

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

PUCOLÁNOVÁ AKTIVITA OXIDU KŘEMIČITÉHO

POZZOLANIC ACTIVITY OF SILICON DIOXIDE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAROSLAV BAREK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. PAVLA ROVNANÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavební materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Jaroslav Barek
Název	Pucolánová aktivita oxidu křemičitého
Vedoucí bakalářské práce	prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2013
Datum odevzdání bakalářské práce	30. 5. 2014

V Brně dne 30. 11. 2013

.....
prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

- Anderson, D. et al. A preliminary assessment of the use of an amorphous silica residual as a supplementary cementing material. *Cement and Concrete Research*, 2000, Vol. 30, 437-445.
- Shi, C., Zheng, K. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, Vol. 52, 234-247.
- Topçu, İ. B., Canbaz, M. Properties of concrete containing waste glass. *Cement and Concrete Research*, 2004, Vol. 34, 267-274.
- Davraz, M., Gunduz, L. Engineering properties of amorphous silica as a new natural pozzolan for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2005, Vol. 35, 1251-1261.
- Stefanidou, M., Papayianni, I. Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. *Composites: Part B*, Vol. 43, 2012, 2706-2710.
- Qing Ye, et al. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 2007, Vol. 21, 539-545.

Zásady pro vypracování

Za použití doporučené literatury, a další, získané literární rešerší ve světových vědeckých databázích, zpracujte stať o směsných cementech a reaktivních příměsích do betonu. V teoretické části popište přírodní a technologní zdroje oxidu křemičitého a jeho reaktivitu, pozornost věnujte reakcím, které probíhají mezi složkami hydratujícího cementu a pucolány. Popište metody stanovení pucolánové aktivity a zhodnoťte jejich vypovídací schopnost. Uveďte vliv přítomnosti reaktivního oxidu křemičitého na vlastnosti cementového tmelu v betonu. V experimentu stanovte pucolánovou aktivitu různých forem SiO₂ podle ČSN EN 196-5 a indexem aktivity podle ASTM C 311. Z experimentálních výsledků vyvoďte závěry. Výsledky zpracujte do přehledných tabulek a grafů, na konci práce uveďte soupis použité literatury. Bakalářskou práci zpracujte na cca 40 až 50 stran.

.....
prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je identifikovat a prozkoumat současné zdroje s převládajícím obsahem amorfního oxidu křemičitého a sumarizovat potenciální metody pro stanovení pucolánové aktivity. Využití pucolánu jako částečné náhrady portlandského cementu vede ke snížení produkce oxidu uhličitého na tunu konečného produktu a zároveň může zkvalitnit rozmanité vlastnosti výsledných cementových kompozitů. Určení pucolánové aktivity u materiálů nahrazujících cement nabývá na významu z důvodu udržitelnosti ekonomiky cementových poživ. Byla vyšetřena a porovnána pucolánová aktivita popelu ze slámy, křemičitého úletu, nanosiliky, dvou diatomitů, pomletého skla a expandovaného perlitu za pomoci pevnostních indexů aktivity, modifikovaného Chapelle testu a testu pucolanity podle harmonizované normy ČSN EN 196-5.

Z provedených experimentálních testů na sedmi různých pucolánech lze uvést především následující zjištění: v případě acidobazických titrací (stanovení $[\text{OH}^-]$, postup podle ČSN EN 196-5) je výhodné použít směsný indikátor Tashiro namísto požadované methylooranže, barevný přechod Tashira v bodu ekvivalence je zřetelnější. Pevnostní index aktivity: postup stanovení byl založen na ČSN EN 450-1. Ve své současné podobě je tato metoda matoucí vzhledem ke dvěma důležitým vlastnostem pucolánů, jmenovitě měrná hmotnost a schopnost redukovat/zvyšovat potřebu záměsové vody. Na základě výsledků experimentálního šetření je současný zkušební postup vyhodnocen podle varianty, ve které je 25% náhrada cementu pucolánem uskutečněna objemově, přičemž objemový podíl vody je vždy konstantní.

Klíčová slova

Pucolánová aktivita, pucolán, oxid křemičitý, SiO_2 , příměs, portlandský cement,

Abstract

The aim of this bachelor's thesis is to investigate and identify the present status of resources with dominant amorphous silicon dioxide content and summarize feasible test methods to assess pozzolanic activity. The use of pozzolan as a partial replacement of Portland cement reduces the carbon dioxide emitted per tonne of product and can also improve various physical properties of the resulting cementitious composites. Assessment of the pozzolanic activity of cement replacement materials is increasingly important because of the economic sustainability of cementing materials. The pozzolanic activity of wheat straw ash, silica fume, nanosilica, two diatomites, glass powder and expanded perlite have been investigated and compared using the strength activity index test, the modified Chapelle test and the pozzolanicity test in accordance with the European Standard EN 196-5.

From an experimental investigation of seven different pozzolans, the following main conclusions can be drawn. In the case of an acid-base titration (determination of $[\text{OH}^-]$, the procedure specified in EN 196-5) is better to use Tashiro (mixed indicator) instead of required methyl orange, Tashiro changes color at the endpoint of a titration distinctly. Strength activity index: the procedure used was based on EN 450-1. In its current form, this procedure is misleading because of two other significant properties of the pozzolan, namely its density and its water-reducing/increasing capabilities. Based on the results of our experimental investigation, the current testing procedure is evaluated against an alternative in which the 25% pozzolan replacement for cement is performed on a volumetric basis and the volume fraction of water is held constant.

Keywords

Pozzolanic activity, pozzolan, silicon dioxide, SiO_2 , supplementary cementing materials, Portland cement

Bibliografická citace VŠKP

BAREK, Jaroslav. *Pucolánová aktivita oxidu křemičitého*. Brno, 2014. 78 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 27. 5. 2014

.....
podpis autora
Jaroslav Barek

Poděkování:

Děkuji paní prof. RNDr. Pavle Rovnaníkové, CSc. za nesmírnou ochotu a vstřícnost při odborných konzultacích, za poskytnutí zkušebních vzorků a především za pomoc při všech prováděných experimentech.

OBSAH

ÚVOD.....	12
TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1 Cement.....	14
1.1 Rozdělení cementů	14
1.2 Portlandský cement	15
1.2.1 Mineralogické (fázové) složení portlandského slínku.....	15
1.2.2 Vliv výroby portlandského slínku na životní prostředí	15
1.2.3 Portlandské cementy směsné.....	16
2 Příměsi	18
2.1 Koncepce <i>k</i> -hodnoty	18
2.1.1 Koncepce <i>k</i> -hodnoty pro popílek podle ČSN EN 450	18
2.1.2 Koncepce <i>k</i> -hodnoty pro křemičitý úlet podle ČSN EN 13263	19
2.1.3 Alkalická rezerva při společném použití křemičitého úletu a popílku ...	19
2.2 Latentní hydraulická, pucolány.....	20
2.2.1 Struska	20
3 Pucolány	20
3.1 Systém pucolán – hydroxid vápenatý – voda	21
3.1.1 Pucolánová aktivita	21
3.1.2 Reakční produkty	22
3.2 Směs pucolán – p-cement – voda	23
4 Přírodní pucolány	24
4.1 Pucolány vulkanického původu (vulkanoklastické horniny)	25
4.1.1 Nezpevněné vulkanické pucolány	26
4.1.2 Zpevněné (kompaktní) vulkanické pucolány (tufy)	26
4.2 Pucolány sedimentárního původu	27
4.2.1 Diatomit.....	28
5 Technogenní pucolány.....	30
5.1 Pálené jíly, metakaolin	30
5.2 Kalcinované břidlice.....	31
5.3 Elektrárenské popílký	31
5.3.1 Klasifikace popílků.....	31
5.3.2 Využití popílků ve stavebnictví.....	33
5.4 Popel z rýžových slupek.....	33
5.5 Popel z bagasy („bagasse ash“)	34
5.6 Další technogenní pucolány na bázi popílku.....	34
5.7 Křemičitý úlet	35
5.8 Nanosilika.....	36

