnou rudou nebo koksem. Složení vysokopecní strusky se liší podle typu železa, které se vyrábí, podle typu rudy, která se používá a podle struskotvorných přísad.

1.3.2. Ocelářská struska

Ocelářská struska je vedlejší produkt buď při přeměně železa na ocel v kyslíkové peci nebo při tavení šrotu v elektrické obloukové peci při výrobě oceli.

Chemické složení ocelářské strusky je proměnlivé, závisí na surovinách, typu vyráběné oceli, podmínkách v peci, atd.

1.3.3. Neželezná struska

Neželezná struska obvykle vzniká při výrobě olova, zinku, niklu a mědi. Je tvořena oxidem křemičitým, oxidy železa a hořčíku, ale někdy může obsahovat i významné množství CaO a/nebo MgO . Granulovaná neželezná struska obsahuje hlavně sklovinu bohatou na křemičitan železnatý (FeSiO_3) a malé množství krystalických minerálů.

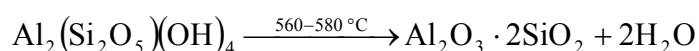
Díky nízkému obsahu CaO a MgO vykazuje neželezná struska pucolánové vlastnosti. S rostoucím obsahem CaO se objevují pojivové vlastnosti. Alkalicky aktivovaná pojiva z neželezné strusky dosahují pevnosti v tlaku 40 - 80 MPa. [2]

1.3.4. Metakaolin

Metakaolin představuje velmi perspektivní pucolánovou přísadu do betonů. Přídavek metakaolinu většinou kladně ovlivňuje výsledné fyzikální a mechanické vlastnosti betonu a zároveň se snižuje spotřeba cementu, dochází ke zjemnění pórové struktury a tím ke snížení propustnosti betonu a rychlosti pronikání škodlivých iontů, to vede ke zvýšení trvanlivosti betonu. Metakaolin zvyšuje pevnost betonu a lze jím částečně nahradit nákladnější mikrosiliku. Zpracováním metakaolinu do směsi se také významně snižuje objemová expanze betonu v důsledku alkalické reakce, potlačuje se tvorba výkvětů a roste odolnost proti agresivním roztokům typu síranů a chloridů. Výhodou je neutrální bílá barva čistého metakaolinu. Se zvyšujícím se množstvím přidaného metakaolinu se ale podstatně snižuje zpracovatelnost čerstvého betonu vzhledem k vyšší spotřebě záměsové vody.

1.3.4.1. Výroba metakaolinu

Metakaolin se získává pálením jílu obsahujících minerál kaolinit:



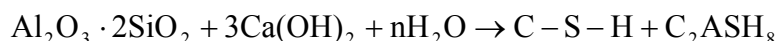
Výzkumy ukázaly, že metakaolin vznikající při teplotě 600 – 900 °C vykazuje největší pucolánovou reaktivitu. Změny struktury jílu v průběhu výpalu jsou zaznamenány v tabulce č. 2. Pokud teplota výpalu přesáhne 900 °C, vznikne krystalický mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) nebo spinel (MgAl_2O_4) a amorfni oxid křemičitý (SiO_2) a reaktivita metakaolinu klesá.

Tabulka č. 1: Změny ve struktuře jílu během výpalu

Stupeň	Teplota (°C)	Strukturní změna
I	do 180	ztráta povrchové a adsorbované vody
II	180-500	dehydroxylace jílové struktury
III	600-800	zničení vazeb a zánik jílové struktury
IV	900-1000	vznik nové vysokoteplotní fáze

1.3.4.2. Pucolánová reaktivita metakaolinu

Metakaolin je schopen reagovat s vápencem za vzniku C-S-H a hydratovaného gehlenitu:



Metakaolin obsahuje částice o velikosti 0,5 – 20 μm a je to vysoce reaktivní pucolán. Přídavek Na_2SO_4 významně urychluje pucolánovou reakci metakaolinu s vápencem.[2,5]

1.3.5. Přírodní pucolány

Název „pucolán“ je odvozen z názvu oblasti Pozzuoli v Itálii, kde staří Římané našli reaktivní materiál vulkanického původu na bázi křemíku.

Pucolán je definován jako křemičitý nebo hlinitokřemičitý materiál, který má sám o sobě malé nebo žádné pojivové vlastnosti, ale získá je v práškovité formě a v přítomnosti zvlhčovačů, které při běžných teplotách reaguje s hydroxidem vápenatým ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a vytváří sloučeniny s pojivovými vlastnostmi. Typickými příklady pucolánů jsou skloviny sopečného původu, zeolity, popílký a mikrosilika.

Přírodní pucolány můžeme dále dělit do tří skupin:

1. vulkanické skloviny: jsou odvozené ze sopečných hornin, ve kterých vzniká sklovina tavením. Typické jsou sopečné popílký a pemza.
2. sopečné tufy(zeolity): vulkanické skloviny změněné působením podzemních vod a vysoké teploty.
3. křemičitany: obvykle vytvořené srážením křemene z roztoku nebo z pozůstatků organismů. Do této skupiny patří diatomity, opál a rohovec.

Pucolány se skládají hlavně z SiO_2 a oxidu hlinitého (Al_2O_3), jejich obsah je obvykle okolo 70 %. Další oxidy vyskytující se v pucolánech jsou oxid železitý (Fe_2O_3), CaO , MgO , oxid sodný (Na_2O), oxid draselný (K_2O), atd. Obsah Na_2O a K_2O je v některých zeolitech i více než 10 %.

1.3.5.1. Sopečné popílký, pemza

Sopečné popílký vznikají při výbuchu sopek roztříštěním hornin a magmatu na malinké kousky. Sopečný popel je tvořen zlomky hornin, minerálů a sklovin, které mají v průměru méně než 2 mm.

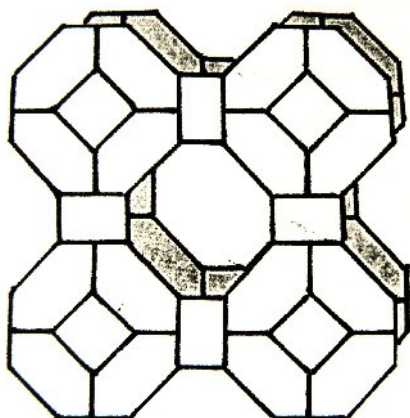
Pemza je bezbarvá nebo světle šedá sklovina a vypadá jako kamenná pěna. Používá se hlavně do betonových bloků a nejrůznějších stavebních výrobků, jako brusný materiál, sorbenty, filtry, atd.

Pucolánová reaktivita sopečných sklovin vychází z jejich sklovité struktury. Největší vliv na pucolánovou reaktivitu má chemické složení, obsah skloviny, jemnost, vytvrzovací teplota a použití chemických aktivátorů.

1.3.5.2. Zeolity

Zeolity jsou hydratované hlinitokřemičitany se symetricky uspořádanými tetraedry SiO_2 a Al_2O_3 . Výsledkem tohoto uspořádání je otevřená stabilní trojrozměrná šestihránná struktura, která obsahuje spojovací kanálky se stejným průměrem. Tyto kanálky umožňují snadný pohyb iontů a molekul dovnitř a ven ze struktury. Zeolity se vyznačují schopností ztrácet a pohlcovat vodu bez toho, že by byla zničena jejich krystalová struktura. Je známo přes 150 druhů zeolitů.

Přírodní zeolity mají pucolánové vlastnosti a při pucolánové reakci mezi zeolitem a hydroxidem vápenatým $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dochází vlivem působení OH^- k rozpadu čtyřstěnnů SiO_2 a Al_2O_3 , které pak reagují s ionty Ca^{2+} v roztoku a vytváří C-S-H a C-A-S-H. Vypálením zeolitu při teplotě 600 – 900 °C se zlepšuje pucolánová reaktivita, protože dojde ke zničení čtyřstěnnů SiO_2 a Al_2O_3 a tím je materiál méně odolný vůči působení OH^- .



Obr. 2
Strukturní jednotka zeolitu.

1.3.6. Umělé pucolány

Umělé pucolány dělíme do dvou skupin a to vedlejší produkty průmyslové výroby – např. vysokopeční struska, popílek, mikrosilika, ocelářská struska a dále vypálené materiály, které mají pucolánovou reaktivitu jen po vypálení – např. keramika, pálený lupek, popel z rýžových slupek, pálený bauxit.

1.3.6.1. Popílky ze spalování fosilních paliv

Popílky jsou vedlejší produkty výroby elektrické energie v uhelných elektrárnách zachycené továrními filtry. Jsou to heterogenní jemné prášky, které obsahují většinou sklovité částice SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a CaO . Obsah skloviny v popílcích je 60 % a více. Sklovina vzniká při chlazení taveniny vzniklé roztavením anorganických složek původního uhlí při teplotě spalování. Vzhledem ke schopnosti reagovat s Ca(OH)_2 je hlavně skelná fáze zodpovědná za pucolánovou reaktivitu popílků.

Popílky běžně obsahují také zbytkový uhlík, jehož množství obvykle nepřesáhne 3 %, ale vzácně může dosáhnout až 10 %.

Částice popílku jsou kulovité, přičemž asi 20 % částecek popílku je dutých v důsledku zachycení plynů v roztavené fázi v průběhu spalování a jsou nazývány cenosféry. Některé z nich, nazývané plerosféry, mohou uvnitř obsahovat menší částičky.

Velikost jednotlivých částic popílku může být v rozsahu od méně než 1 μm do několika stovek μm . Specifický povrch popílků se pohybuje v rozmezí 0,4 – 1,0 m^2/g (Blaine).

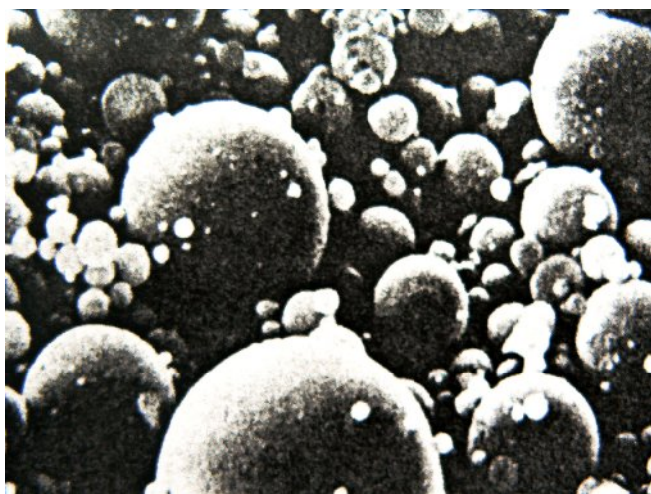
Vlastností popílku se mohou velmi měnit a závisí na složení anorganické složky uhlí, stupni rozmělnění, teplotní historii a oxidačních podmínkách.[2]

Popílky můžeme dělit na popílky z vysokoteplotního a fluidního spalování.

Popílky z vysokoteplotního spalování

Vysokoteplotní popílky vznikají spalováním uhlí při teplotách mezi 1200 a 1700 °C. Toto spalování vyžaduje následné odsířování spalin, které se provádí vápnem nebo vápencem a produktem je nejčastěji dihydrát síranu vápenatého – sádrovec.[7,8]

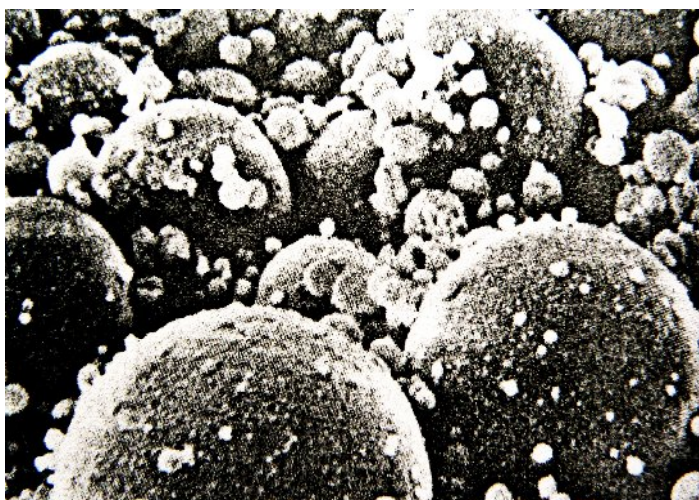
Obsahuje-li uhlí karbonáty, pak se při klasickém spalování vytváří oxid vápenatý a jeho reakcí s oxidem siřičitým (SO_2) síran vápenatý, který se při teplotách nad 1100°C rozkládá na CaO , SO_2 a kyslík (O_2). Vzhledem k vysoké teplotě spalování je zde však CaO málo reaktivní. Jedná se o tzv. mrtvě pálené vápno, jehož obsah v klasických popílcích není žádoucí pro aplikace ve stavebnictví, protože dochází ke zpožděné hydrataci, která může být důvodem objemové nestability kompozitů vyrobených z těchto popílků.[9]



Obr. 3

Povrch částic popílku třídy F

Mineralogické složení popílků je dáno obsahem a druhem přirozených minerálů v uhlí a stupněm jejich tepelné přeměny (kaolinit, halloysit, pyrit, markazit, magnezit, dolomit, křemen, hematit, hnědel, vápenec, siderit, anhydrit). Vysokoteplotní popílků můžeme dále dělit na křemičité (s nízkým obsahem CaO) a vápenaté (s vysokým obsahem CaO). Křemičité popílků - odpovídají třídě F podle ASTM C 618-89 (2003), vznikají z antracitu a černého uhlí. Jsou poměrně bohaté na SiO_2 a Al_2O_3 , $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 70 \%$, a obsahují málo CaO a MgO. Vápenaté popílků - odpovídají třídě C podle ASTM C 618-89 (2003). Vznikají z hnědého uhlí nebo lignitu. Obsahují méně SiO_2 a Al_2O_3 než třída F, $70 \% > (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 50 \%$, ale větší množství CaO. Vápenaté popílků mohou obsahovat také volné CaO, MgO, trikalcium aluminát ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), dikalcium silikát ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) a CaSO_4 . Oba popílků obsahují především kulovité částice, ale třída F má povrch částic čistý, zatímco třída C má na povrchu nános různých kondenzátů v podobě alkálií a sulfátů.[10]



Obr. 4

Povrch částic popílku třídy C

Popílků z fluidního spalování

Fluidní spalování je technologie, jejímž principem je spalování paliva spolu se sorbentem, který se přidává do spalovacího prostoru podle obsahu síry v uhlí. K tomuto účelu se používá např. mletý vápenec, který je důvodem vyššího obsahu CaO v tomto popílku. Spalování probíhá při teplotě asi 850 °C.

Popílků z fluidního spalování lze ještě dělit na ložový a filtrový (úletový). Hrubý ložový popel - jedná se o podíl, který při spalování propadá roštem pod fluidním prstencem. Částice mají vyšší hmotnost a jsou větší. Chemické i fázové složení ložového popele je přímým nositelem neobyčejně dobrých hydraulických vlastností tohoto materiálu, a to zejména díky vysokému obsahu měkce páleného vápna a anhydritu. Díky těmto, ale i ostatním složkám ložového popele, tento materiál tuhne a tvrdne již při smíchání se samotnou vodou. Filtrový popílek - je tvořen malými lehkými částicemi, které jsou při procesu spalování unášeny se spalinami do komínové části, kde jsou na elektrických odlučovačích oddělovány od plynných spalin. [7,8,11]

Pucolánové a pojivové vlastnosti popílků

Při zvýšené teplotě a v přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a vody podléhá skelná fáze popílků pucolánové reakci, jejímž výsledkem je amorfní fáze C-S-(A)-H. Vznik této fáze je zodpovědný za vytvrzování.

Prvním krokem pucolánové reakce je útok iontů OH^- na $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ strukturu skloviny a její zničení. Poté, co je zničen dostatek vazeb Si-O-Si a Si-O-Al , volné křemičité a hlinité ionty reagují s Ca(OH)_2 a vodou, aby vytvořily amorfni CSA fázi.

U některých vápenatých popílků může vzniknout dostatečné množství Ca(OH)_2 hydratací CaO , který je v nich přítomen. Takové popílků nevyžadují zvláštní zdroj Ca(OH)_2 . Tyto popílků mají pojivové vlastnosti a tuhnou a tvrdnou bez přidavku Ca(OH)_2 , ale výsledná pevnost je obvykle mnohem nižší.

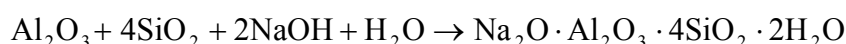
1.3.7. Mikrosilika

Mikrosilika je vedlejším produktem výroby křemíku nebo různých slitin křemíku redukcí křemene. Plynný SiO_2 kondenzuje na drobné kulovité částice z nekystalického SiO_2 .

Mikrosilika se velmi rychle rozpouští v nasyceném roztoku Ca(OH)_2 a má vysoce pucolánový charakter. Přítomnost mikrosiliky v pojivu významně zvyšuje spotřebu záměsové vody. Díky složení z malých částic a vysoké reaktivitě se mikrosilika často používá jako složka alkalicky aktivovaných pojiv s vysokou pevností a nízkou propustností.[2]

1.4. Alkalicky aktivovaná popílková pojiva

V alkalicky aktivovaných popílkových pojivech je popílek kombinován se sloučeninou alkalického kovu, především křemičitanem sodným (Na_2SiO_4), který zabezpečí vysokou zásaditost kapalné fáze. Alkalický aktivátor může být smíchán s popílkem před smícháním s vodou, nebo rozpuštěn ve vodě před smícháním s popílkem. Alkalický aktivátor neposkytuje jen nezbytně vysoké pH prostředí, ale také reaguje s popílkem. U křemičitých popílků vzniká hydratační produkt podobný přírodnímu analcidu reakcí:



U vápenatých popílků může vzniknout sodno-vápenatý hlinitokřemičitan podobný přírodnímu minerálu thomsonitu:



nebo vápenatý hlinitokřemičitan podobný přírodnímu minerálu skolecitu:



Při studiu past z křemičitého popílku a portlandského cementu smíchaných s roztoky hydroxidu sodného a draselného (NaOH a KOH) o vysoké koncentraci a při různých teplotách bylo zjištěno, že v těchto směsích vznikly zeolitické fáze, C-S-H a portlandit. Při zvýšené teplotě byl pozorován vznik zeolitů s amorfni a krystalickým C-S-H.