5.9	Odpadní sklo	39
6	Metody stanovení pucolánové aktivity	41
6.1	Přímé metody stanovení pucolanity	41
6.1.1	Frattini test	41
6.1.2	Test pucolanity s reakční směsí pucolán – vápenná voda	42
6.1.3	Testy založené na reakci pucolánu s vápnem	42
6.1.4	Stanovení zbytkového $\text{Ca}(\text{OH})_2$	43
6.2	Nepřímé metody stanovení pucolanity	43
6.2.1	Chemická analýza	43
6.2.2	Stanovení rozpustnosti	43
6.2.3	Stanovení obsahu reaktivního oxidu křemičitého	43
6.3	Test elektrické vodivosti	45
6.3.1	Testy pro vzorky připravené ze směsi pucolán – vápno	45
6.3.2	Testy pro vzorky připravené ze směsi pucolán – cement	46
6.4	Reciprocita metod stanovujících pucolánovou aktivitu	47
7	Vliv reaktivního SiO_2 na vlastnosti cementového tmelu	47
7.1	Vliv na vlastnosti čerstvých betonů	47
7.1.1	Množství záměsové vody	47
7.1.2	Zpracovatelnost, čerpatelnost směsi pro výrobu betonu	48
7.2	Hydratační teplo	48
7.3	Vliv na vlastnosti zatvrdlých betonů	48
7.3.1	Zvýšení pevnosti	48
7.3.2	Modul pružnosti, dotvarování, smršťování betonu	48
7.3.3	Vliv příměsí na trvanlivost	49
7.3.4	Expanze vlivem alkalicko-křemičité reakce	49
7.3.5	Koroze výztuže	49
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	50
1	Použité suroviny	50
1.1	Cement	50
1.2	Diatomity	50
1.2.1	Enorandall 3	50
1.2.2	Enorandall 7	50
1.3	Křemičitý úlet	51
1.4	Nanosilika	51
1.5	Popel ze slámy	51
1.6	Sodnovápenaté sklo	51
1.7	Expandovaný perlit	52
2	Použité zkušební metody	52
2.1	Stanovení konzistence podle ČSN EN 1015-3	52
2.2	Pevnostní index aktivity	52

2.2.1	Postup podle ČSN EN 450-1	53
2.2.2	Pevnostní index aktivity s objemovým dávkováním pucolánu.....	54
2.3	Stanovení pucolanity podle ČSN EN 196-5	56
2.4	Modifikovaný Chapelle test.....	58
3	Výsledky a diskuze	58
3.1	Pevnostní index aktivity.....	58
3.2	Pevnostní index aktivity s objemovým dávkováním pucolánu	60
3.3	Zkouška pucolanity podle ČSN EN 196-5	63
3.4	Modifikovaný Chapelle test.....	65
3.5	Porovnání výsledků z jednotlivých stanovení.....	65
3.6	Pevnostní index aktivit – možný budoucí směr	68
	Závěr	70
	Seznam použitých zdrojů.....	73
	Seznam použitých zkratk a symbolů	78

ÚVOD

Žijeme ve 21. století, ve století, kdy naši planetu obývá více než sedm miliard lidí a očekává se, že ke konci tohoto století by mohla světová populace narůst až na hodnotu 10,5 miliardy. Přímo úměrně s růstem populace rostou i její potřeby a s nimi proces jejich uspokojování, tj. spotřeba. Rostoucí spotřeba je neodmyslitelně spjata i s rostoucí životní úrovní, a to především ve vyspělých zemích světa. Vyšší spotřeba vede k vyšší produkci odpadu.

V globálním měřítku je hlavní položkou především odpad průmyslový, který kupodivu nepřichází veřejnosti tak často v potaz, jako odpad z domácností. V dřívějších letech končil prakticky veškerý odpad na skládkách. Rostoucí ceny za ukládání, nedostatek volných ploch, ubývající zásoby surovin a samozřejmě neopomenutelná ochrana životního prostředí mají za následek opětovné využívání odpadu při další výrobě (recyklaci). Efektivní uplatnění nacházejí odpady především ve stavebnictví.

Nejvíce používaným kompozitním materiálem ve stavebnictví je beton, kde pojivou složku tvoří cement. Cement je zároveň součástí většiny ostatních stavebních látek a jeho celosvětová spotřeba stále roste. Uvádí se, že cementářský průmysl je jak investičně, tak i energeticky jedno z nejvíce náročných průmyslových odvětví. Tento fakt potvrzují i stále přísnější ekologické limity, které nutí výrobce cementu k modernizaci technologie výroby skýtající další vysoké finanční náklady. Výroba cementu vyžaduje velké množství surovin, které pocházejí z neobnovitelných přírodních zdrojů. Podstatnou „výrobní surovinou“ jsou paliva používána při výpalu surovinové směsi, tj. energeticky nejnáročnější části výroby portlandského slínku.

Co se životního prostředí týká, výroba portlandského slínku přispívá mimo jiné k produkci skleníkových plynů díky emisím CO_2 během výroby a to i nepřímou cestou vzhledem k velké spotřebě elektrické energie (úprava vstupních surovin, mletí slínku, ...), která z většiny pochází z tepelných elektráren. Množství vyprodukovaného CO_2 při výrobě cementu je tedy závislé na procentuálním obsahu semletého portlandského slínku, technologii a spotřebě energie během výrobního procesu.

Uvedený poznatek o množství semletého slínku v cementu je velice důležitý, neboť předkládaná bakalářská práce s ním úzce souvisí. Tato práce nese název: „Pucolánová aktivita oxidu křemičitého“ neboli schopnost (vlastnost) amorfního oxidu křemičitého reagovat za běžných teplot s hydroxidem vápenatým a vodou za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, které tuhnou, tvrdnou a jsou stálé na vzduchu i pod vodou.

Díky tomuto faktu jsme schopni částečně nahradit portlandský cement za pomoci pucoláně aktivního oxidu křemičitého, vzhledem k výše uvedeným skutečnostem se bude jednat o aktivní příměs (druh II) a výsledným produktem může být například portlandský cement směsný (CEM II). Právě využíváním aktivních příměsí je možné nahradit cement tak, aby nedošlo k negativnímu ovlivnění výsledných vlastností daného kompozitního materiálu.

Jedním z hlavních cílů této práce je poskytnout ucelený přehled o možných zdrojích především s majoritním ale i minoritním zastoupením vhodného oxidu křemičitého, v přírodní či technogenní podobě. Pozornost bude věnována reakcím probíhajícím mezi složkami pucolánu a hydratujícího cementu, a také vlivu na výsledné vlastnosti zatvrdlých cementových kompozitů. Tento přehled bude sestaven především za pomoci zahraniční literatury a podkladů získaných literární rešerší ze světových vědeckých databází. Část bude věnována různým způsobům stanovení pucolánové aktivity, popisu a srovnání vypovídacích schopností jednotlivých metod.

V experimentální části budou zúročeny a ověřeny nabyté poznatky několika praktickými pokusy. Především se bude jednat o stanovení pucolánové aktivity jak přímou, tak i nepřímou metodou.