Tuhnutí směsi z popílku a Na_2SiO_4 probíhá polykondenzační reakcí, ve které hrají klíčovou roli ionty kovů z plniv a aktivátoru.

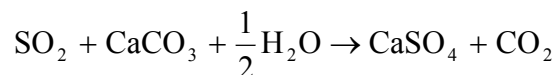
Alkalicky aktivovaná popílková pojiva vykazují rychlý rozvoj pevnosti. Obecně pevnost materiálu stoupá s rostoucí koncentrací alkalického aktivátoru ve vodě a s teplotou.

Vytvrzený materiál má dobrou odolnost vůči mrazu, je stabilní při teplotách do 1200°C a je odolný vůči chemikáliím včetně kyselin sírové.

Pojivo je vhodné pro aplikace, kde je pravděpodobná vysoká koroze chemickými látkami, zvláště kyselinami. Předpokládá se také, že se alkalicky aktivovaná popílková pojiva dají použít k fixaci nebezpečného a radioaktivního odpadu.

1.4.1. Pojiva z fluidních popílků

Fluidní spalování uhlí se používá ke snížení emisí SO_2 a oxidů dusíku do životního prostředí. Spalování může probíhat při atmosférickém tlaku (atmospheric fluidized bed combustion, AFBC) nebo při zvýšeném tlaku (pressurized fluidized bed combustion, PFBC). Při spalovacím procesu se síra, původně přítomná v palivu ve formě organických látek, nejprve oxiduje na SO_2 , který reaguje s uhličitánem vápenatým a pak s kyslíkem ze vzduchu za vzniku síranu vápenatého:



Uhličitán vápenatý se stává složkou popílku a zároveň se snižuje obsah SO_2 v kouřovém plynu. Složení popílku se může velmi lišit podle složení paliva, přidaného sorbentu a použité technologie. Neobsahuje skelnou fázi ani mullit, protože spalovací teplota je příliš nízká pro vznik těchto fází. Místo toho obsahuje rentgeno-amorfní materiál vzniklý teplotním rozkladem jílových minerálů přítomných v původním uhlí. Obsah anhydritu se liší v závislosti na obsahu síry v palivu. AFBC popílků obvykle obsahují výrazné množství volného vápna vzniklého teplotním rozkladem přebytečného CaCO_3 přidaného k palivu. Nadbytek sorbentu je potřebný k dosažení dostatečné absorpce SO_2 . PFBC popílků naopak neobsahují téměř žádné volné vápno, ale CaCO_3 . Ostatní fáze, které mohou být přítomné v popílku, zahrnují křemen, hematit, magnetit a zbytkový uhlík. Pokud byl jako sorbent použit dolomit, může zde být přítomný také MgO a síran hořečnatý (MgSO_4).

AFBC popílků vykazují hydraulické vlastnosti. Hlavními reakčními produkty jsou C-S-H a ettringit vzniklé reakcí teplotně aktivovaných jílových minerálů s přítomným volným CaO , CaSO_4 a vodou. PFBC popílků jsou podobné, ale CaO nebo Ca(OH)_2 se musí do systému přidat.

Fluidní popílků mohou být použity, stejně jako úletové, pro výrobu portlandsko-popílkových pojiv. Množství použitého popílku je omezeno obsahem anhydritu, stejně tak nesmí obsah SO_3 ve výsledném pojivu přesáhnout kritickou hodnotu, při které může dojít k nežádoucí expanzi vytvrzené pasty. Přídavek CaSO_4 do systému není ve většině případů nutný. Vlastnosti tohoto cementu jsou podobné těm u portlandsko-popílkového cementu. Vývoj pevnosti je výrazně rychlejší díky vyšší hydraulické/pucolánové reaktivitě fluidních popílků.

1.4.2. Popílkové pojivo aktivované vápnem

Popílková pojiva aktivovaná vápnem jsou tvořena popílkem smíchaným s hydratovaným nebo nehydratovaným vápnem v množství, které odpovídá 15-25 hm. % Ca(OH)_2 .

Po smíchání s vodou se Ca(OH)_2 rozpouští a v kapalně fázi reaguje se skelnou fází popílku. Amorfní fáze C-S-(A)-H vzniká jako produkt reakce, která způsobuje tvrdnutí. Pokud jsou v popílku přítomny síranové ionty, vzniká při reakci také omezené množství ettringitu (AFt) a monosulfátu (AFm).

Při zvýšené teplotě probíhá reakce velmi pomalu a k vytvrzení dochází po několika dnech od hydratace. Vývoj měřitelné pevnosti je možné sledovat po více než měsíci od hydratace a výsledná pevnost zůstává nízká.

Vytvrzování lze urychlit přidáním určitých aktivátorů do systému (Na_2SO_4). Výsledkem je urychlení vývoje pevnosti a zvýšení výsledné pevnosti.[10]

1.5. Alkalické aktivátory

Jako aktivátory do alkalicky aktivovaných pojiv a betonů se obvykle používají alkalické hydroxidy a soli. Podle chemického složení je můžeme rozdělit do šesti skupin:

1. alkalické hydroxidy
2. soli nekřemičitých slabých kyselin
3. křemičitany
4. hlinitany
5. hlinitokřemičitany
6. soli nekřemičitých silných kyselin

Z těchto aktivátorů jsou nejdostupnější: hydroxid sodný (NaOH), křemičitan sodný ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), uhličitan sodný (Na_2CO_3), a síran sodný (Na_2SO_4).

1.5.1. Hydroxid sodný

Hydroxid sodný je vedle uhličitanu sodného a kyseliny sírové jednou z nejdůležitějších surovin chemického průmyslu, vyrábí se elektrolýzou solanky.

V přesyceném roztoku vytváří šest druhů hydrátů: $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Při rozpouštění hydroxidu sodného se uvolňuje velké množství tepla. Viskozita roztoku roste s koncentrací a mírně klesá s teplotou.

Hydroxid sodný můžeme použít jako urychlovač hydratace pojiva, ale po sedmi až čtrnácti dnech od hydratace dochází k poklesu pevnosti. Pro naprostou většinu použití je potřeba roztok hydroxidu sodného.

1.5.2. Křemičitan sodný, sodné vodní sklo

Křemičitan sodný je obecný název pro skupinu sloučenin s obecným vzorcem $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Křemičitany sodné s odlišným n mají také odlišné vlastnosti a různorodé použití. Sklovité i tekuté křemičitany sodné nemají definované složení. Jejich struktura a vlastnosti se mění se složením. Hmotnostní poměr n může být teoreticky jakékoli číslo, v praxi se používají tekuté křemičitany sodné s n v rozmezí 1,60 až 3,85. Ostatní mají omezenou stabilitu a nejsou vhodné pro použití.

Empirický vztah pro výpočet poměru n roztoku křemičitanu sodného:

$$n = 55,16(\rho - 1)N - 2,28$$

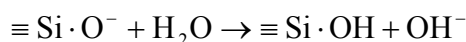
kde ρ je hustota roztoku křemičitanu sodného a N obsah alkálií v roztoku určený titrací.

1.5.2.1. Výroba sodného vodního skla

Sodno-křemičitanové sklo se vyrábí roztavením základního písku a uhličitanu sodného při teplotě 1350 – 1450 °C. Pak se sklo rozpouští v autoklávu při teplotě 140 – 160 °C a při vhodném tlaku páry. Ke snížení obsahu vlhkosti v tekutém křemičitanu sodném se používá sušení rozprašováním nebo mikrovlnami.

Rozpouštění pevného křemičitanu sodného je endotermická reakce. Rychlost rozpouštění a rozpustnost klesá se vzrůstajícím n . Množství faktorů, jako je teplota, podíl pevné fáze a vody, velikost částic, přísady a přítomnost nečistot, ovlivňuje rozpouštění.

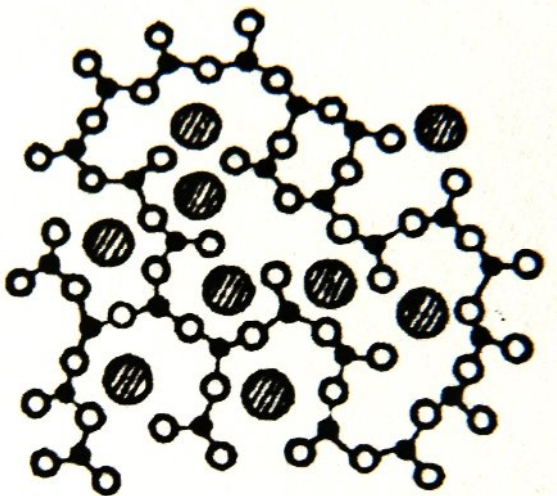
Hydrolýza křemičitanové sítě může být vyjádřena následovně:



Hydrolytický proces způsobuje vytvoření hydroxylových iontů a zvýšení pH roztoku, které vede k dalšímu narušování křemičitanové sítě podle rovnice:



Tato reakce ničí křemičitanové sítě a uvolňuje křemičitanové anionty do roztoku. S rostoucím modulem skla a s větším rozměrem částic se snižuje obsah zásaditých látek ve skle – je obtížnější toto sklo rozpustit ve vodě. Hydratované křemičitany sodné se rozpouštění mnohem rychleji než bezvodé.



Obr. 5

Struktura sodného skla

1.5.2.2. Použití sodných křemičitanů při výrobě pojiv a betonů

Křemičitan sodný je nejúčinnější alkalický aktivátor pro velké množství pojivových systémů, používá se pro výrobu hydratovaných silikátových prášků, suchých lepících směsí, adheziv, tamponážního cementu, speciálního cementu k fixaci nebezpečného, toxického a radioaktivního odpadu, betonu odolného vůči kyselinám, atd.

1.5.3. Uhličitan sodný, síran sodný

Uhličitan sodný se používá jako příměs do portlandského cementu. Při nízké dávce působí jako urychlovač, při vysokých dávkách naopak jako retardér. Síran sodný může být velmi účinný alkalický aktivátor pro pojivové materiály na bázi portlandského cementu a vápence. [2]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Použité suroviny

- Vysokoteplotní popílek Prunéřov I
- Fluidní popílek ložový Poříčí K7
- Fluidní popílek filtrový Poříčí K7
- SUK – speciálně upravený křemen
- Metakaolin Mefisto K05
- Hydroxid sodný
- Sodné vodní sklo
- Destilovaná voda

Tabulka č.1 Tabulka prvkového složení popílků

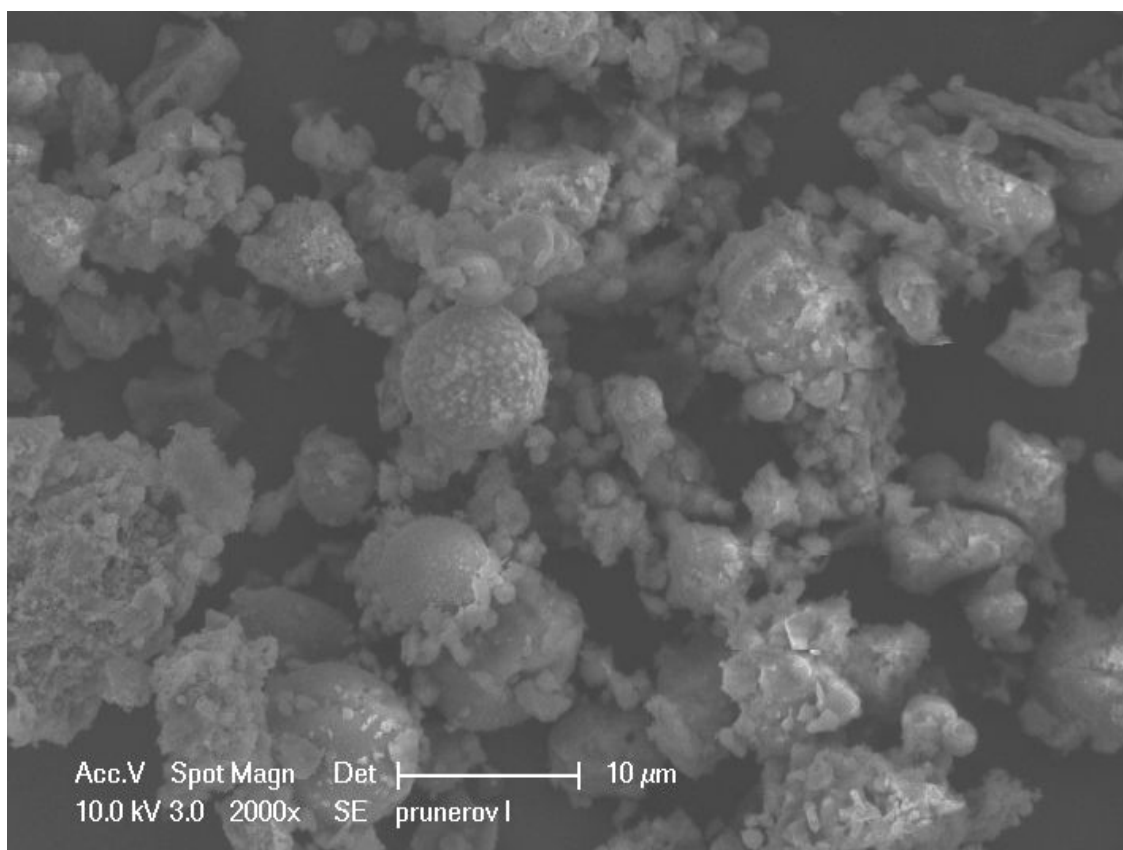
Popílek	Zastoupení prvků ve formě oxidů [hm. %]						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂
Prunéřov I	33,00	53,30	5,50	1,35	1,03	-	3,80
Poříčí K7 lože	16,90	33,50	25,5	25,50	1,59	12,90	1,39
Poříčí K7 filtr	16,30	29,90	8,07	32,40	1,20	8,81	1,26

Tabulka č. 2 Tabulka přibližného zastoupení fází v popílcích

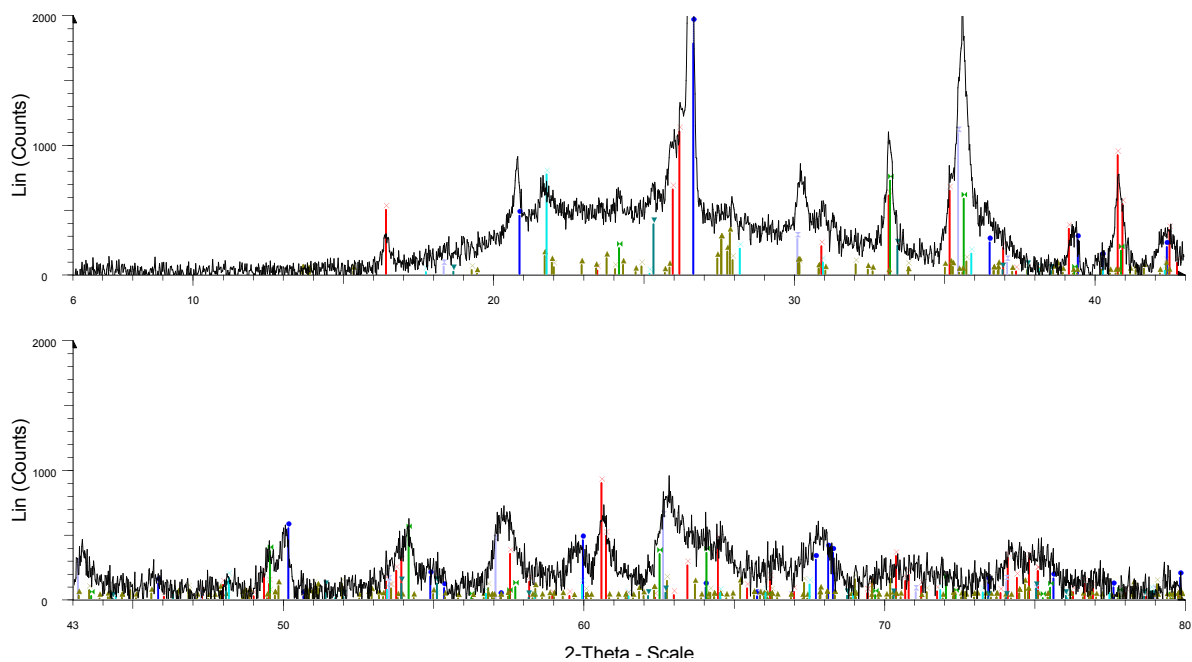
	Vysokoteplotní popílek Prunéřov I	Fluidní filtrový popílek Poříčí K7	Fluidní ložový popílek Poříčí K7
Portlandit		+	+
Anhydrit		+++	+++
Mullit	+++		
Křemen	+++	+++	++
Oxid vápenatý		++	++
Hematit	++	+	+
Magnetit	++	+	+
Illit		+	+
Cristobalit	+		
Gehlenit		?	?
Kalcit		+	+
Anatas	+		
Živce	+	+	+
Amorfní fáze	++	++	++



Obr. 1
Vysokoteplotní popílek Pruněrov I



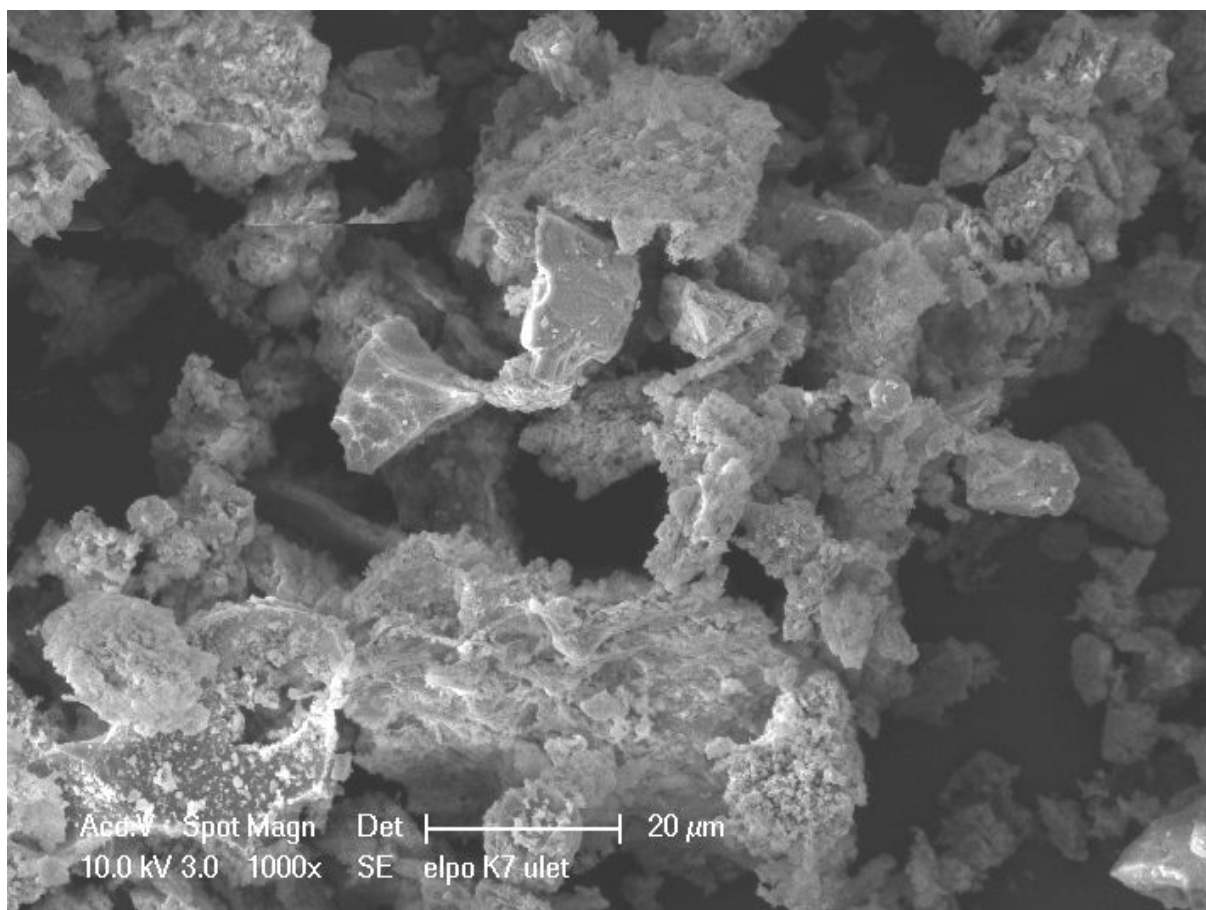
Obr. 2
Mikroskopický snímek (SEM) částic vysokoteplotního popílku Pruněrov I



Obr. 3
RTG difraktogram vysokoteplotního popílku Pruněrov I

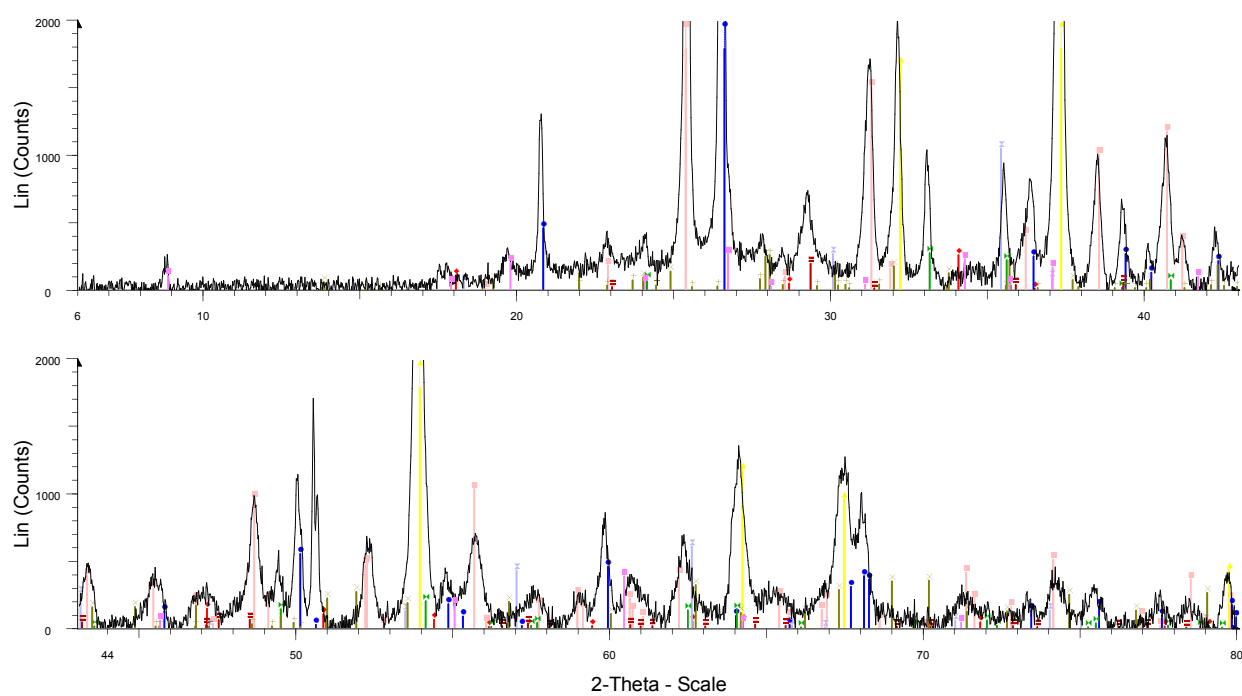


Obr. 4
Fluidní filtrový popílek Poříčí K7



Obr. 5

Mikroskopický snímek (SEM) částic fluidního filtrového popílku Poříčí K7

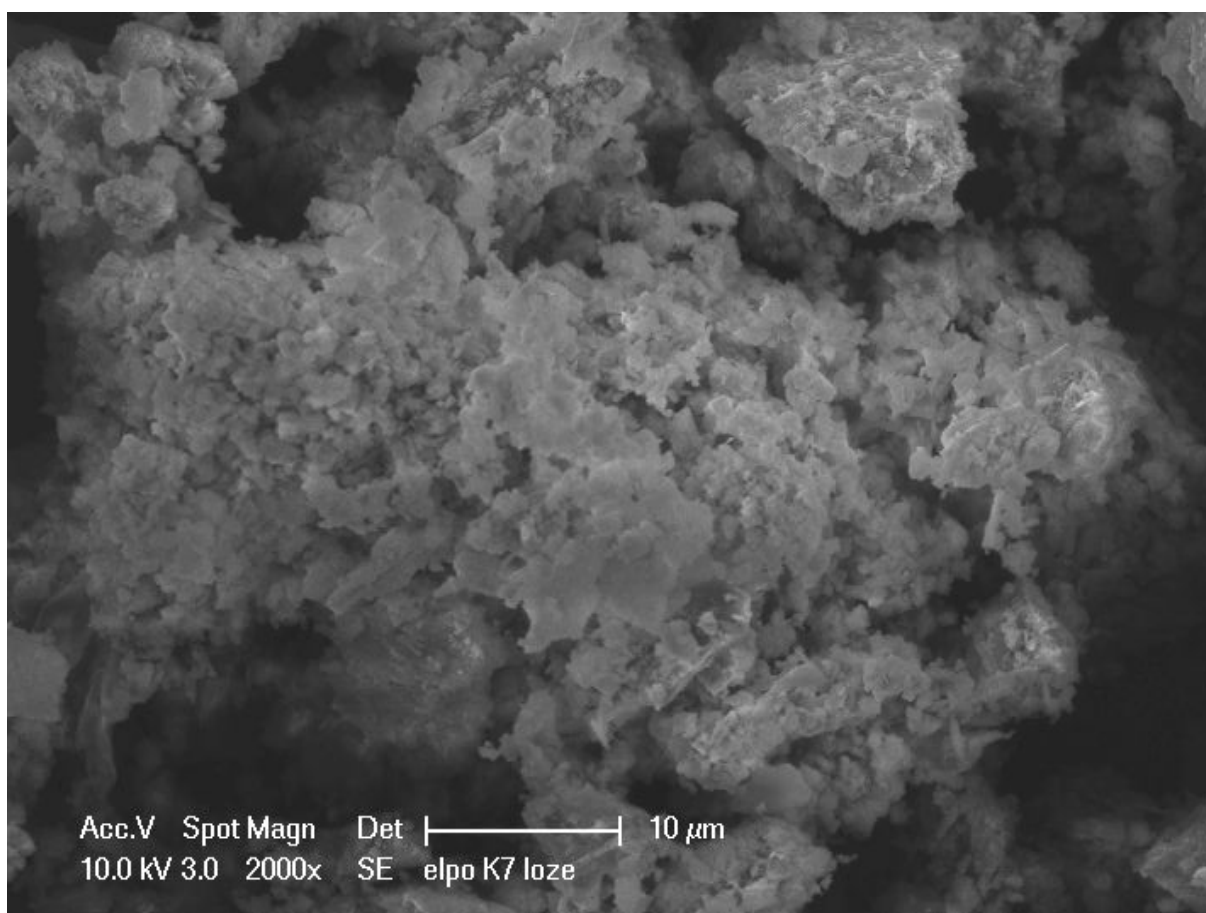


Obr. 6

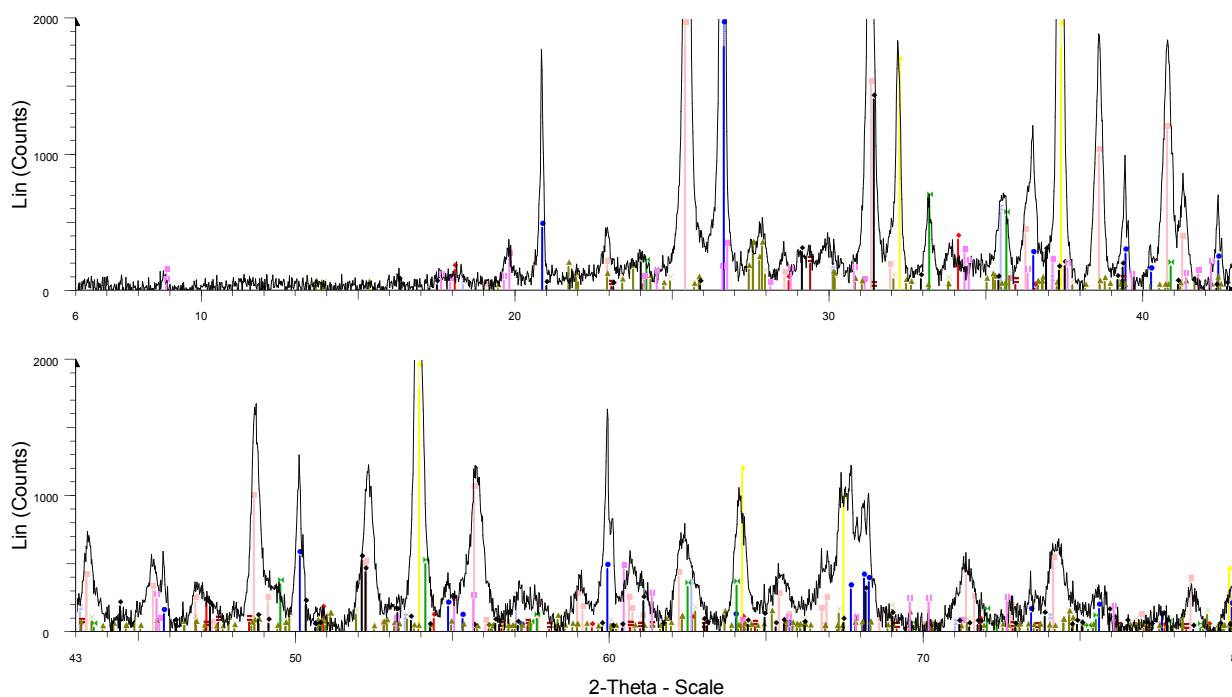
RTG difraktogram fluidního filtrového popílku Poříčí K7



Obr. 7
Fluidní ložový popílek Poříčí K7



Obr. 8
Mikroskopický snímek (SEM) částic fluidního ložového popílku Poříčí K7



Obr. 9
RTG difraktogram fluidního ložového popílku Poříčí K7

2.2. Testovací metody a přístroje

2.2.1. Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Metoda je založena na měření a vyhodnocování sekundárního (fluorescenčního) rentgenového záření emitovaného vzorkem. Analyzovaný vzorek je ve formě prášku vlisován do držáku a je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým spektrem, nejčastěji se jedná o wolframové nebo molybdenové záření. Dopadající rentgenové záření vybudí elektrony z vnitřních elektronových hladin a při zaplnění vakantních pozic jsou vyzařena kvanta, která svojí energií odpovídají přítomným prvkům.

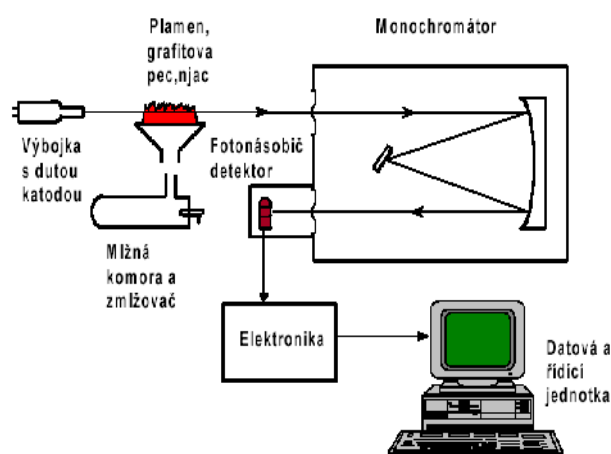
Každý prvek je charakterizován souborem K, L, M emisních čar, které mají definovanou energii a intenzitu. Na základě poloh (energií) jednotlivých čar ve vyzařeném spektru se určí prvky obsažené ve studovaném materiálu a analýzou intenzit charakteristických čar je možné stanovit kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Citlivost metody umožňuje stanovení většiny prvků s přesností v ppb (mg/t). Výhodou je možnost analyzovat velké série vzorků plně automaticky. [12]

2.2.2. Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda využívající princip absorpce elektromagnetického záření daných vlnových délek volnými atomy prvků. Atomová absorpční spektra jsou využívána v rozpětí vlnových délek 190-900 nm.

Pro tvorbu (generování) volných atomů se v AAS používají dva základní zdroje: plamen (FAAS), který podle druhu paliva a oxidovadla dosahuje teploty 2000-3150 K, nebo grafitová kyveta (ET AAS). Při těchto teplotách se převážná část volných atomů většiny prvků nachází v základním energetickém stavu a pohlcením fotonu se dostává na některou z vyšších energetických hladin. V AAS mají největší pravděpodobnost přechody mezi základním a nejbližším excitovaným stavem. Těmto přechodům odpovídají tzv. základní rezonanční čáry, které jsou pro atomy jednotlivých prvků nejcitlivější. Prochází-li monochromatické záření vhodným absorpčním prostředím, dochází k zeslabení toku záření z původní hodnoty. Matematickým vyjádřením této skutečnosti je zákon Bougherův-Lambertův a Beerův. Úbytek primárního záření je mírou koncentrace volných atomů prvku, který záření absorboval.

Přístroj, který využívá tohoto jevu se nazývá atomový absorpční spektrometr a skládá se ze tří základních částí - zdroj atomizace, optický systém, řídicí a vyhodnocovací jednotka. AAS je jedna ze základních metod pro stanovení prvkového složení materiálů. [13]



Obr. 10

Atomový absorpční spektrometr

2.2.3. Přístroj k měření pevnosti v ohybu (Michaelisův přístroj)

Zařízení pro zkoušení pevnosti v ohybu musí být schopno vynaložit a změřit sílu nejméně 6,3 kN s přesností 1 % v horních 4/5 rozsahu. Vlastní lámací mechanismus sestává se ze dvou válcových opěr o průměru 10 mm, vzdálených od sebe $(80,0 \pm 0,5)$ mm. Třetí, tlačný válec, má průměr rovněž 10 mm a je umístěn přesně uprostřed uvedených dvou opěr. Tři vertikální roviny proložené osami válců, musí být rovnoběžné během celé zkoušky. Každé dva roky musí být zařízení úředně ověřeno.

Zkušební trámečky se umístí postupně bočními plochami symetricky na opěrné válce a provede se postupné zatěžování. Nárůst tlaku na válec, musí být $50 \pm 5 \text{ N.s}^{-1}$, až do okamžiku lomu. Na Michaelisově přístroji s brokovou zátěží se celkové zatížení zjistí zvážením zátěže. [14]



Obr. 11

Michaelisův přístroj s brokovou zátěží;

Pevnost v ohybu se vypočte:

$$\sigma_{P0} = 7,35 \cdot m_Z$$

kde σ_{P0} je pevnost v ohybu MPa, m_Z hmotnost zátěže, tj. nádoby s broky, v kg.

2.2.4. Přístroj měřící pevnost v tlaku

Zařízení pro zkoušení pevnosti v tlaku trámečků $20 \times 20 \times 100$ mm se sestává ze dvou broušených ploch z oceli o nejmenší tvrdosti, uspořádaných tak, že během zkoušky jsou osově přesně nad sebou. Úchylka rovinnosti obou plošek nesmí být větší než $\pm 0,01$ mm. Každá ploška musí mít jednu stranu o rozměru 20,0 mm s největší povolenou úchylkou $\pm 0,1$ mm, druhá strana je vymezena pouze rozměrem zkušebního trámečku, tj. 20 mm. Lisovací plocha tedy byla 400 mm^2 . Obě plochy jsou umístěny ve stativu. Zatímco spodní plocha je pevná, horní plocha je kulově uložena v pohyblivé části stativu, vedené kolmo na spodní plochu. Pohyblivá část stativu musí být snadno posuvná. Zarážka vymezující uložení části trámečku na zkušební plošky musí být $3 \text{ mm} \pm 1,5 \text{ mm}$ za spodní ploškou. Zkušební lis musí vyvinout sílu 20 až 600 kN s přesností 3 %. Každé dva roky musí být úředně prověřen.