Téma bakalářské práce je velice aktuální, protože výroba směsných cementů nabývá mimořádného významu především z důvodu snižování emisí CO_2 a jejich vlivu na životní prostředí. Možnosti ovlivnit produkci CO_2 pouze úpravou technologie výroby portlandského slínku, jsou v dnešní době již prakticky vyčerpány.

Portlandské cementy směsné jsou i dobrou alternativou běžného portlandského cementu především co se technických vlastností týká. Vhodně zvolenou příměsí lze ovlivnit např. zpracovatelnost, zvýšit pevnost zatvrdlých cementových kompozitů a především zlepšit jejich trvanlivost. V neposlední řadě jsme schopni upotřebit velkou škálu různých odpadů, snížit spotřebu primárních surovin a samozřejmě příznivě ovlivnit výsledné finanční náklady na výrobu cementu.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Cement

1.1 Rozdělení cementů

Cement podle ČSN EN 197-1 [1] je označován jako cement CEM. Tato norma dále rozeznává pět hlavní typů cementu:

- CEM I – portlandský cement
- CEM II – portlandský cement směsný
- CEM III – vysokopecní cement
- CEM IV – pucolánový cement
- CEM V – směsný cement

Cementy se dále dělí na tři třídy normalizované pevnosti v tlaku a to na 32,5, 42,5 a 52,5 (MPa). Cementy s vysokými počátečními pevnostmi se označují písmenem R [1]. Dále můžeme definovat tzv. speciální cementy: např. bílý cement, rozpínavý cement, síranovzdorný portlandský cement, silniční cement, hlinitanový cement atp. [2].

Tab. 1: Různé typy cementů dle ČSN EN 197-1 [1] (CEM II se věnuje samostatná kapitola)

Druh cementu CEM	Označení	Obsah složek*) [% hm.]	Druhy složek: označení
CEM I – portlandský cement	CEM I	0	portlandský slínek: K (95-100 %)
CEM III – vysokopecní cement	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	35 až 65 66 až 80 81 až 95	vysokopecní struska: S
CEM IV – pucolánový cement	CEM IV/A CEM IV/B	11 až 35 36 až 55	D**) + P + Q + V + W
CEM V – směsný cement	CEM V/A CEM V/B	18 až 30 31 až 50	S + P + Q

*) obsah jiných hlavních složek než portlandský slínek

**) podíl maximálně 10 % hm.

D – křemičitý úlet, P – přírodní pucolán, Q – přírodní kalcinovaný pucolán, V – křemičitý popílek, W – vápenatý popílek

1.2 Portlandský cement

Portlandským cementem (dále p-cement) je anorganická látka s hydraulickými vlastnostmi, která po smíchání s vodou postupně tuhne a tvrdne. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost nejen na vzduchu, ale i ve vodě. Hydraulické tvrdnutí je důsledkem hydratace vápenatých silikátů a aluminátů [2]. Portlandský slínek se vyrábí výpalem připravené homogenní surovinové směsi v rotační peci. Surovinová směs se připravuje ze základní vápenaté složky, do které můžeme zařadit různé druhy vápenců, a dále ze složek hydraulických (hlíny, slíny, jíly, břidlice, ...). Surovinová směs může dále obsahovat různé korekční suroviny a také zušlechťující přísady [3]. Chemické složení slínku se liší podle druhu použitých surovin. Obvyklé chemické složení slínku je 67 % CaO, 22 % SiO₂, 5 % Al₂O₃, 3 % Fe₂O₃ a 3 % ostatních komponent. Výsledný p-cement se vyrábí mletím portlandského slínku za přídavku regulátoru tuhnutí (sádrovec, dávka 3 až 5 %) [4].

1.2.1 Mineralogické (fázové) složení portlandského slínku

V portlandském slínku bylo doposud identifikováno kolem 25 minerálních fází, za významné jsou však považovány jen čtyři z nich, a to: trikalciump-silikát – 3CaO·Al₂O₃ (C₃S), dikalciumsilikát – 2CaO·SiO₂ (C₂S), trikalciumaluminát – 3CaO·Al₂O₃ (C₃A) a tetrakalciumaluminát ferit – 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ (C₄AF) [5].

Tab. 2: Přehled hlavních složek portlandského slínku [5]

Název	Vzorec	Slovní označení	Obsah [%]	Hydratační teplo [kJ/kg]	Hydratace
trikalciump-silikát	C ₃ S	alit	35 až 75	500	rychlá
dikalciump-silikát	C ₂ S	belit	5 až 40	250	střední
trikalciumaluminát	C ₃ A	amorfní fáze	3 až 15	910	velmi rychlá
tetrakalciumaluminát-ferit	C ₄ AF	brownmillerit (celit)	9 až 14	420	rychlá
oxid vápenatý	CaO	volné vápno	< 4	1 160	pomalá
oxid hořečnatý	MgO	periklas	< 6	840	pomalá

1.2.2 Vliv výroby portlandského slínku na životní prostředí

Cementářský průmysl je považován za jednoho z největších uživatelů paliv na bázi uhlíku jako zdrojů tepelné energie. Ještě důležitější položkou produkce oxidu uhličitýho při výrobě p-cementu je proces dekarbonatace vápence (CaCO₃). Výroba p-cementu zahrnuje zahřívání surovinové směsi (vápence a jílu) až na teplotu slinutí kolem 1 450 °C, a poté chlazení slínku s jeho následným mletím za přídavku 5 % regulátoru tuhnutí (sádrovec). Typická spotřeba energie při efektivní výrobě slínku se může přiblížit hodnotě 3 000 kJ na 1 kg cementu, přičemž 2 000 kJ/kg je energie spotřebována při chemických reakcích a sušení, zbylých 1 000 kJ/kg jsou energetické ztráty. Teoretická spotřeba energie („chemického tepla“) k vytvoření portlandského slínku závisí na procentuálním obsahu účinného vápence nebo

na stupni syčení vápnem, který udává poměr skutečně přítomného CaO k teoreticky potřebnému množství CaO [6].

$$\text{stupeň syčení vápnem} = \frac{100 \% \text{ CaO}}{2,8 \% \text{ SiO}_2 + 1,1 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

Tento stupeň syčení vápnem se pohybuje od 80 do 100 % a chemické teplo nabývá hodnot 1 570–1 800 kJ/kg. Spotřeba elektrické energie, která zahrnuje spotřebu na mletí slínku, se pohybuje v průměru kolem 110 kWh/t (396 kJ/kg). Při dekarbonataci vápence dochází k uvolňování CO₂. Vzhledem k tomu, že jediným možným zdrojem CaO pro cementářský průmysl je vápenec, není možné tento proces vzniku CO₂ odstranit. Možnosti snižování emisí CO₂ uvolňovaných při dekarbonataci vápence skýtá například změna chemického složení cementu [6].

V popředí se tedy dostávají směsné cementy, o kterých bude dále pojednáno. Vzhledem k vysokým teplotám panujícím při výpalu surovinové směsi je možné spalovat rozličné odpady (komunální odpad, pneumatiky, ...), a tak částečně nahradit primární zdroje paliv. Na druhé straně je potřeba brát v potaz, že při spalování alternativních paliv se uvolní mnohem více CO₂ než například při spalování zemního plynu. Alternativní paliva tedy ovlivňují především ekonomickou stránku výroby p-cementu.

1.2.3 Portlandské cementy směsné

Taylor [4] definuje směsný cement jako hydraulický cement složený z cementu portlandského a jednoho nebo více anorganických materiálů (minerálních příměsí), které se podílejí na hydratačních reakcích, a tím přispívají k tvorbě hydratačních produktů.

Pro používání směsných cementů hovoří hned několik aspektů. Výroba portlandského slínku je velice energeticky náročná a zatěžuje životní prostředí. Snižování takto ekonomicky a ekologicky náročné výroby se může docílit částečnou náhradou již zmíněného portlandského slínku. Touto náhradou (minerální příměsí) může být, například popílek, mletá granulovaná vysokopecní struska, kalcinované břidlice, křemičitý úlet, vápenec, přírodní a technogenní pucolány. Minerální příměsi lze mlít společně se slínkem a sádrovcem nebo mohou být smíchány s výsledným p-cementem. Patřičnou pozornost je potřeba věnovat také kompozitním materiálům, u kterých je pojivá složka tvořena směsnými cementy. Takovéto materiály mohou mít vlastnosti vhodné pro specifické použití, jedná se například o vyšší trvanlivost, lepší zpracovatelnost, pomalejší vývoj hydratačního tepla (u masivních betonových konstrukcí) apod.

Evropská cementářská norma, harmonizovaná v ČR jako ČSN EN 197-1 [1], specifikuje celou skupinu portlandských cementů směsných – CEM II (viz tabulka 3). Tyto cementy obsahují kromě portlandského slínku jedinou další hlavní složku. Jsou to např. portlandské struskové cementy CEM II/A-S s 6 až 20 % hm. a CEM II/B-S s 21 až 35 % hm. granulované vysokopecní strusky.

Uvedená kategorie CEM II zahrnuje dále následující druhy cementu:

- portlandský cement s křemičitým úletem,
- portlandský pucolánový cement,
- portlandský popílkový cement,
- portlandský cement s kalcinovanou břidlicí,
- portlandský cement s vápencem.

Označení: „CEM II-M Portlandský směsný cement“ je určeno pro cementy, ve kterých je možné kombinovat několik hlavních složek například vysokopecní strusku, křemičitý nebo vápenatý popílek, křemičitý úlet atd. Důvodem výroby směsných cementů CEM II-M je především snaha vyvážit výhody a nevýhody jednotlivých složek jejich vzájemnou kombinací. Kromě snížení emisí CO₂ a úspory primárních zdrojů surovin lze tak optimalizovat i vliv cementů na vlastnosti z nich vyráběných kompozitních materiálů [7].

Tab. 3: Portlandské cementy směsné CEM II podle ČSN EN 197-1 [7]

Druh CEM II	Označení	Obsah složek*) [% hm.]	Druhy složek: označení
portlandský struskový cement	CEM II/A-S CEM II/B-S	6 až 20 21 až 35	granulovaná vysokopecní struska: S
portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	6 až 10	křemičitý úlet: D
portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P/Q CEM II/B-P/Q	6 až 20 21 až 35	přírodní pucolán: P přírodní kalcinovaný pucolán: Q
portlandský popílkový cement	CEM II/A-V/W CEM II/B-V/W	6 až 20 21 až 35	křemičitý popílek: V vápenatý popílek: W
portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T CEM II/B-T	6 až 20 21 až 35	kalcinovaná břidlice: T
portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L/LL CEM II/B-L/LL	6 až 20 21 až 35	L: vápenec s TOC ≤ 0,50 % hm. LL: vápenec s TOC ≤ 0,20 % hm.
portlandský směsný cement	CEM II/A-M CEM II/B-M	6 až 20 21 až 35	S + D**) + P + Q + V + W + T + L + LL

*) obsah jiných hlavních složek než portlandský slínek

**) podíl maximálně 10 % hm.

TOC – celkový obsah organického uhlíku

2 Příměsi

Příměsi jsou většinou práškovité látky přidávané do čerstvého betonu za účelem zlepšení některých vlastností nebo k docílení zvláštních vlastností [2].

Podle ČSN EN 206-1 [8] se dělí na dva typy:

- **příměs druhu I**, které jsou téměř inertní (používají se hlavně pro získání hutnější struktury betonu),
- **příměs druhu II** (aktivní), kterými jsou buď pucolány, nebo latentně hydraulické příměsi.

Převážná většina látek používaných jako příměs do betonu se používá i při samotné výrobě vybraných druhů cementů například portlandských cementů směsných. Dle ČSN EN 197-1[1] jsou tyto látky označovány jako zvlášť vybrané anorganické látky. Dle jejich procentuálního zastoupení se dále označují jako hlavní nebo vedlejší složka cementu (v případě, že je jejich celkový podíl menší než 5 % hmotnosti součtu obou uvedených složek cementu).

Do hlavních složek cementu řadíme portlandský cement, vysokopecní granulovanou strusku, popílky, křemičité úlety, vápence apod. Mezi vedlejší složky řadíme speciálně vybrané anorganické přírodní minerální materiály, které se do cementů přidávají z důvodu zlepšení fyzikálních vlastností např. zpracovatelnosti. Mohou být inertní nebo mají mírně hydraulické, latentně hydraulické nebo pucolánové vlastnosti [1].

2.1 Koncepce *k*-hodnoty

ČSN EN 206-1 [8] uvádí, že je možné vzít v úvahu příměsi druhu II ve složení betonu pro obsah cementu a vodní součinitel. Norma umožňuje uplatnit tzv. *k*-hodnotu při použití popílku a křemičitého úletu. Pro ostatní příměsi (i druh I) musí být jejich vhodnost prokázána dle požadavku normy. Koncepce *k*-hodnoty umožňuje vzít v úvahu příměsi druhu II při:

a) nahrazení vodního součinitele, tj. poměru voda/cement, součinitelem:

$$w = \text{voda} / (\text{cement} + k \times \text{příměs}),$$

b) požadavku na minimální dávku cementu.

Skutečná *k*-hodnota závisí na konkrétní příměsi. Níže je uveden postup pro určení *k*-hodnoty pro popílek podle ČSN EN 450 a křemičitý úlet podle ČSN EN 13263 s cementem CEM I podle ČSN EN 197-1.

2.1.1 Koncepce *k*-hodnoty pro popílek podle ČSN EN 450

Maximální množství popílku, které lze uvažovat při stanovení *k*-hodnoty, musí vyhovovat požadavku hmotnostního poměru: popílek/cement $\leq 0,33$. Jestliže se přidá větší množství

popílku, pak se přebývající část již nesmí zohlednit při výpočtu vodního součinitele ani při stanovení minimálního množství cementu.

Hodnota $k = 0,4$ se používá pro cementy (pevnostní třída 42,5 a vyšší) CEM I, CEM II/A-S, CEM II/A-LL, CEM III/A-M

Hodnota $k = 0,2$ se používá pro cementy CEM II/B-S, CEM II/B-M, CEM III/A a dále i pro CEM I v pevnostní třídě 32,5.

Je možné omezit minimální množství cementu, předepsané pro příslušný stupeň prostředí, maximálně o množství $k \times (\text{minimální obsah cementu} - 200) \text{ kg/m}^3$, avšak množství (cement + popílek) nesmí být menší než je normou požadovaný minimální obsah cementu. U stupňů vlivu prostředí XF2 a XF4 nesmí být použit vodní součinitel upravený k -hodnotou.