Pevnost v tlaku se zkouší na zlomcích trámečků. Očištěné zlomky se položí bočními plochami mezi obě destičky, přičemž se rovnou čelní stranou dorazí k zarážce. Po kontrole uložení a nastavení ploch jsou zlomky trámečků zatěžovány. Nárůst tlaku musí být $150 \pm 50 \text{ N.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, tj. $3,7 \text{ kN.s}^{-1}$ na plochu 400 mm^2 zlomku. Na počátku může být vzrůst síly rychlejší. Celkově nesmí však být zatěžování ukončeno dříve než za 10 s.[14]



Obr. 12

Lis pro měření pevnosti v tlaku

Pevnost v tlaku se vypočte:

$$\sigma_{Pt} = \frac{F}{S}$$

kde σ_{Pd} je pevnost v tlaku v MPa, F síla nutná k porušení zlomku trámečku v N, S je plocha v m², na kterou působí síla F.

2.2.5. Kalorimetrie – isoperibolický kalorimetr

Kalorimetr umožňuje sledovat teplotní změny při probíhajících chemických reakcích v roztocích, pastách nebo směsích v závislosti na čase. Využívá se ke sledování průběhu hydratace cementů a jiných maltovin ve směsích různého složení, zvláště významné je sledování vlivu a množství chemických modifikujících přísad. Měření se nejčastěji provádí při konstantní laboratorní teplotě (23 ± 0,5) °C. Reakční nádoby z pěnového polystyrenu objemu 200 ml jsou umístěny v termoizolačním obalu z polyuretanu. Do těchto nádobek se obvykle odváží 300 g směsi, zhutní se poklepem, vsune se teplotní čidlo a připojí se k interface počítače. Zařízení umožňuje současně provádět měření až šestnácti vzorků.

Kalorimetr je obecně použitelný i pro měření reakcí v různých systémech mimo oblast maltovin.



Obr. 13

Vicemístný isoperibolický kalorimetr

2.3. Alkalické rozpouštění popílků

Z každého popílku (vysokoteplotní Prunérov I, Poříčí K7 filtr a Poříčí K7 lože) byly odebrány tři vzorky o hmotnosti asi 20 g. Vzorky z jednotlivých popílků byly míchány s 50% NaOH po dobu 5 minut, 1 hodiny a 4 hodin. Pak byla směs zfiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl promyt 5×50 ml destilované vody. Filtrační koláč byl usušen při 110 °C a následně zvážen. Porovnáním s původní navázkou byl určen úbytek hmotnosti vlivem rozpouštění.

Filtráty byly uchovány pro další zpracování. Zředěním filtrátu při promývání filtračního koláče došlo k částečnému vyloučení pevné fáze z roztoku v důsledku snížení pH. Po sedimentaci pevné fáze byl z každého filtrátu odebrán vzorek čiré kapaliny a analyzován pomocí AAS.

2.4. Příprava zkušebních vzorků

Zkušebními vzorky pro zkoušky pevnosti v ohybu a pevnosti v tlaku byly trámečky o rozměrech 20×20×100 mm, které byly připravovány plněním forem dobře zhomogenizovanou směsí. Trámečky byly uloženy volně při laboratorní teplotě a vlhkosti po dobu 28 dní.

2.4.1. Příprava směsí

Směsi A byly připraveny smícháním metakaolinu, 50% NaOH, sodného vodního skla, vysokoteplotního popílku Prunérov I a další záměsové vody pro dosažení vhodné konzistence. Byly namíchány čtyři směsi s různým obsahem vysokoteplotního popílku. Jednotlivé směsi byly označeny jako (A1, A2, A3, A4).

Směsi B a C byly připraveny obdobně jako směs A, ale místo vysokoteplotního popílku byl použit fluidní filtrový popílek (směsi B1, B2, B3, B4) a fluidní ložový popílek Poříčí K7 (směsi C1, C2, C3, C4).

Nejprve byl smíchán metakaolin s roztokem NaOH a směs byla 15 minut homogenizována, pak byl přidán roztok vodního skla a směs opět 15 minut homogenizována. Nakonec byl přimíchán popílek a přilita voda (na požadovanou konzistenci) a směs byla ještě asi 5 minut homogenizována.

Směsi D byly připraveny smícháním fluidního filtrového popílku Poříčí K7 se speciálně upraveným křemenem, směs byla asi 2 minuty homogenizována, poté byl přilít 50% roztok NaOH a roztok sodného vodního skla v hmotnostním poměru 1:1 a směs byla opět asi 2 minuty homogenizována. Nakonec byla podle konzistence přidána voda a směs ještě asi 2 minuty homogenizována. Poměr všech složek byl volen tak, aby ve směsích D1-D7 poměr

oxidů $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$ byl 3, 4, 5, 6, 7 a 20 %.

Směs D7 měla stejné složení jako D6, ale nejprve byla smíchána malá část popílku se speciálně upraveným křemenem, směs byla asi 2 minuty homogenizována. Pak byl přilít 50% roztok NaOH a roztok sodného vodního skla v hmotnostním poměru 1:1 a směs byla asi 10 minut homogenizována. Nakonec byla přimíchána zbylá část popílku a přidána voda podle konzistence a směs ještě asi 2 minuty homogenizována.

Směs E byla připravena stejným způsobem jako směsi A-D, ale místo popílku byl použit SUK, jemný ČSN písek a CaO tak, aby byl poměr oxidů $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 0,15$.

Část směsí byla plněna do forem pro přípravu trámečků a zbytek byl použit na kalorimetrické měření. Naplněné formy byly uloženy volně v laboratoři.

V tabulkách č. 3, 4 a 5 je uvedeno složení jednotlivých zkušebních směsí. Zastoupení jednotlivých složek ve směsích je uvedeno v % hm. v sušině.

Tabulka č. 3 Složení směsí A1-C4

Směs	Metakaolín [% hm.]	NaOH [% hm.]	Na-vodní sklo [% hm.]	Popílek [% hm.]	$\frac{w}{s}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + SiO_2}$ [% hm.]
A1	25	6	13	56	0,31	8,1
A2	17	4	9	70	0,38	5,7
A3	13	3	7	77	0,45	4,4
A4	11	2	6	81	0,48	3,6
B1	25	6	13	56	0,68	11,8
B2	17	4	9	70	0,63	9,2
B3	13	3	7	77	0,62	7,6
B4	11	2	6	81	0,72	6,5
C1	25	6	13	56	0,46	10,6
C2	17	4	9	70	0,40	8,0
C3	13	3	7	77	0,37	6,4
C4	11	2	6	81	0,36	5,4

Tabulka č. 4 Složení směsí D1-D4

Směs	SUK [% hm.]	NaOH [% hm.]	Na-vodní sklo [% hm.]	Popílek [% hm.]	$\frac{w}{s}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + SiO_2}$ [%]
D1	9	2	1	89	0,95	3
D2	8	2	2	88	0,93	4
D3	8	3	2	87	0,96	5
D4	7	3	3	87	0,98	6
D5	7	4	3	86	0,97	7
D6	2	11	8	78	1,07	20
D7	2	11	8	78	1,07	20

Tabulka č. 5 Složení směsi E

Směs	Metakaolín [% hm.]	SUK [% hm.]	NaOH [% hm.]	Na- vodní sklo [% hm.]	ČSN jemný písek [% hm.]	CaO [% hm.]	$\frac{w}{s}$
E	11	44	3	6	11	10	0,25

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Alkalické rozpouštění popílků

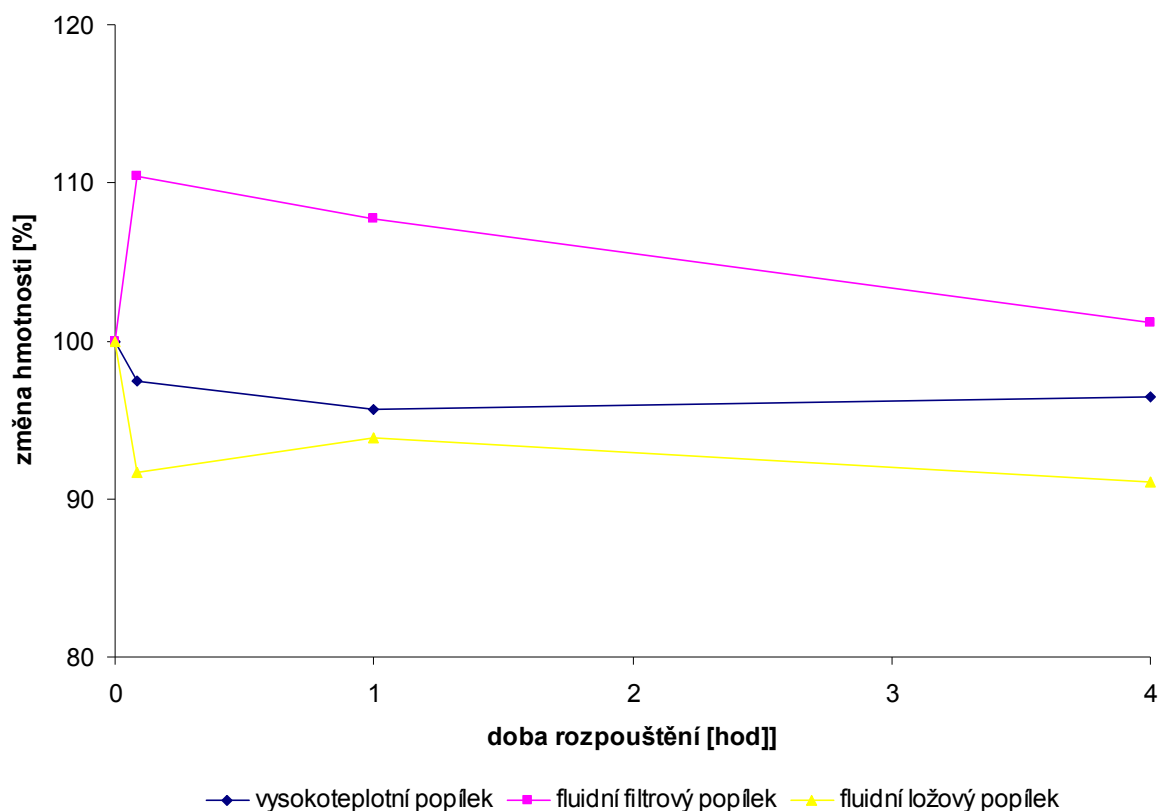
3.1.1. Vliv doby rozpouštění na hmotnosti pevné fáze

V tabulce č. 5 je uveden úbytek hmotnosti jednotlivých popílků po rozpouštění v 50% roztoku NaOH po dobu 5 minut, 1 hodiny a 4 hodin.

Z naměřených výsledků uvedených v tabulce č. 6 a grafu na obrázku č. 14 je patrné, že u popílků nedocházelo pouze k rozpouštění a úbytku hmotnosti. V případě fluidních popílků s vysokým obsahem volného vápna (filtrový 15,6 % hm. a ložový 7,5 % hm.) se v alkalickém prostředí tvořil reakcí s CO_2 uhličitan vápenatý, který vzhledem k nízké rozpustnosti krystalizoval. Tento mechanismus potvrzují i výsledky stanovení koncentrace vápenatých iontů ve výluhu (viz kap. 3.1.2.). Hmotnost vyloučeného uhličitanu vápenatého u fluidního filtrového popílku byla dokonce vyšší než hmotnostní úbytek popílku v důsledku rozpouštění a proto se celková hmotnost pevné fáze po louhování roztokem NaOH zvýšila. S rostoucí dobou rozpouštění se protichůdný efekt procesu rozpouštění popílku a vylučování CaCO_3 postupně vyrovnává. Karbonatace vápenatých iontů v roztoku je tedy nejrychlejší na počátku rozpouštění. V případě ložového fluidního popílku převládá proces rozpouštění popílku nad karbonatací a vylučováním CaCO_3 . Obsah vápníku ve vysokoteplotním popílku je pouze 1,35 % hm. (přepočteno na oxid) a obsah volného vápna je titračně nedetekovatelný. Proces karbonatace Ca^{2+} iontů má tedy menší vliv na hmotnost tuhé fáze, která je v průběhu rozpouštění prakticky konstantní.

Tabulka č. 6 Úbytek hmotnosti popílků rozpouštěním

doba rozpouštění	změna hmotnosti popílku [%]		
	vysokoteplotní popílek	fluidní filtrový popílek	fluidní ložový popílek
5 minut	97,44	110,46	91,67
1 hodina	95,71	107,75	93,88
4 hodiny	96,48	101,15	91,08



Obr. 14

Grafické znázornění změny hmotnosti popílků na době rozpouštění

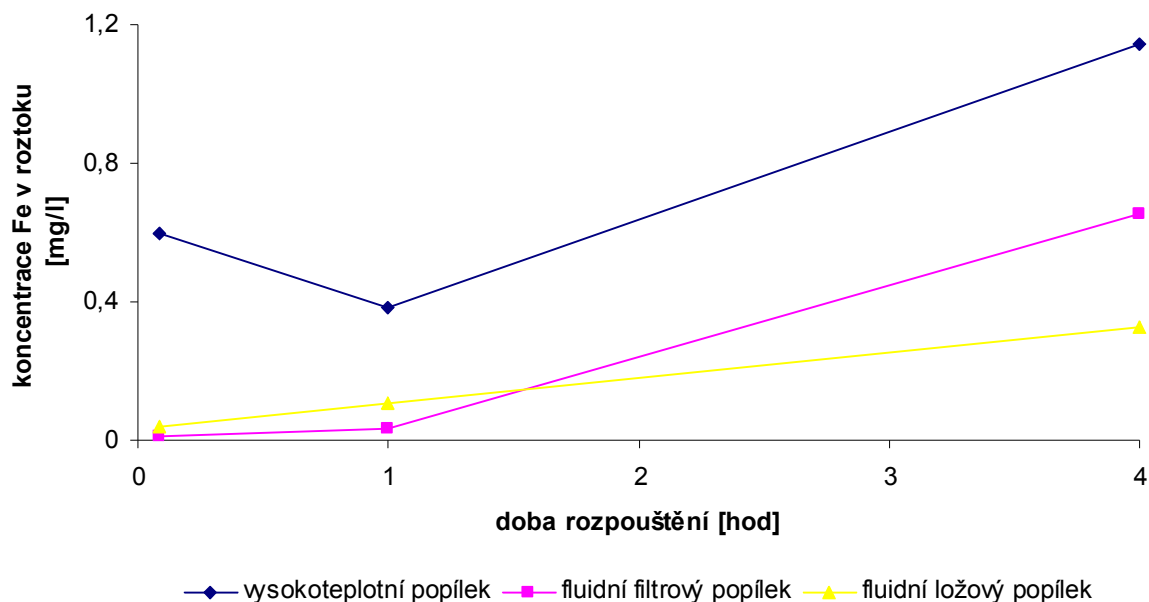
3.1.2. Vliv doby rozpouštění na koncentraci vybraných prvků ve výluhu

Tabulka č. 7 znázorňuje koncentraci vybraných prvků v roztoku po rozpouštění jednotlivých popílků po 5 minutách, 1 hodině a 4 hodinách.

Tabulka č. 7 Koncentrace vybraných prvků po rozpouštění popílků

druh popílku	doba rozpouštění	koncentrace prvku v roztoku [mg/l]			
		Fe	Si	Ca	Al
vysokoteplotní Prunéřov I	5 min	0,5960	31,7634	1,0868	74,8022
	1 hodina	0,3813	72,1057	0,9102	113,6424
	4 hodiny	1,1441	218,6299	0,6639	230,2933
fluidní filtrový Poříčí K7	5 min	0,0140	44,9254	1,3810	143,7117
	1 hodina	0,0326	149,0240	0,5789	248,4920
	4 hodiny	0,6546	345,5486	0,4888	317,8872
fluidní ložový Poříčí K7	5 min	0,0390	36,4118	2,1832	119,1568
	1 hodina	0,1079	92,5095	0,7202	162,8185
	4 hodiny	0,3255	174,1147	0,5338	227,6533

3.1.2.1. Vliv doby rozpouštění na koncentraci železa v roztoku

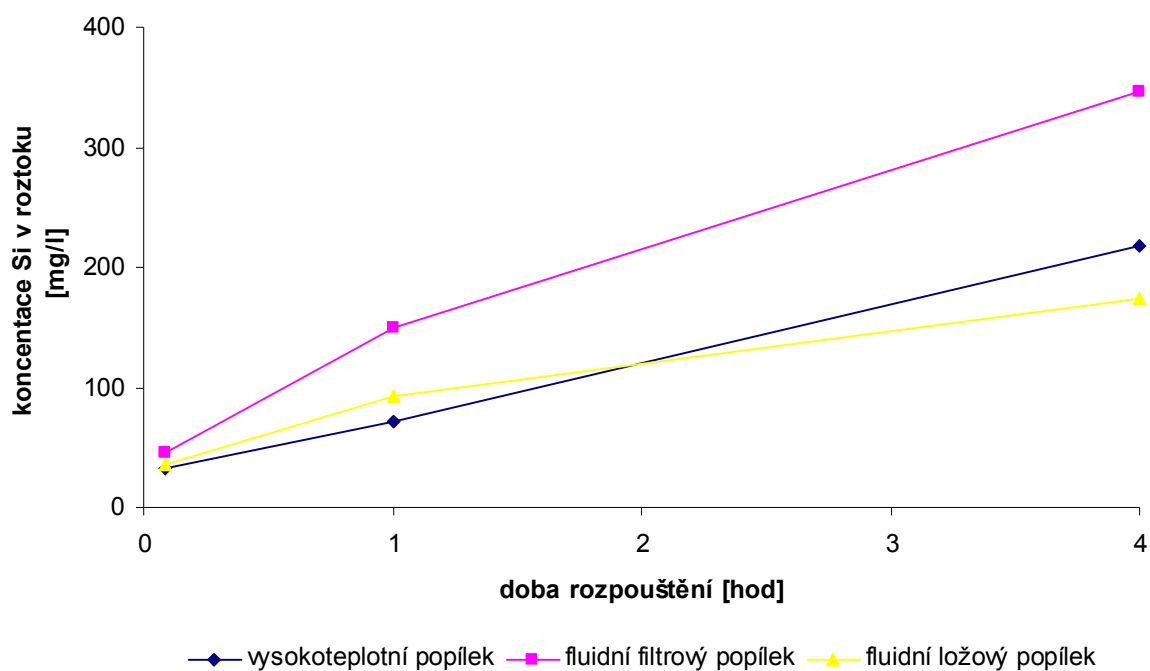


Obr. 15

Grafické znázornění závislosti koncentrace železa v roztoku na době rozpouštění

Koncentrace Fe v roztoku při rozpouštění fluidního ložového popílku lineárně roste. Při rozpouštění vysokoteplotního popílku je koncentrace Fe po jedné hodině rozpouštění nižší než po 5 minutách, poté se zvyšuje. Při rozpouštění fluidního filtrového popílku se koncentrace Fe v roztoku s dobou rozpouštění zvyšuje. Ve fluidním ložovém popílku je převážná část Fe vázána ve sklovité fázi, jejíž rozpouštění je sice rychlé, ale vzhledem k menšímu měrnému povrchu se v první fázi rozpouštění nestihne do roztoku uvolnit mnoho Fe. Nejvyšší koncentrace Fe v roztoku je po celou dobu rozpouštění u vysokoteplotního popílku. Železo je zde však vázáno ve značné míře ve formě hematitu a magnetitu (viz tabulka č.2 a obr. 3), které se v silně alkalickém prostředí rozpouštějí rychleji. Železo ale následně pravděpodobně vypadává z roztoku za tvorby alkalických uhličitů, čemuž nasvědčuje i okrové až zelené zbarvení vyloučené pevné fáze.