2.1.2 Koncepce k -hodnoty pro křemičitý úlet podle ČSN EN 13263

Maximální množství křemičitého úletu, které lze uvažovat při stanovení k -hodnoty, musí vyhovovat požadavku hmotnostního poměru: $\text{úlet/cement} \leq 0,33$. Jestliže se přidá větší množství křemičitého úletu, pak se přebývající část již nesmí zohlednit při výpočtu vodního součinitele ani při stanovení minimálního množství cementu. Pro beton obsahující CEM I podle ČSN EN 197-1 je dovoleno použít následující hodnoty k :

- vodní součinitel $\leq 0,45$ $k = 2,0$,
- vodní součinitel $> 0,45$ $k = 2,0$,
- pro stupeň vlivu prostředí XC a XF platí $k = 1,0$.

Množství (cement + $k \times$ křemičitý úlet) nesmí být menší než je minimální obsah cementu požadovaný pro příslušný stupeň vlivu prostředí. Minimální obsah cementu nesmí být snížen více než o 30 kg/m^3 betonu použitého pro stupně vlivu prostředí, které vyžadují minimální obsah cementu $\leq 300 \text{ kg/m}^3$ [8].

2.1.3 Alkalická rezerva při společném použití křemičitého úletu a popílku

ČSN EN 206-1 [8] stanovuje, že jsou-li současně použity jako příměs popílek a křemičitý úlet, musí obsahy obou příměsí (popílku „p“ a křemičitého úletu „s“) odpovídat níže uvedeným hmotnostním podílům k cementu (c).

Při použití cementu CEM I:

- $p/c \leq 3(0,22 - s/c)$.

Při použití cementů CEM II/A-S, CEM II/B-S, CEM II/A-D, CEM II/A-T, CEM II/B-T, CEM II/A-LL a CEM III/A

- $p/c \leq 3(0,15 - s/c)$.

Při použití jiných cementů není společné použití křemičitého úletu a popílku přípustné.

2.2 Latentní hydraulická, pucolány

Hydraulická aktivita je schopnost látky tvrdnout ve vodném prostředí za normální teploty. Latentně hydraulická látka je taková, která sama po rozmíchání s vodou není schopna reakce vedoucí ke zpevnění, nebo reaguje jen velmi pomalu. Jiná situace nastává např. reakcí s Ca(OH)_2 (alkalický budič) za normální teploty ve vodném prostředí již tvrdne a nabývá pevnosti. Podmínkou chemické reakce je alkalické prostředí vytvářené v roztoku i jinými chemickými sloučeninami, tzv. budiči hydraulicity (síranové, alkalické) [2]. Za latentně hydraulickou látku lze považovat mletou granulovanou vysokopecní strusku, která po smíchání s vodou a budičem hydraulicity se následně chová jako hydraulické pojivo.

ASTM C 125 [9] definuje pucolány jako křemičité a hlinité materiály, které mají samy o sobě malé nebo žádné pojivové vlastnosti, ale v jemně pomleté formě a v přítomnosti vody, chemicky reagují s hydroxidem vápenatým při běžné teplotě za vzniku takových sloučenin, které již pojivými vlastnostmi disponují. Z chemického hlediska jsou pucolány křemičité nebo hlinitokřemičité anorganické látky. Pucolány neobsahují žádné nebo ojedinelé malé množství oxidu vápenatého, tato skutečnost je zároveň odlišuje od hydraulických, resp. latentně hydraulických příměsí. Podle původu se dělí na přírodní a umělé (technogenní).

2.2.1 Struska

Vysokopecní struska se utváří jako tavenina při teplotách 1 350–1 550 °C ve vysoké peci při výrobě železa. Struska se musí při vypouštění z vysoké pece rychle ochladit (granulovat), aby se zabránilo její krystalizaci a zaručil se co nejvyšší obsah amorfní fáze [4]. Jak bylo uvedeno, struska vykazuje latentně hydraulické vlastnosti, reaguje v přítomnosti vody i sama (bez přídavku budiče), reakce je ovšem velmi pomalá, ke změně dochází například v přítomnosti malého množství Ca(OH)_2 , kdy se již chová jako plně hydraulická látka. Díky tomu je možné míchat strusku s p-cementem v širokém spektru poměrů (podle ČSN EN 197-1 od 6 do 95 %). [10].

3 Pucolány

Označení „pucolán“ má vcelku dva rozličné významy. První z nich označuje sopečný popel, který jako první zutilkovali Římané k výrobě hydraulické malty připravené z vyhašeného vápna a 25 až 75 % sopečného popela z okolí středověké Puteoli (dnešní Pozzuoli v jižní Itálii v oblasti Kampánie), odtud vznikl název pucolán. Pucolány s uvedenou genezí vzniku se někdy nazývají pravými pucolány, jedná se tedy o sopečné popely vyznačující se vysokým obsahem amorfního SiO_2 [6] [11].

Druhý význam slova pucolán zahrnuje všechny anorganické látky, a to přírodní nebo uměle vyrobené, které za přítomnosti vody a látky, která je schopna do reakce poskytnout hydroxid vápenatý (portlandský cement, vápno), tuhnou, tvrdnou a jsou stále na vzduchu i ve vodě. Z této charakteristiky je zřejmé, že termín „pucolán“ jsme schopni pokrýt širokou škálou materiálů s rozdílným původem, vlastnostmi, složením a strukturou. Po dlouhou dobu bylo

používání pucolánů lokalizováno především na území Itálie a Řecka (souostroví Santorini), kde se vyskytují četná naleziště přírodních pucolánů. V ostatních zemích se pucolánové materiály začaly více používat teprve v nedávné době, a to především v důsledku znovu využití některých odpadních materiálů, např. popílku a křemičitého úletu [6]. Jak bylo uvedeno, označení pucolán jsme schopni přiřadit rozličnému množství materiálu. Pro potřeby klasifikace se zavádí rozdělení pucolánů podle jejich původu:

- **přírodní,**
- **technogenní** (synteticky připravené).

Přírodní materiály s pucolánovými vlastnostmi většinou nevyžadují další zpracování vyjma případného mletí (úprava velikosti částic). Kdežto technogenní pucolány jsou často výsledkem jak chemických, tak strukturních úprav původní suroviny, která měla žádné anebo pouze slabé pucolánové vlastnosti [6].

3.1 Systém pucolán – hydroxid vápenatý – voda

Až do devatenáctého století byly vápeno-pucolánové směsi jedinou hydraulickou maltovinou, která byla schopna tvrdnout pod vodou a zároveň vzdorovat agresivním vodám zahrnujícím i vody mořské. Vzhledem k jejich pomalému nabývání pevnosti, byly postupně nahrazeny pucolánovými cementy. Následující kapitola si klade za cíl objasnit chování a vlastnosti pucolánů, a to jak v systémech pucolán – hydroxid vápenatý – voda, tak v systému pucolán – cement – voda, který je poněkud komplikovanější než první uvedený [6].

3.1.1 Pucolánová aktivita

Termín pucolánová aktivita zahrnuje všechny reakce, ke kterým dochází mezi aktivními složkami pucolánu, vápnem, resp. hydroxidem vápenatým a vodou. Pucolánová aktivita prakticky definuje dvě hodnoty, jednak maximální množství vápna, s kterým je pucolán schopen reagovat (vázat se), a také specifikuje rychlost, kterou tak činí. Obě uvedená hlediska závisí na charakteru použitého pucolánu a především na kvalitě a množství v něm obsažených aktivních složek. Další ovlivňující parametry jsou: poměr vápno/pucolán ve směsi, délka doby ošetřování, specifický povrch, obsah vody ve směsi, chemické složení, teplota (uvedené platí i pro systém pucolán – cement – voda) [6].