3.1.2.2. Vliv doby rozpouštění na koncentraci křemíku v roztoku

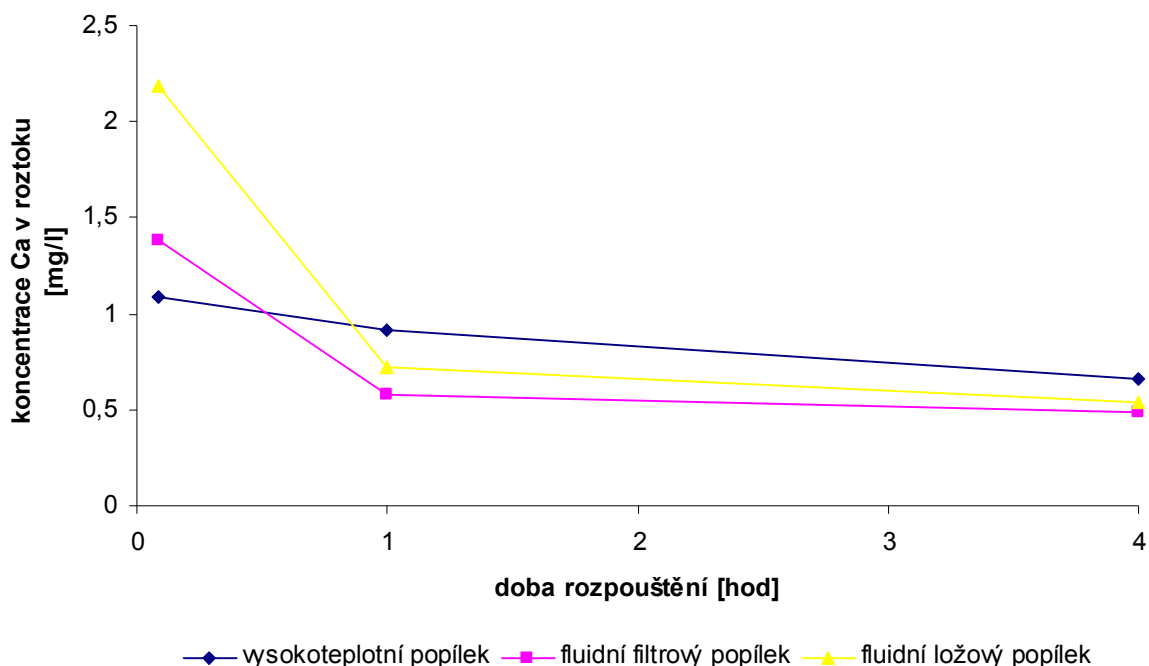


Obr. 16

Grafické znázornění závislosti koncentrace křemíku v roztoku na době rozpouštění

Koncentrace Si v roztoku při rozpouštění u všech popílků roste s časem rozpouštění, u vysokoteplotního popílku je tento nárůst lineární. Při rozpouštění fluidního filtrového popílku je koncentrace Si v roztoku nejvyšší po celou dobu rozpouštění. Fluidní filtrový popílek má nejnižší celkový obsah SiO_2 , ale nejvyšší obsah SiO_2 ve formě křemene (viz tabulka č. 2 a obr. 6). Křemen je zřejmě za daných podmínek nejlépe rozpustnou formou SiO_2 nebo má největší měrný povrch a může tak více vstupovat do reakce s hydroxylovými ionty.

3.1.2.3. Vliv doby rozpouštění na koncentraci vápníku v roztoku

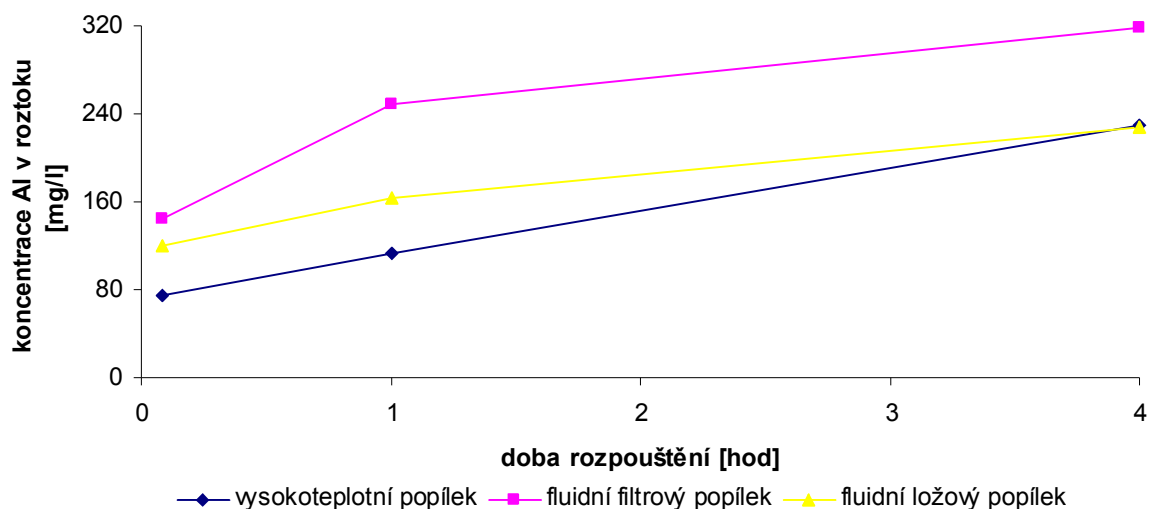


Obr. 17

Grafické znázornění závislosti koncentrace vápníku v roztoku na době rozpouštění

Koncentrace Ca v roztoku při rozpouštění u všech popílků klesá s dobou rozpouštění. Nejnižší je pokles koncentrace Ca v roztoku při rozpouštění vysokoteplotního popílku, naopak nejvyšší je pokles při rozpouštění fluidního filtrového popílku. Nejvyšší koncentraci Ca má na počátku rozpouštění fluidní ložový popílek. Je to zřejmě způsobeno vysokým obsahem anhydritu (viz tabulka č. 2 a obr. 9), jehož rozpustnost je v porovnání s CaO dost vysoká. S rostoucí dobou rozpouštění dochází ke karbonataci Ca^{2+} iontů v roztoku, které vypadávají ve formě CaCO_3 .

3.1.2.4. Vliv doby rozpouštění na koncentraci hliníku v roztoku



Obr. 18

Grafické znázornění závislosti koncentrace hliníku v roztoku na době rozpouštění

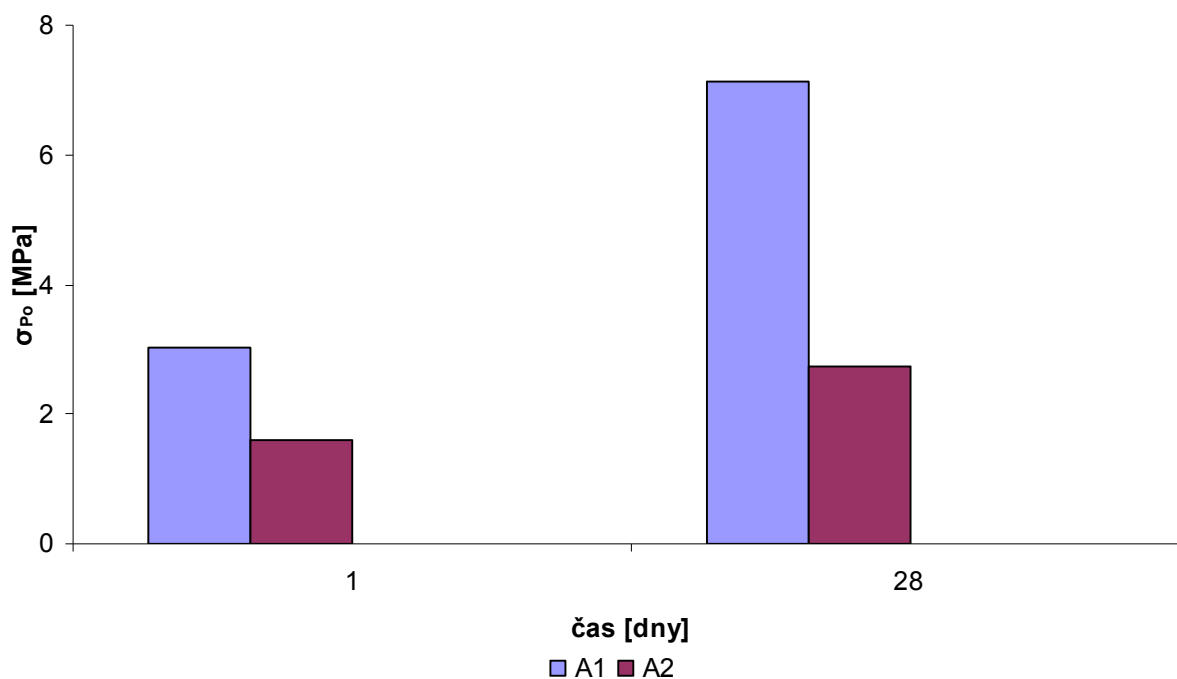
Koncentrace Al se v roztoku během rozpouštění u všech popílků zvyšuje, nejvyšší je koncentrace Al v roztoku po celou dobu rozpouštění u fluidního filtrového popílku, a to pravděpodobně v důsledku vysokého obsahu jílových minerálů. Po 4 hodinách rozpouštění je koncentrace Al v roztoku u vysokoteplotního a fluidního ložového popílku téměř shodná.

3.2. Mechanické vlastnosti pojiv na bázi elektrárenských popílků

3.2.1. Vliv přídavku obsahu vysokoteplotního popílku na vlastnosti geopolymerních pojiv

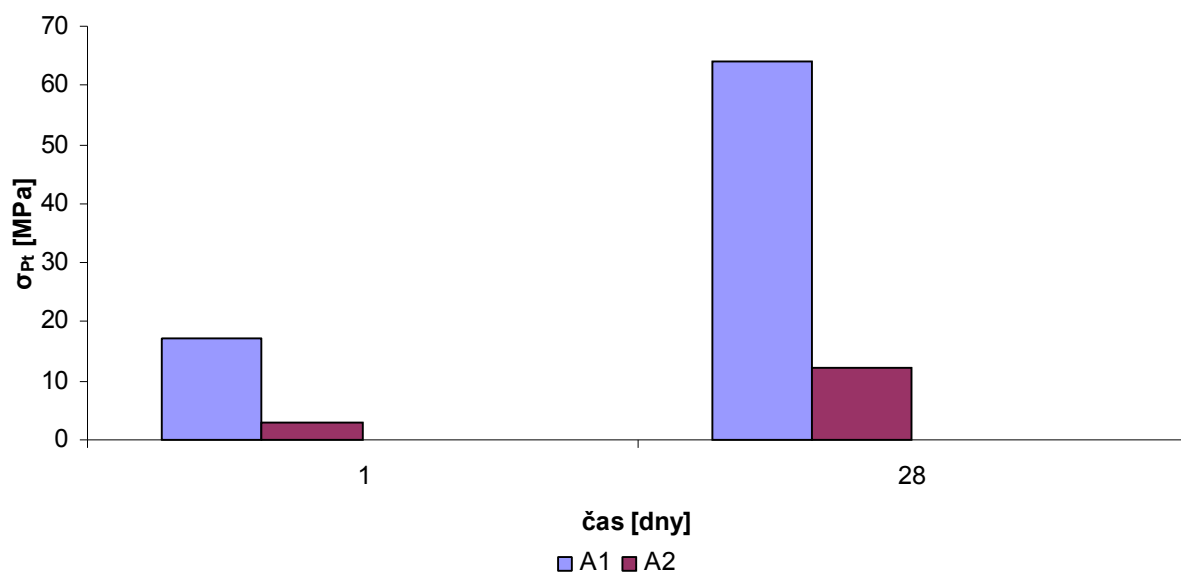
Tabulka č. 8 Tabulka mechanických vlastností směsí A1-A4

Směs	1 d		28 d	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]
A1	3,03	17,19	7,13	64,13
A2	1,60	2,92	2,73	12,29
A3	0,00	0,00	0,00	0,00
A4	0,00	0,00	0,00	0,00



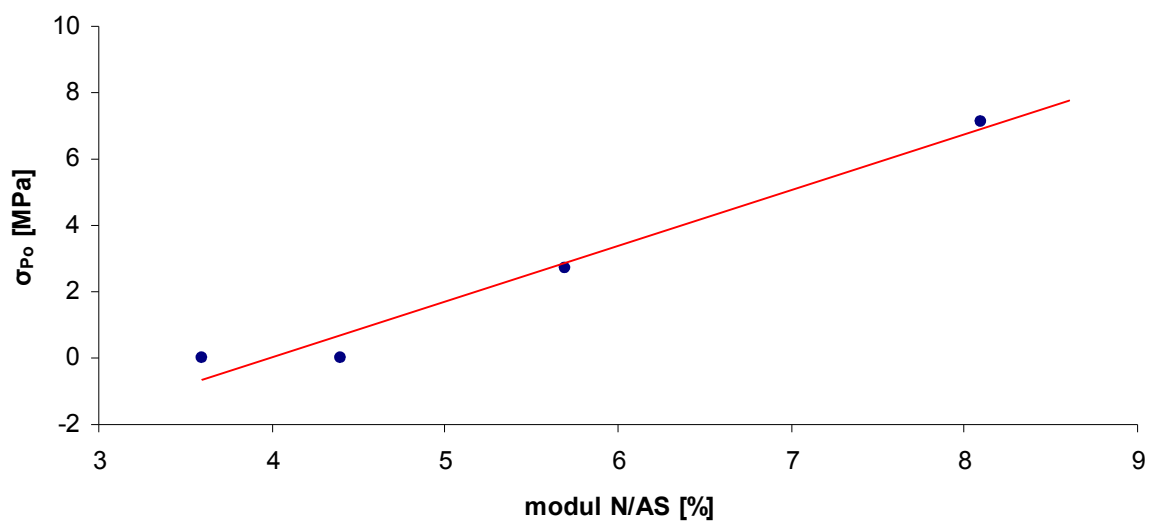
Obr. 19

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu v závislosti na čase pro směsi A1- A4



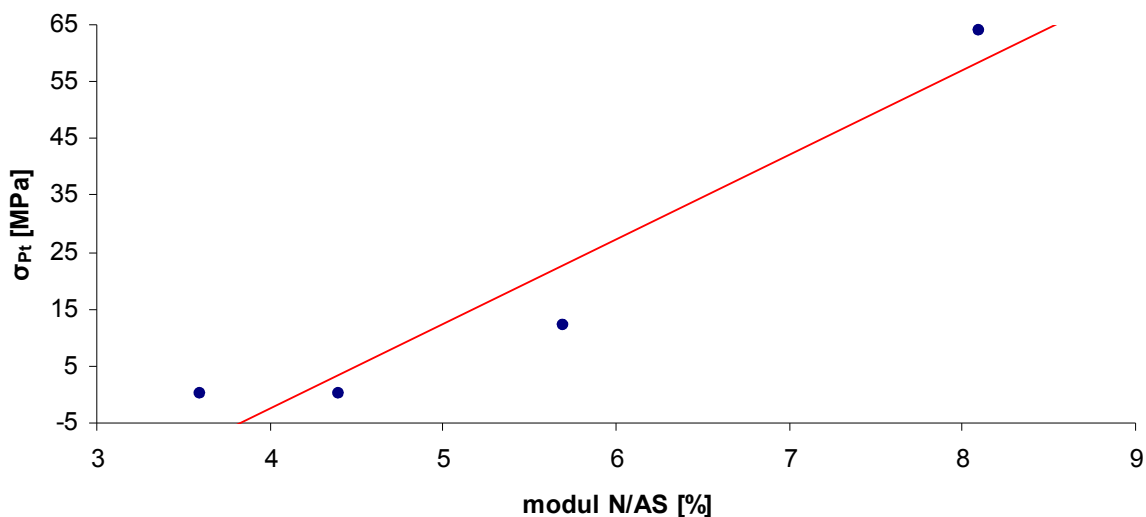
Obr. 20

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku v závislosti na čase pro směsi A1-A4



Obr. 21

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tahu za ohybu na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi A1-A4