Je patrné, že na aktivitu pucolánů má vliv mnoho proměnných. Tabulka 4 ukazuje, jak odlišně reagují jednotlivé složky obsažené v rýnském trasu s vápnem. Z uvedené tabulky dále vyplývá, že pucoláně reagují i fáze krystalické např. i křemen je schopen vázat vápno, ale zanedbatelně v porovnání se skelnou amorfní fází. Na míru pucolánové aktivity mají vliv všechny fáze obsažené v dané surovině, budeme-li mít dvě odlišné látky o stejném obsahu reaktivních složek, neznamená to, že budou mít nutně stejnou pucolánovou aktivitu. Čím větší je obsah vody ve směsi, tím více je schopno vápno se vázat s pucolánem. Z toho vyplývá, že pucolánová reakce je pomalejší např. v cementové pastě, než v disperzi [6].

Tab. 4: Schopnost jednotlivých minerálních složek rýnského trasu vázat vápno [6]

Minerální složka	Vázané CaO [mg CaO/g]	Na ₂ O* [mg/g]	K ₂ O* [mg/g]	Průměrný obsah v trasu [%]	Množství [mg CaO/g trasu]
rýnský tras					
křemen	43	1,5	0,4	13	5,5
živec	117	1,1	0,2	15	17,5
leucit	90	1,3	1,8	6	5,4
analcim	190	10,7	3	7	13,3
kaolin	34	0,3	2,1	2	0,7
sklovitá fáze	364	18	24	55	200
celkem	–	–	–	98	242,5

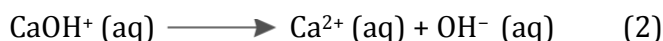
* Volné alkálie

3.1.2 Reakční produkty

Výsledkem reakce směsi pucolán – hydroxid vápenatý – voda jsou podobné produkty, které vznikají i při hydrataci portlandského cementu. Stejně tak dva odlišné pucolány reagují s vápnem za vzniku stejných hydratovaných křemičitanů a hlinitanů. Rozdíly jsou nepatrné, pokud k nim dochází, je to spíše v množství, než v povaze hydratovaných fází. Přírodní pucolán rozptýlený v nasycené nebo skoro nasycené vápenné vodě reaguje s Ca(OH)₂, čímž dochází k tvorbě hydratovaných křemičitanů vápenatých (C-S-H) a hexagonálních hlinitanů C₄AH₁₃. Prodloužením doby reakce mezi pucolánem a Ca(OH)₂ je možné rozpoznat další sloučeniny: gehlenithydrát – C₂ASH₈ a dále C₃ACaCO₃H₁₂, C₃AH₆, C₃AS₂H₂, pokud je ve vápeno-pucolánové pastě přítomný sádrovec, tvoří se i ettringit [6].

Uvedená zjištění lze popsat následovně:

1) Hydroxid vápenatý je silně zásaditý (pH nasyceného roztoku při 25 °C je 12,45) a ve vodě disociuje ve dvou fázích: (1) rozpouštění, (2) disociace silné zásady:



2) Prvním krokem pucolánové reakce je napadení struktury aktivních složek pucolánu ionty OH⁻, důsledkem toho je rozštěpení vazeb křemičitanů a hlinitokřemičitanů za vzniku jednoduchých iontů:



3) Následným kontaktem nově utvořených křemičitanových a hlinitanových iontů s kationty Ca²⁺ dojde k tvorbě hydratovaných křemičitanů vápenatých (C-S-H) a hexagonálních hlinitanů C₄AH₁₃. Struktura křemičitanů se rozpouští rychleji než ta hlinitanová a pro tvorbu hlinitanů vápenatých je rovněž potřeba vyšší koncentrace Ca²⁺. Povrch zrn pucolánu je nejdříve pokryt C-S-H gely a na jejich povrchu se mohou následně utvářet hexagonální

hlinitany C_4AH_{13} , případně další produkty hydratace. U některých pucolánů, vzhledem k jejich skladbě, mohou vznikat při reakci s $Ca(OH)_2$ pouze hydratované křemičitany vápenaté [6] [12].

Pro názornost uvedme ještě jedno schéma pucolánové reakce (pro amorfni SiO_2), které Bulut [13] popisuje následovně: jako první uvádí, že amorfni oxid křemičitý je schopný přecházet v alkalickém prostředí s vysokou hodnotou pH působením OH^- iontů do roztoku. V případě oxidu křemičitého proces začíná adsorpcí OH^- iontů, výsledkem této adsorpce je nárůst koordinačního čísla atomů křemíku, jejichž vazba k atomům kyslíku se postupně oslabuje a dochází k vyloučení kyseliny křemičité:



Záporný náboj $Si(OH)_5^-$ a $Si(OH)_6^-$ může být neutralizován kationty Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , přičemž Ca^{2+} ionty jsou vázány ve větší míře a jsou prvními ionty neutralizujícími záporný náboj, čímž dochází ke vzniku kalcium silikátů (záměnou Ca^{2+} za H^+).

3.2 Směs pucolán – p-cement – voda

Smíchá-li se pucolán s portlandským cementem a vodou, dochází k jeho reakci s hydroxidem vápenatým – $Ca(OH)_2$, který se uvolnil hydratací kalcium silikátů a to především alitu (C_3S) a belitu (β - C_2S). Tento hydratační proces lze popsat zjednodušenými rovnicemi:



V důsledku pucolánové reakce s hydroxidem vápenatým (spotřeba $Ca(OH)_2$), uvolněným při hydrataci C_3S a β - C_2S , je ovlivněno výsledné množství portlanditu, kterého bude méně v porovnání s referenční záměsí bez pucolánové příměsi. Snížení množství výsledného portlanditu závisí na aktivitě pucolánu, množství uvolněného $Ca(OH)_2$ při hydrataci cementu a množstevním poměru cement/pucolán.

Pucolánová příměs ovlivňuje také hydrataci některých slínekových minerálů, například hydrataci C_3S urychluje. Lze zjednodušeně říci, že vylučování C-S-H fáze probíhá přednostně na povrchu částic pucolánu, a tím se nepropustná C-S-H fáze na zrnech C_3S redukuje (ztenčuje). Vysoce křemičitý povrch pucolánových částic adsorbuje ionty Ca^{2+} , a tím snižuje jejich koncentraci v okolí zrn C_3S , na kterých dochází k přeměně nepropustné vysoce vápenaté povrchové vrstvy utvořené během hydratace na vrstvu propustnější. Ještě více hydrataci C_3S urychluje křemičitý úlet a Aerosil, podstatnou roli zde hraje jejich obrovský měrný povrch a vysoký obsah aktivního SiO_2 . Uvádí se, že např. mikrosilika adsorbuje ionty Ca^{2+} ještě dříve, než začne samotná pucolánová reakce. Dále se uvádí, že příměs pucolánu naopak pravděpodobně zpomaluje hydrataci C_3A , tj. mění (snižuje) počáteční rychlost vývoje hydratačního tepla [6].