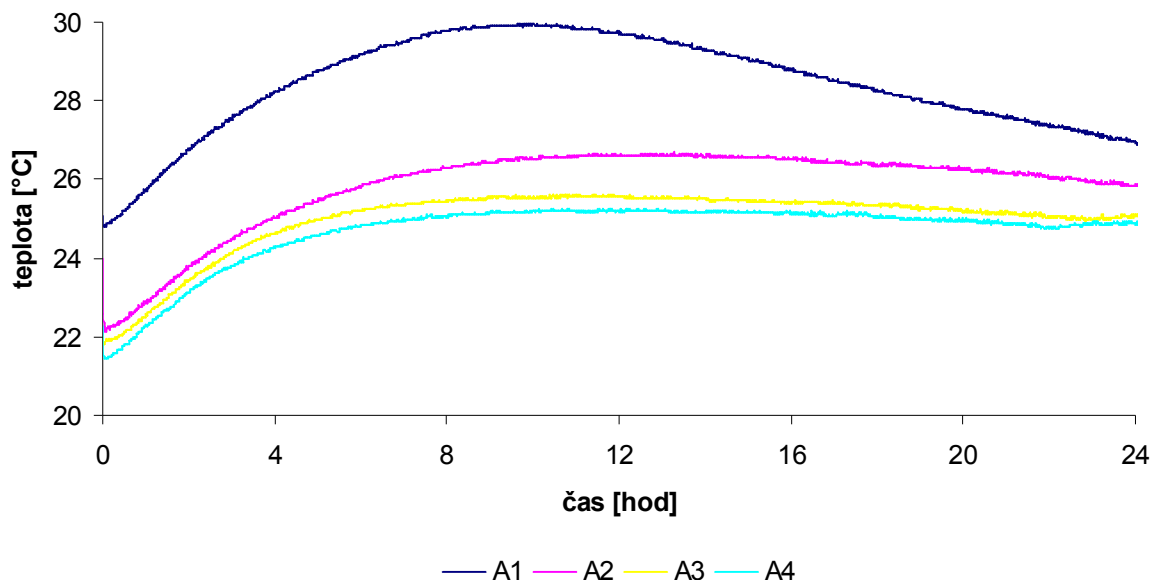


Obr. 22

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tlaku na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi A1-A4

Tabulka č. 9 Tabulka korelačních koeficientů směsí A1 – A4

Proměnná	Korelační koeficienty Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < ,05000$ N=4 (Celé případy vynechány u ChD)							
	Pevnost v ohybu	Pevnost v tlaku	meta- kaolin	NaOH	vodní sklo	popílek	w/s	modul Na/AlSi
Pevnost v ohybu	1,000							
Pevnost v tlaku	0,980	1,000						
metakaolin	0,991	0,971	1,000					
NaOH	0,970	0,941	0,993	1,000				
vodní sklo	0,991	0,971	1,000	0,993	1,000			
popílek	-0,989	-0,967	-1,000	-0,995	-1,000	1,000		
w/s	-0,990	-0,952	-0,996	-0,991	-0,996	0,996	1,000	
modul Na/AlSi	0,986	0,959	0,999	0,997	0,999	-1,000	-0,997	1,000



Obr. 23
Kalorimetrické křivky směsí A1-A4



Obr. 24
Tvorba výkvětů u směsí A2-A4

Vyhodnocení:

Z hodnot korelačních koeficientů uvedených v tabulce č. 9 a grafů na obr. 21 a 22 je zřejmé, že pevnosti pojiv řady A rostou se zvyšujícím se modulem N/AS. Se zvyšujícím se obsahem vysokoteplotního popílku a se výrazně zhoršují mechanické vlastnosti pojiva, což souvisí s hodnotou modulu N/AS. Vyšší vodní součinitel také vede ke snížení mechanických vlastností.

U směsi A1 s obsahem popílku 56 % v sušině a modulem N/AS 8,1 % bylo dosaženo nejlepších výsledků, pevnosti v tahu za ohybu 7,13 MPa a pevnosti v tlaku 64,13 MPa. Pevnosti po 1 dni zrání v tomto případě dosahovali také vysokých hodnot (17 a 3 MPa) a umožňovali bezproblémové odformování.

Směsi A3 a A4 s velmi vysokým obsahem vysokoteplotního popílku nedosáhly měřitelných pevností ani po 28 dnech zrání, vzorky v průběhu zrání popraskaly a rozpadly se.

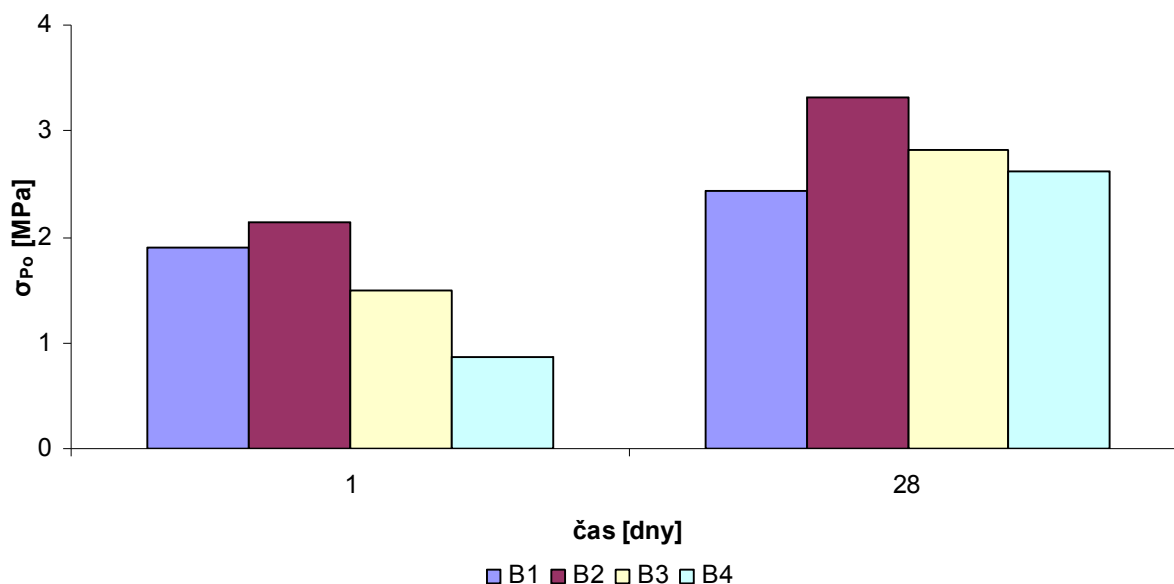
V těchto směsích zřejmě polykondenzace vůbec neproběhla. Vývoj tepla během tvrdnutí byl jen mírný s maximem asi po 10 hodinách (viz obr. 23). Se zvyšujícím se obsahem vysokoteplotního popílku také klesá maximální teplota dosažená v průběhu tuhnutí.

Výkvěty se tvořily na trámečcích ze směsí A2-A4 (obr. 24), trámečky ze směsi A1 s nejmenším obsahem vysokoteplotního popílku nevytvářely výkvěty.

3.2.2. Vliv přídatku obsahu fluidního filtrového popílku na vlastnosti geopolymerních pojiv

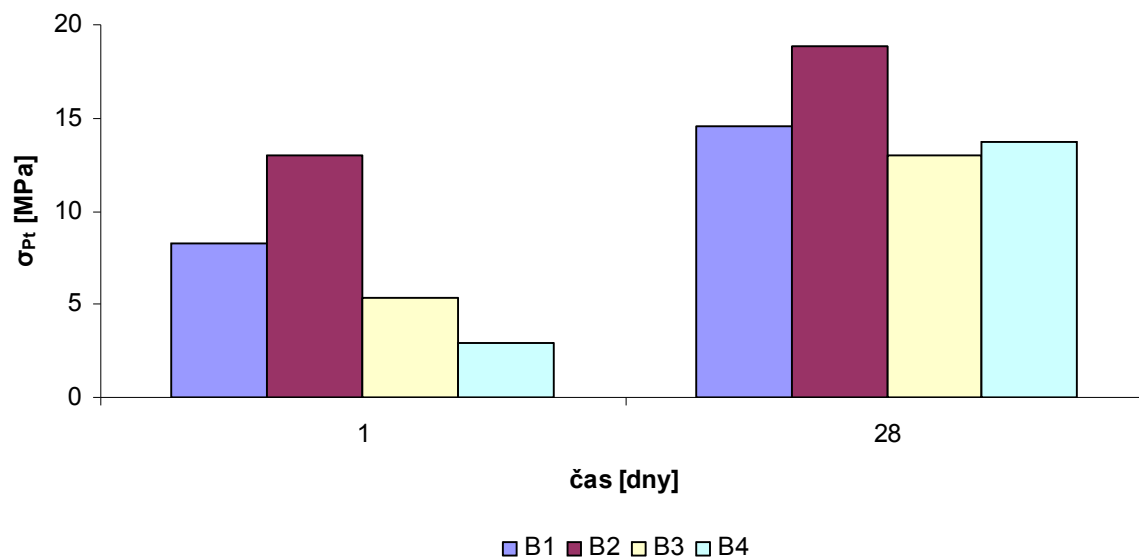
Tabulka č. 10 Tabulka mechanických vlastností směsí B1-B4

Směs	1 d		28 d	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]
B1	1,89	8,23	2,43	14,58
B2	2,13	13,02	3,32	18,85
B3	1,49	5,31	2,81	13,02
B4	0,86	2,92	2,62	13,75



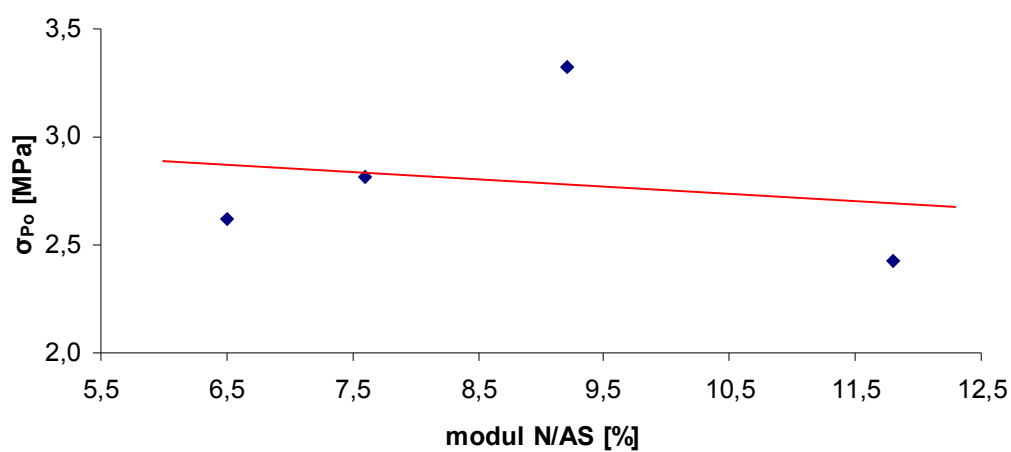
Obr. 25

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tahu za ohybu při NZ v závislosti na čase pro směsi B1- B4



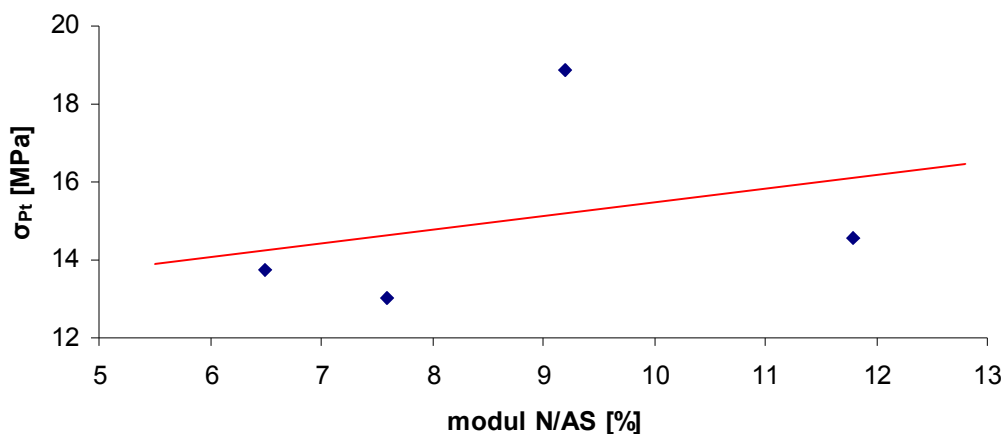
Obr. 26

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tlaku při NZ v závislosti na čase pro směsi B1-B4



Obr. 27

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tahu za ohybu na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi B1-B4

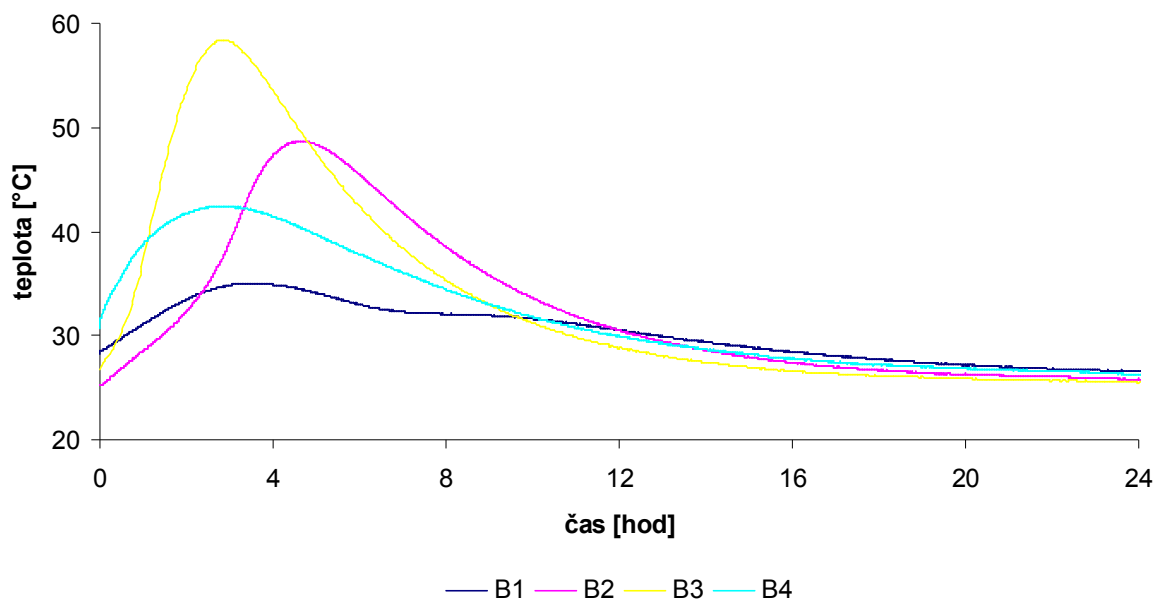


Obr. 28

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tlaku na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi B1-B4

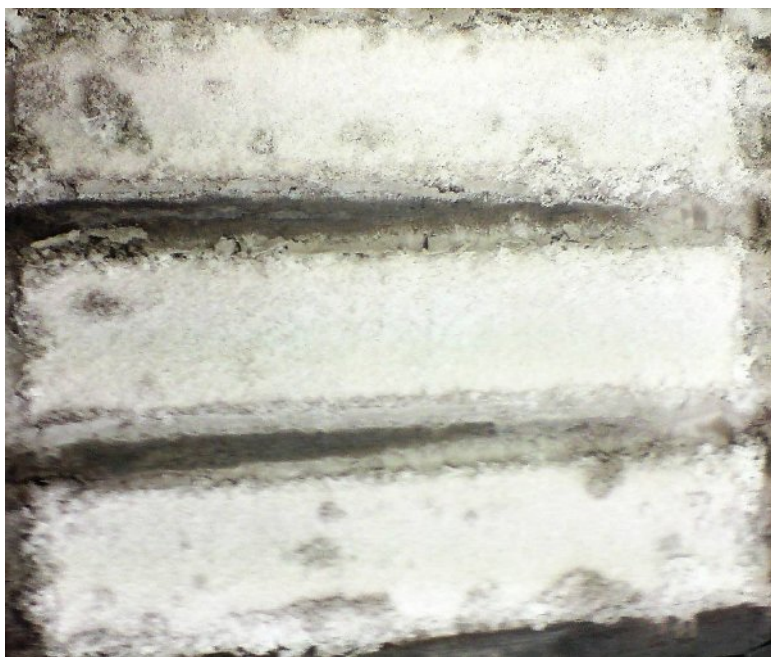
Tabulka č. 11 Tabulka korelačních koeficientů směsí B1 – B4 pro pevnosti po 28 dnech zrání

Proměnná	Korelační koeficienty Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < ,05000$ N=4 (Celé případy vynechány u ChD)							
	Pevnost v ohybu	Pevnost v tlaku	meta-kaolin	NaOH	vodní sklo	popílek	w/s	modul Na/AlSi
Pevnost v ohybu	1,000							
Pevnost v tlaku	0,788	1,000						
metakaolin	-0,271	0,251	1,000					
NaOH	-0,201	0,276	0,993	1,000				
vodní sklo	-0,271	0,251	1,000	0,993	1,000			
popílek	0,261	-0,255	-1,000	-0,995	-1,000	1,000		
w/s	-0,461	-0,175	-0,142	-0,257	-0,142	0,160	1,000	
modul Na/AlSi	-0,189	0,307	0,995	0,999	0,995	-0,997	-0,223	1,000



Obr. 29

Kalorimetrické křivky směsí B1–B4



Obr. 30

Tvorba výkvětů u směsí B1-B4

Vyhodnocení:

Zkušební směsi obsahovaly fluidní filtrový popílek s obsahem volného CaO 15 % hm. Všechny směsi vykazovaly poměrně nízké pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku. Nejlepších výsledků po 28 dnech zrání bylo dosaženo u směsi B2 s obsahem popílku v sušině 70 % a s modulem N/AS 9,2 %, pevnost v tahu za ohybu 3,32 MPa a pevnost v tlaku 18,85 MPa. Naměřené pevnosti nevykazovaly lineární závislost na modulu N/AS (obr. 27 a 28) ani na obsahu jednotlivých složek ve směsi, což je patrné z hodnot korelačních koeficientů pro jednotlivé proměnné a výsledné pevnosti po 28 dnech zrání uvedených v tabulce č. 11.