Pucolány mají řadu ať už významných či zanedbatelných vlivů na hydrataci cementu, a tím i vlastnosti výsledných kompozitních materiálů. Reakční směs pucolán – cement – voda je mnohonásobně komplikovanější než směs, kde místo cementu figuruje vápno, a to především vzhledem k mineralogicko-chemickému složení cementu, kdy např. mohou v reakční směsi existovat další zdroje OH^- iontů než ty pocházející z disociace $\text{Ca}(\text{OH})_2$, což může zapříčinit nárůst pH, které může dosáhnout i hodnot převyšujících pH 13. Konkrétně se jedná např. o rozpouštění alkalických síranů (v cementu zastoupených v malé míře), které popisují následující rovnice:



Vyšší koncentrace OH^- iontů působí pozitivně na pucolánovou reakci, pro kterou jsou ovšem nezbytné i Ca^{2+} ionty, jejichž koncentrace je ovlivněna, tzv. efektem společného iontu („common ion effect“). Součin rozpustnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$) za neměnných podmínek (teplota, ...) nabývá konstantní hodnoty, při nárůstu koncentrace OH^- iontů dochází tedy nezbytně k poklesu koncentrace (vysrážení) Ca^{2+} , resp. snížení rozpustnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zdrojem iontů, ovlivňujících pucolánovou reakci, mohou být i samy pucolány, které jsou např. zdrojem alkálií, ať už se jedná o hydroxidy alkalických kovů nebo sírany alkalických kovů, které na alkalické hydroxidy přecházejí reakcí s hydroxidem vápenatým, který je vždy přítomen. Zcela specificky se chovají např. zeolity, které jsou schopny iontové výměny, a tedy mohou významně ovlivnit kinetiku pucolánové reakce, resp. i hydrataci cementu.

Zeolity ve své mikroporézní aluminosilikátové struktuře obsahují slabě vázané molekuly vody, kationty alkalických kovů (Na, K, Li, Cs) a kovů alkalických zemin (Ca, Mg, Ba, Sr), které vyrovnávají nenasycenou negativní valenci AlO_4 [14].

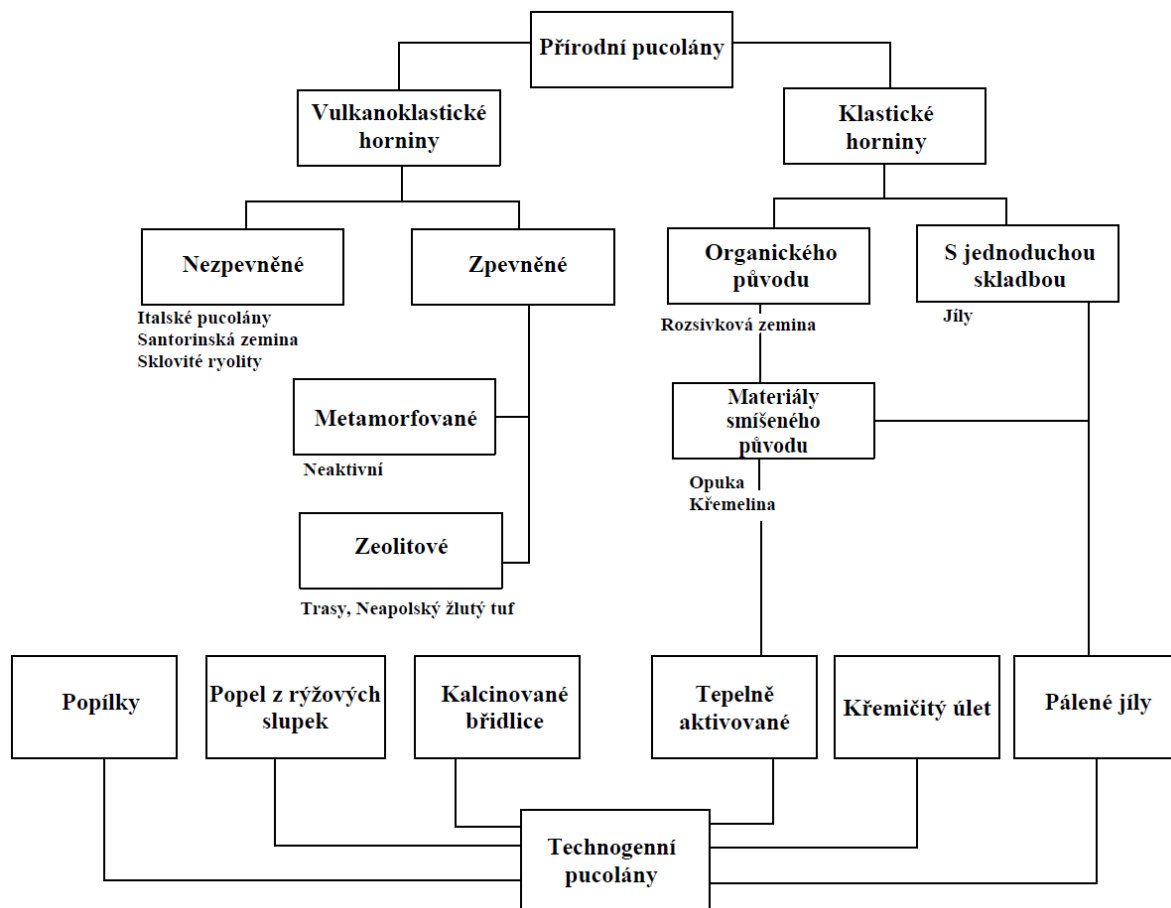
Z uvedených skutečností je patrné, že vzhledem k různorodosti pucolánových materiálů není možné reakce probíhající ve směsi pucolán – cement – voda obecněji sumarizovat, proto záležitosti vlivu pucolánu na „cement“, resp. jeho hydrataci, reakční kinetiku apod., nebude v této práci již výrazněji věnována pozornost.

4 Přírodní pucolány

Použití materiálů s pucolánovými vlastnostmi sahá do dávných dob. Staří Řekové používali vápno smíchané se zeminou z ostrova Santorin, také Féničané již 700 let př. n. l. používali směs vápna s cihelnou moučkou. Jak bylo uvedeno, Římané zase využívali dobře vyhašené vápno a sopečný popel od Puteoli ke stavbám mostů, akvaduktů i mořských přístavů. Dílo *Historia naturalis* z let 77–79 n. l., které vytvořil spisovatel Gaius Plinius Secundus, popisuje „kámen“ vyrobený z vápna a pucolánu následovně: „Položen proti mořským vlnám, jakmile se ponoří do moře, stává se tvrdým a odolným, každodenně pevnějším.“ Čímž Plinius starší naprosto přesně vystihnul zdokonalení vlastností vápna po přidavku pucolánu [11].

O obrovské trvanlivosti takovýchto materiálu hovoří četnost dochovaných staveb z tehdejší doby. Zmíníme například Panteon a akvadukt Pont du Gard ve Francii.

Na obrázku 1 je znázorněna klasifikace pucolánů, přičemž jednotlivým skupinám se budou podrobněji věnovat následující kapitoly.



Obr. 1: Klasifikace pucolánů [6]

4.1 Pucolány vulkanického původu (vulkanoklastické horniny)

Vulkanoklastické (pyroklastické) horniny vznikly při sopečných erupcích, přičemž velmi malé částice roztaveného magmatu unikly do atmosféry. Následný rychlý pokles tlaku, ke kterému došlo během erupce, zapříčinil uvolnění původně rozpuštěných plynů v tekutém magmatu. V důsledku této skutečnosti každá částice obsahuje velké množství mikroskopických pórů a kanálků, které v souhrnu vytvářejí mikroporézní strukturu. Současně částice podléhají procesu rychlého ochlazování, které je zodpovědné za jejich skelný stav. Výsledný materiál mohl být uložen na zemi, anebo ve vodě. Je důležité poznamenat, že neexplozivní erupce produkují sopečné popílký s žádnou nebo jen malou pucolánovou aktivitou, je to z důvodu, že ochlazování neprobíhá dostatečně rychle, tím pádem není zamezeno krystalizaci magmatu [6].