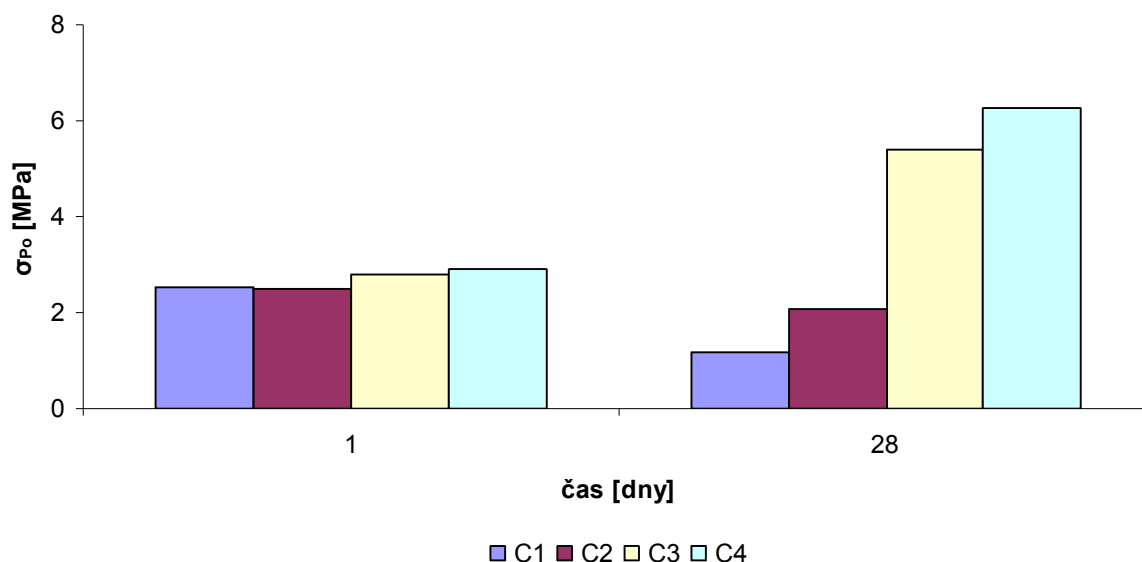
Kalorimetrická měření (viz obr. 29) ukázala, že se zvyšujícím se obsahem fluidního filtrového popílku roste i maximální teplota v průběhu tuhnutí, u směsi B3 s obsahem popela v sušině 77 % a s modulem N/AS 7,6 % je vývoj tepla nejvyšší. Počáteční nárůst teploty je spojen hydratací volného vápna v popílku a zvyšuje se tedy přímo úměrně obsahu popílku ve směsi. Ve srovnání s vysokoteplotním popínkem je v tomto případě vývin tepla mnohonásobně vyšší s maximem po cca 5 hodinách. Tento efekt je pravděpodobně důsledkem probíhajícího procesu hydratace v přítomnosti volného vápna, který tak částečně blokuje pozvolnou polykondenzaci vedoucí ke vzniku geopolymerních struktur. Při porovnání konečných pevností lze říct, že tento mechanismus vede k nižším mechanickým parametrům.

Výkvěty se tvořily na trámečcích ze všech směsí z fluidního filtrového popílku B1-B4 (obr. 30).

3.2.3. Vliv přídavku obsahu fluidního ložového popílku na vlastnosti geopolymerních pojiv

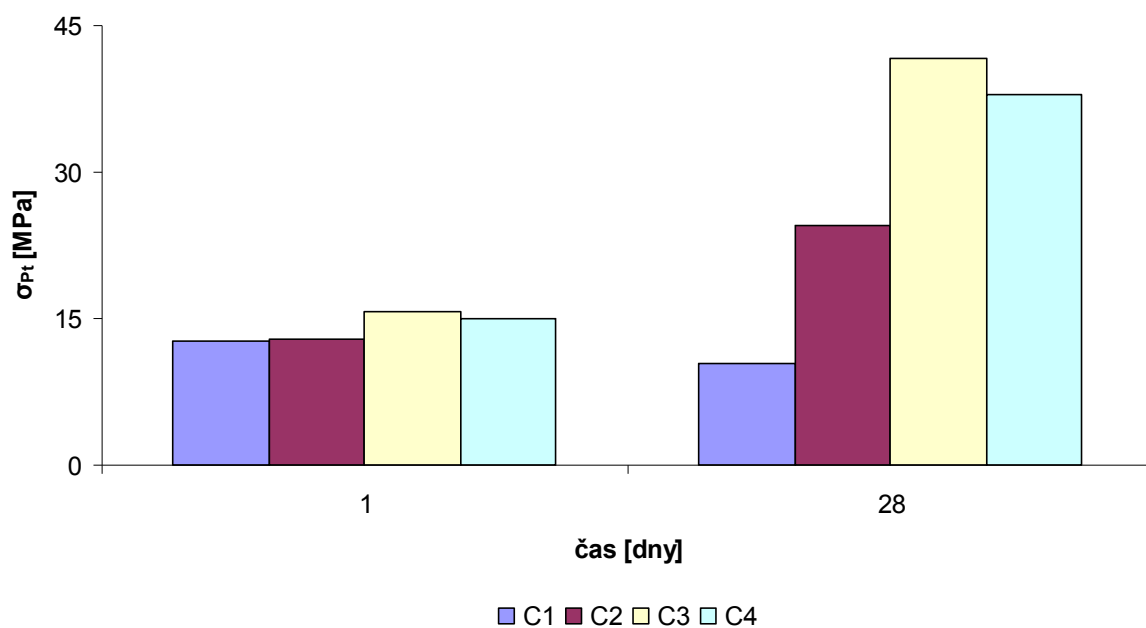
Tabulka č. 12 Tabulka mechanických vlastností směsí C1-C4

Směs	1 d		28 d	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]
C1	2,52	12,71	1,16	10,35
C2	2,47	12,81	2,06	24,48
C3	2,81	15,63	5,41	41,70
C4	2,92	15,00	6,27	37,90



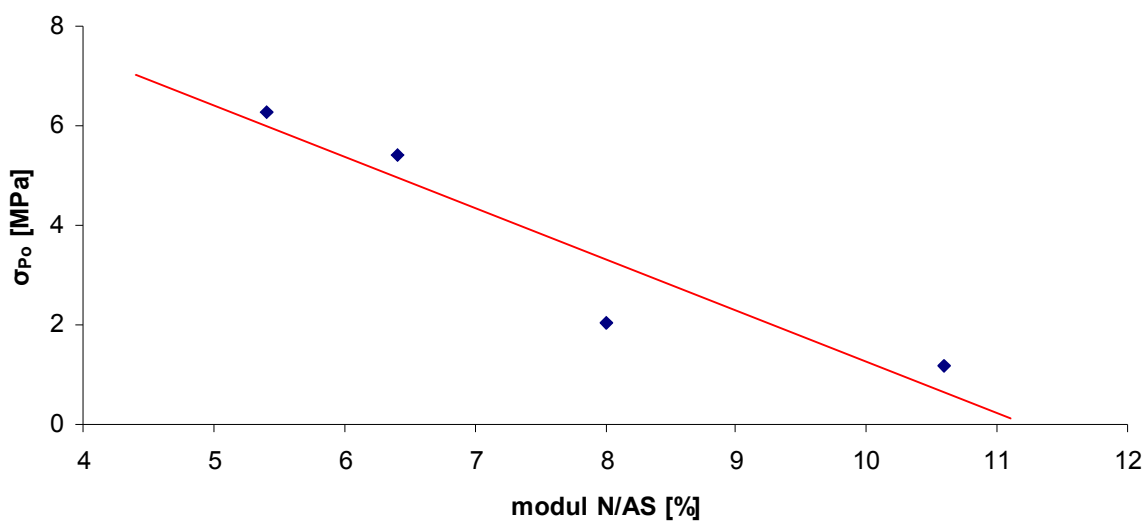
Obr. 31

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu při NZ v závislosti na čase pro směsi C1-C4



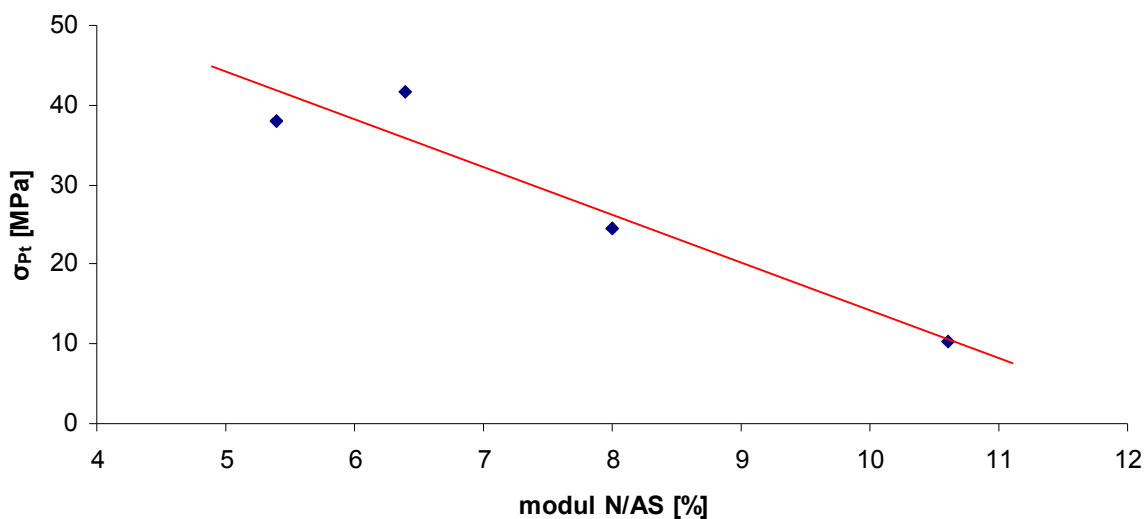
Obr. 32

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku při NZ v závislosti na čase pro směsi C1-C4



Obr. 33

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tahu za ohybu na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi C1-C4

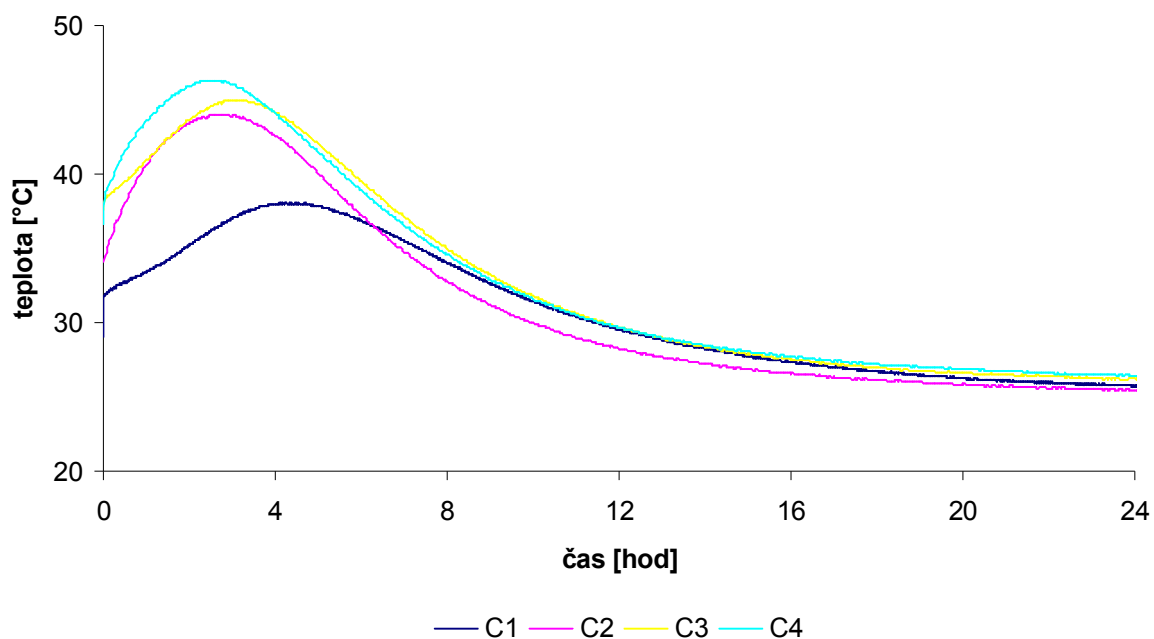


Obr. 34

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tlaku na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi C1-C4

Tabulka č. 13 Tabulka korelačních koeficientů směsí C1 – C4 pro pevnosti po 28 dnech zrání

Proměnná	Korelační koeficienty Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < ,05000$ N=4 (Celé případy vynechány u ChD)							
	Pevnost v ohybu	Pevnost v tlaku	meta-kaolin	NaOH	vodní sklo	popílek	w/s	modul Na/AlSi
Pevnost v ohybu	1,000							
Pevnost v tlaku	0,933	1,000						
metakaolin	-0,918	-0,961	1,000					
NaOH	-0,931	-0,935	0,993	1,000				
vodní sklo	-0,918	-0,961	1,000	0,993	1,000			
popílek	0,921	0,958	-1,000	-0,995	-1,000	1,000		
w/s	-0,972	-0,956	0,983	0,990	0,983	-0,985	1,000	
modul Na/AlSi	-0,941	-0,955	0,997	0,998	0,997	-0,998	0,994	1,000



Obr. 35
Kalorimetrické křivky směsí C1-C4



Obr. 36
Tvorba výkvětů u směsí C1-C4

Vyhodnocení:

Pro přípravu zkušebních směsí C1-C4 byl použit fluidní ložový popel s obsahem volného CaO 7,5 %. Pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku jsou po jednodenním zrání u všech směsí téměř shodné. Nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu bylo po 28 dnech dosaženo u směsi C4

s obsahem popela v sušině 81 % a s modulem N/AS 5,4 % a to 6,27 MPa. Nejlepší pevnosti v tlaku bylo dosaženo u směsi C3 s obsahem popela v sušině 77 % a s modulem N/AS 6,4 %, a to 41,70 MPa. Závislost mechanických vlastností na modulu N/AS je podobná jako v případě vysokoteplotního popílku. Korelační koeficienty jsou uvedeny v tabulce č. 13. S rostoucím modulem N/AS klesá pevnost v tlaku i v tahu za ohybu (viz obr. 33 a 34). Nižší obsah volného vápna tedy pozitivně ovlivnil mechanické vlastnosti připravených pojiv ve srovnání s filtrovým popínkem. Vyšší vodní součinitel také vede ke snížení mechanických vlastností.

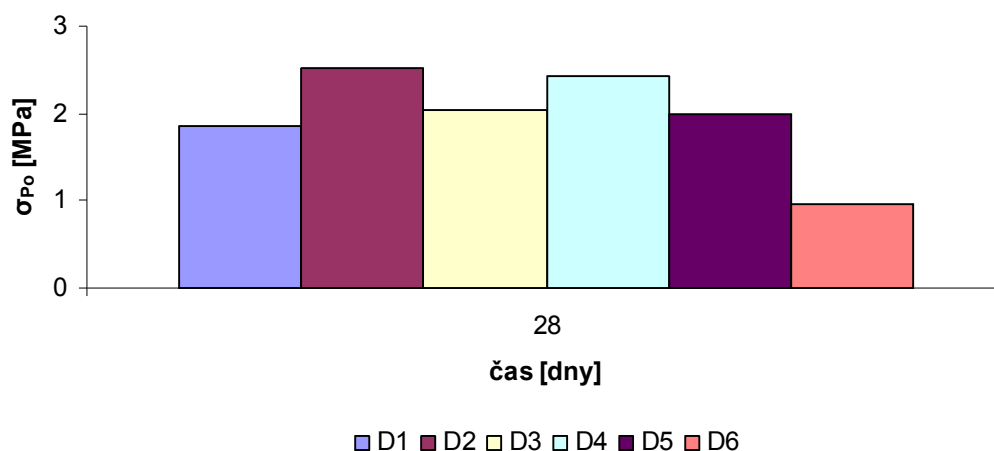
S rostoucím obsahem popela se zvyšuje maximální teplota dosažená v průběhu tuhnutí a urychluje se tuhnutí. Maxima vývoje tepla bylo dosaženo při vyšším obsahu popela asi po 3 hodinách.

Výkvěty se tvořily na zkušebních vzorcích ze všech směsí C1-C4 (obr. 36).

3.2.4. Vliv různého poměru oxidů na vlastnosti geopolymerních pojiv bez přídavku metakaolinu

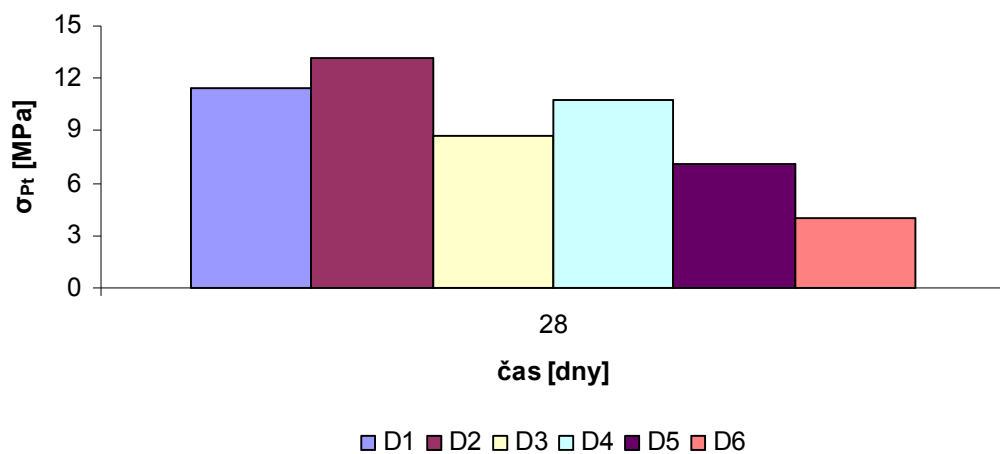
Tabulka č. 15 Tabulka mechanických vlastností směsí D1-D4

Směs	1 d		28 d	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]
D1	0,00	0,00	1,84	11,44
D2	0,00	0,00	2,53	13,13
D3	0,00	0,00	2,04	8,65
D4	0,00	0,00	2,42	10,78
D5	0,00	0,00	1,99	7,08
D6	0,00	0,00	0,96	4,06



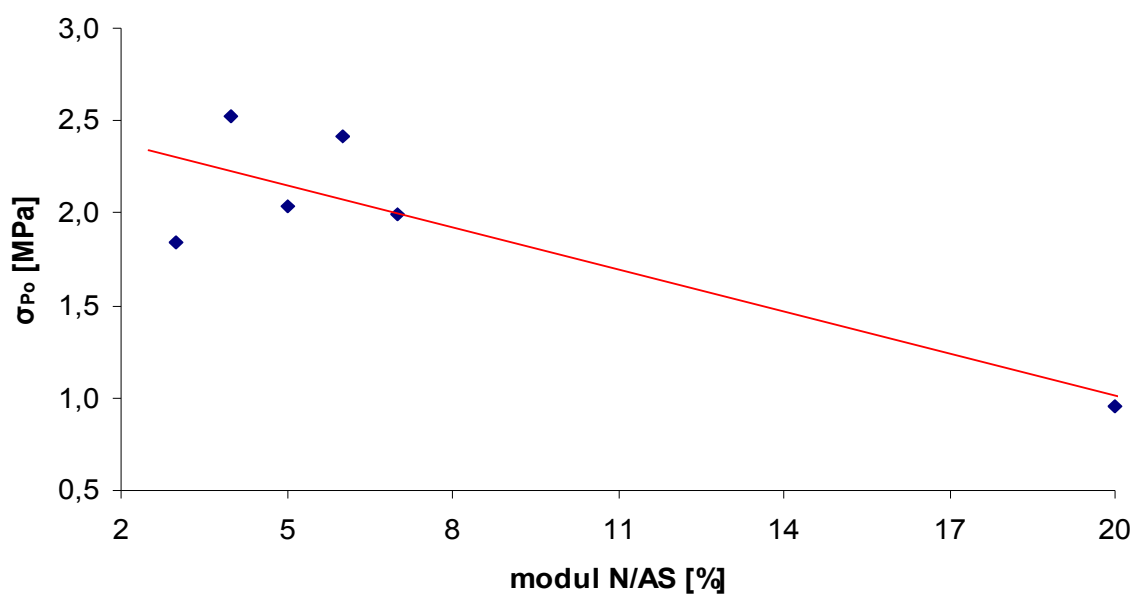
Obr. 37

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tahu za ohybu po 28 dnech zrání pro směsi D1-D6



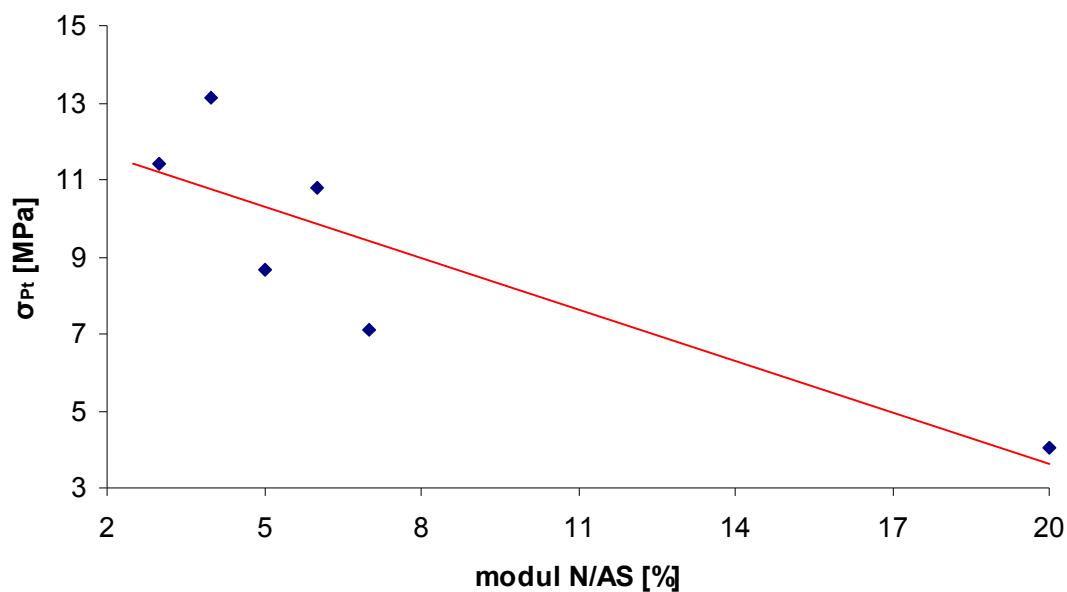
Obr. 38

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku po 28 dnech zrání pro směsi D1-D6



Obr. 39

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tahu za ohybu na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi D1-D6

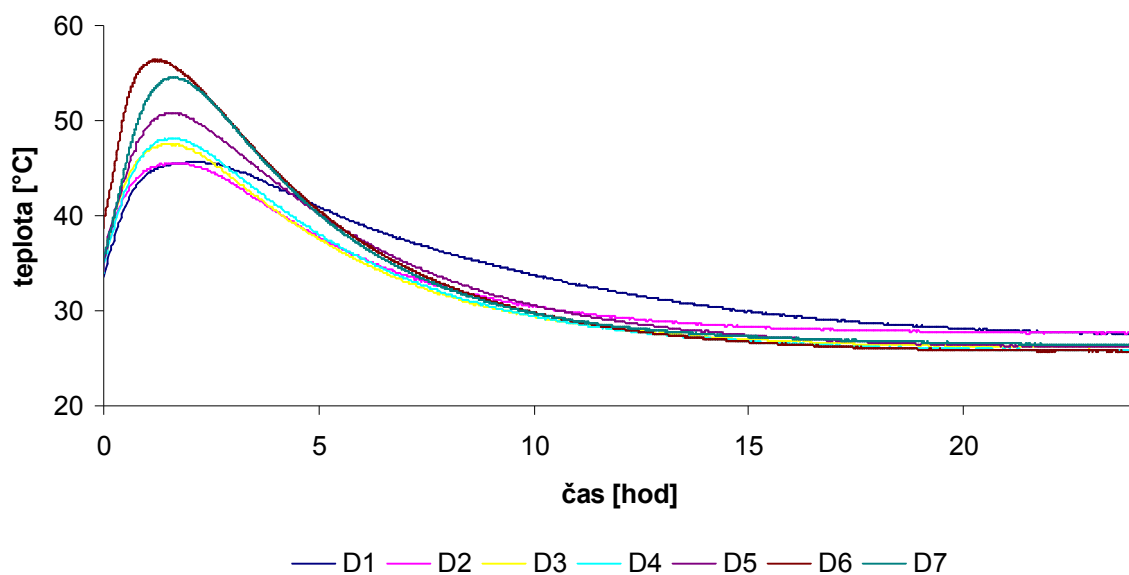


Obr. 40

Grafické znázornění závislosti pevnosti v tlaku na modulu N/AS po 28 dnech zrání pro směsi D1-A6

Tabulka č. 16 Tabulka korelačních koeficientů směsí D1 – D6 pro pevnosti po 28 dnech zrání

Proměnná	Korelační koeficienty Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < ,05000$ N=6 (Celé případy vynechány u ChD)							
	Pevnost v ohybu	Pevnost v tlaku	SUK	NaOH	vodní sklo	popílek	w/s	modul Na/AlSi
Pevnost v ohybu	1,000							
Pevnost v tlaku	-0,737	1,000						
SUK	-0,942	0,902	1,000					
NaOH	0,908	-0,948	-0,982	1,000				
vodní sklo	0,942	-0,902	-1,000	0,982	1,000			
popílek	-0,921	0,941	0,990	-0,996	-0,990	1,000		
w/s	0,821	-0,853	-0,906	0,909	0,906	-0,895	1,000	
modul Na/AlSi	0,929	-0,930	-0,993	0,997	0,993	-0,998	0,912	1,000



Obr. 41
Kalorimetrické křivky směsí D1-D7



Obr. 42
Tvorba výkvětů u směsí D1-D4



Obr. 43
Tvorba výkvětů u směsí D5-D7

Vyhodnocení:

Pro směsi D1-D7 byl použit fluidní ložový popel a pomocí SUKu, vodního skla a NaOH byl postupně zvyšován poměr oxidů. Po jednom dni zrání nedosahovaly žádné ze směsí měřitelných pevností v tahu za ohybu i v tlaku. Nejlepší pevnosti po 28 dnech zrání vykazuje směs D2 s modulem N/AS 4 %, pevnost v tahu za ohybu 2,53 MPa a pevnost v tlaku 13,13 MPa.

Dle korelačních koeficientů uvedených v tabulce č.16 má zvyšující se obsah popílku ve směsi negativní vliv na pevnost v tahu za ohybu, rostoucí modul N/AS pevnost v tahu za ohybu ovlivňuje pozitivně. Dle obr. 39 a 40 pevnost v tahu za ohybu i v tlaku klesá s rostoucím modulem N/AS.

Na trámečcích připravených ze směsí s vysokým obsahem fluidního filtrového popílku D1-D4 výkvěty téměř nevznikaly (viz obr. 42). Tvorba výkvětů byla intenzivnější na zkušebních vzorcích s nižším obsahem fluidního filtrového popílku u směsí D5-D7 (viz obr. 43).

3.2.5 Vliv způsobu přípravy směsi na vlastnosti geopolymerních pojiv

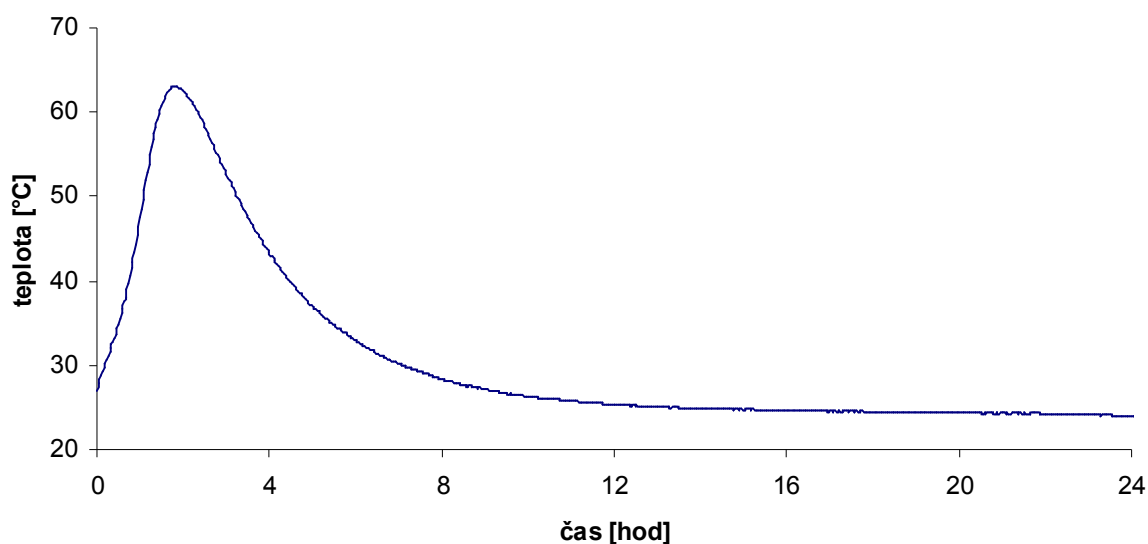
Tabulka č. 17 Tabulka mechanických vlastností směsí D6 a D7 po 28 dnech zrání

Směs	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pt} [MPa]
D6	0,96	4,06
D7	2,19	8,96

Vyhodnocení:

Velké rozdíly se objevují u směsí D6 a D7, které měly shodné složení a poměr oxidů 20 %, ale byly připraveny odlišným způsobem. Směs D7, při jejíž přípravě byla nejprve aktivována pouze část popílku a zbytek byl použit jako plnivo, vykazuje mnohem lepší vlastnosti než směs D6, která byla připravena smícháním veškerého popílku s dalšími přísadami.

3.2.6. Vliv volného vápna ve fluidních popílcích na tvorbu výkvětů



Obr. 44

Grafické znázornění průběhu hydratace u směsi E



Obr. 45

Tvorba výkvětů u směsi E

Vyhodnocení:

Směs E neobsahuje žádný popílek, byla namíchána pro kontrolu tvorby výkvětů pro směsi namíchané z fluidního filtrového popílku, který obsahuje 15 % volného CaO.

Na trámečcích připravených z této směsi se výkvěty netvořily (viz obr. 45), takže tvorbu výkvětů nezpůsobuje volné CaO obsažené ve fluidním filtrovém popílku, což se také potvrzuje tím, že výkvěty se tvořily i na vzorcích připravených ze směsí s obsahem vysokoteplotního popílku, který žádné volné CaO neobsahuje.

4. ZÁVĚR

Na přípravu geopolymerních pojiv byly podle chemického složení vybrány 3 typy popílků – vysokoteplotní popílek Prunéřov I, fluidní filtrový a fluidní ložový popílek Poříčí K7. U těchto popílků byla nejprve zkoumána rozpustnost v 50% roztoku NaOH po dobu 5 minut, 1 hodiny a 4 hodin. Hmotnost vysokoteplotního a fluidního ložového popílku se vlivem rozpouštění snižovala. Rozpouštění fluidního filtrového popílku bylo ovlivněno vysokým obsahem volného CaO v popílku, v důsledku tvorby a vylučování uhličitanu vápenatého se hmotnost popílku během rozpouštění zvyšovala.

Z popílků a dalších složek (SUK, NaOH, Na-vodní sklo, metakaolin) byly namíchány zkušební směsi s různým obsahem popílků. Kromě vlivu obsahu popílku ve směsi na pevnost v tahu za ohybu a v tlaku geopolymerních pojiv po 1 a 28 dnech zrání byl zkoumán vliv modulu N/AS a vliv způsobu přípravy past na tyto vlastnosti. Pomocí kalorimetrického měření byl sledován průběh tuhnutí připravených past. Na zkušebních vzorcích byla také sledována tvorba výkvětů a dále byl ověřen vliv obsahu volného CaO v popílku na tvorbu výkvětů.

Celkově nejlepších výsledků bylo dosaženo u směsi A1 s obsahem vysokoteplotního popílku 56 % v sušině a modulem N/AS 8,1 %. Po 28 dnech zrání bylo dosaženo pevnosti v tahu za ohybu 7,13 MPa a pevnosti v tlaku 64,13 MPa. Pevnosti po 1 dni zrání dosahovaly také vysokých hodnot (17 a 3 MPa). Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku rostou s modulem N/AS a klesají s rostoucím obsahem vysokoteplotního popílku.

Zkušební směsi z fluidního filtrového popílku vykazovaly poměrně nízké pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku. Naměřené pevnosti nevykazovaly lineární závislost na modulem N/AS ani na obsahu jednotlivých složek ve směsi.

Pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku jsou u všech směsí připravených z fluidního ložového popílku po jednodenním zrání téměř shodné. Nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu bylo po 28 dnech dosaženo u směsi C4 s obsahem popela v sušině 81 % a s modulem N/AS 5,4 % a to 6,27 MPa. Nejlepší pevnosti v tlaku bylo dosaženo u směsi C3 s obsahem popela v sušině 77 % a s modulem N/AS 6,4 % a to 41,70 MPa. S rostoucím modulem N/AS klesá pevnost v tlaku i v tahu za ohybu.

Způsob přípravy výrazně ovlivnil mechanické vlastnosti výsledného pojiva. U směsi D7, ve které byla nejprve aktivována malá část popílku a zbytek byl přidán jako plnivo, bylo po 28 dnech dosaženo dvojnásobné pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku než u směsi D6, ve které byl aktivován všechnen popílek najednou. Jednodenní pevnosti byly v obou případech neměřitelné.

Výkvěty se tvořily téměř u všech testovacích směsí, výjimkou byla směs A1 a směsi D1-D4, na kterých se výkvěty neobjevily. Vliv volného CaO v popílku na tvorbu výkvětů nebyl prokázán.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TAVOR, Dorith, WOLFSON, Adi, SHAMAEV, Anat. Recycling of Industrial Wastewater by Its Immobilization in Geopolymer cement. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2007, vol. 46, no. 21 [cit. 2008-12-17], s. 6801-6805. Dostupný z WWW: <<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie0616996>>.
- [2] SHI, Caijun, KRIVENKO, Pavel V., ROY, Della. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN : Taylor & Francis, 2006. 376 s. ISBN 0-415-70004-3.
- [3] PROVIS, John L., LUKEY, Grant C., VAN DEVENTER, Jannie S. J. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. *Chemistry of Materials* [online]. 2005, vol. 17, no. 12 [cit. 2008-12-17], s. 3075-3085. Dostupný z WWW: <<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm050230i>>.
- [4] VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY, G. C., XU, H. Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2006, vol. 45, no. 10 [cit. 2008-12-17], s. 3559-3568. Dostupný z WWW: <<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie051251p>>.
- [5] HUŤA, Jiří. *Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolin alkalickou aktivací*. Brno, 2005. 60 s. VUT FCH. Vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Jiří Brandštetr, DrSc.
- [6] DAVIDOVITS, J.: *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2nd edition, Institut Geopolymère, 2008, ISBN: 2-9514820-1-9
- [7] LEDEREROVÁ, Jaroslava, et al. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Časopis stavebnictví* [online]. 2008 [cit. 2009-02-11]. Dostupný z WWW: <http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753>.
- [8] Brandštetr J.: Tuhé produkty spalování uhlí. *Technický týdeník*, 1994, roč. 42, č. 22, s. 11 – 12.
- [9] Brandštetr J., Havlica J.: Phase Composition of Solid Residues of Fluidized Bed Coal Combustion, Quality Tests, and Application Possibilities. *Chemical Papers*, 50, č. 4, s. 188-194, 1996.
- [10] ODLER, Ivan. *Special inorganic cements : Modern concrete technology* 8. 11 New Fetter Lane, London EC4P 4EE : E & FN Spon, 2000. ISBN 0-419-22790-3. 9 Cements based on natural and artificial pozzolans, s. 134-172.
- [11] MIKULÍKOVÁ R.: Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování, Diplomová práce, s.11, FCH VUT Brno 2002

- [12] Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium, Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno
http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_1_metody_chem/kap_5_1_metody_chem.htm#5.1.3
- [13] Laboratoř prvkové analýzy, Ústav ochrany životního prostředí, Universita Pardubice
http://spa.upce.cz/metody_aas.htm
- [14] ČSN 72 2117 Stanovení pevnosti cementu. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci měření, 1970. 1-7s.