4.1.1 Nezpevněné vulkanické pucolány

Do této skupiny řadíme italské pucolány z okolí Kampánie (jižní Itálie) a Lazia (střední Itálie), tyto pucolány nesou označení „santorinské zeminy“, které byly široce používány již od dob starověku. Dále sem můžeme zařadit nezpevněné sklovité ryolity, nacházející se na území USA, Indie (Bombaj) a Turecka. Rýnský tras se běžně řadí mezi tufy, tedy kompaktní soudržné zpevněné horniny, ale jeho ložiska mohou obsahovat i nesoudržné vrstvy tvořené převážně vulkanickým sklem [6]. Sopečný popel lze dále nalézt na souostroví Azory, ostrově Tenerife, Japonsku, Novém Zélandě a v Anglii [11]. V tabulce 5 je uvedeno chemické složení vybraných nezpevněných vulkanických pucolánů.

Tab. 5: Chemické složení nezpevněných vulkanických pucolánů [6] [4]

Název pucolánu	Země výskytu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZŽ*
Bacoli	Itálie	53,08	17,89	4,29	9,05	1,23	3,08	7,61	0,31	3,05
Vizzini	Itálie	50,48	16,77	11,59	4,86	5,24	0,87	0,17	0,08	9,68
Santorinská zemina	Řecko	65,10	14,50	5,50	3,00	1,10	–	–	–	3,50
Volvic	Francie	54,30	16,80	–	–	–	4,47	2,60	–	–
Matsuyama	Japonsko	71,77	11,46	1,14	1,10	0,54	1,53	2,55	0,14	6,50

*ZŽ – ztráta žíháním

4.1.2 Zpevněné (kompaktní) vulkanické pucolány (tufy)

Zásoby vulkanických pucolánů se vyskytují dohromady s kompaktními vrstvami (tufy), které vznikly zvětráváním a následným zpevňováním nesoudržného pyroklastického materiálu, tzv. tefry. Zvětrávání může být příčinou zeolitizace, případně vzniku jílu (hlín), přičemž může dojít k transformaci vulkanické skloviny do zeolitických nebo jílových minerálů. Tufy tedy často obsahují i různé množství zeolitů (aluminosilikátů) a jílových minerálů. Typickými zástupci pucolánových tufů jsou žluté neapolské tufy (Itálie) a tufy nacházející se na ostrově Gran Canaria. [6] [15].

V tabulce 6 je uvedeno chemické složení některých pucolánových tufů a dvou zeolitů. Zajímavostí je zde suevitský tras, který není sopečného původu, neboť vznikl dopadem meteoritu. Jeho naleziště je v kráteru Nordlinger Ries na západním okraji Bavorska, který byl vytvořen před 14,5 mil. let (plocha kráteru cca 350 km²) [16]. Nejčastějším zeolitem, který se dnes využívá pro jeho pucolánové vlastnosti, je klinoptilolit.

Uvedený pojem „tras“ (tabulka 6) je odvozen od holandského „tyrass“ (pojivo). V Nizozemí byl tras ve směsi s vápnem používán pro přímořské stavby. Pravým trasem se nazývá tras porýnské jakosti, jehož naleziště se nachází ve vrchovině Eifel (západní Německo). Tras je vlastně jiné označení pro trachytový tuf. Označení tras se často používá i pro ryolitické a dacitové tufy, které mají naleziště především na Slovensku [11].

Tab. 6: Chemické složení kompaktních vulkanických pucolánů [6]

Označení pucolánu	Země výskytu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZŽ*
porýnský tras	Německo	52,12	18,29	5,81	4,94	1,20	1,48	5,06	–	11,10
bavorský tras (suevitský)	Německo	62,45	16,47	4,41	3,39	0,94	1,91	2,06	–	7,41
žlutý tuf	Itálie	54,68	17,70	3,82	3,66	0,95	3,43	6,38	–	9,11
dacitový tuf	Rumunsko	67,70	11,32	2,66	3,73	1,64	–	–	0,18	7,27
mordenit (zeolit)	Japonsko	71,11	11,79	2,57	2,07	0,15	1,66	1,33	0,27	9,50
klinoptilolit (zeolit)	Japonsko	71,65	11,77	0,81	0,88	0,52	1,80	3,44	0,34	9,04

*ZŽ – ztráta žíháním

4.2 Pucolány sedimentárního původu

Mezi pucolány sedimentárního původu zařadíme především biochemické křemité sedimenty, do kterých řadíme např. rozsivkové zeminy (diatomit), dále sem patří klastické (úlomkovité) sedimenty – jíly. Jílové minerály, především ty, které patří do skupiny montmorillonitu, jsou schopny reagovat v přítomnosti vody s vápnem za vzniku hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých. Jejich nevýhodou je, že neúměrně zvyšují potřebu záměsové vody a snižují výsledné pevnosti betonů či malt. Největší zásoby diatomitu jsou v Kalifornii (USA), na území Ruska, v Kanadě, Alžírsku a Německu. Znečištěná diatomitová zemina, tzv. „moler“, se skládá především ze směsi montmorillonitů a křemičitých schránek rozsivek. Takovéto zdroje lze nalézt na území Dánska (označení „dánský moler“), kde se využívala křemelina buď surová, anebo upravená kalcinací [6].

Na území České republiky se nacházejí ložiska křemeliny, např. v Českobudějovické pánvi (Mydlovary, Číčenice), Třeboňské pánvi – naše největší ložisko (oblast Borovany a Ledenice) [17]. Rozsivkové zeminy jsou vysoce pucoláně aktivní, vzhledem k vysokému obsahu amorfního oxidu křemičitého a také díky velkému měrnému povrchu. Nevýhodou mohou být zvýšené nároky na záměsovou vodu, příčinou je již zmíněný velký měrný povrch a pórovitost částic. Na druhé straně malé dávky diatomitu zlepšují plasticitu betonů, malt a redukuje jejich „krvácení“ (odlučování vody).

Tabulka 7 popisuje chemické složení diatomitových zemin a také pucolánu s různým původem. Je zde uvedena např. sedimentární hornina „gaize“ – opuka (není sopečného původu), která má naleziště východně od Paříže, v Ardenách a v údolí řeky Mázy (Belgie). Obsahuje 30 až 35 % amorfního oxidu křemičitého a je dobře rozpustná v hydroxidu draselném. Skládá se z cca 50 % křemene a také ze značného množství jílových minerálů. Vzhledem k tomu, že zmíněné minerály mohou negativně ovlivňovat zpracovatelnost, používá se opuka až po výpalu na teplotu 900 °C. Tabulka 7 dále popisuje tzv. „sacrofanskou zeminu“ (Itálie), jakožto zástupce pucolánu se smíšeným původem, neboť v tomto materiálu jsou zastoupeny látky organického, sedimentárního a vulkanického původu. Zmíněná

tabulka definuje chemické složení svrchních vrstev ložiska této zeminy, které obsahují až 90 % oxidu křemičitého. Díky nízkému obsahu Fe_2O_3 má tato zemina čistě bílou barvu [6].

Mezi pucolány se smíšeným původem můžeme zařadit i spongility (vžitý název pro opuky z křídý Českého masivu). Jedná se o hlubokomořské sedimenty neboli jemnozrné křemičitovápennaté slínovce. Skládají se z jílových a prachových částic s vysokým obsahem vápníku a hojných zbytků křemitých živočišných hub (kmen Porifera), respektive tříosých jehlic mikroskopických rozměrů, tvořících za života hub oporu jejich těl [18].

Tab. 7: Chemické složení vybraných diatomitů a pucolánů s různým původem [6]

Druh pucolánu	Země výskytu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZŽ*
diatomitové zeminy										
křemelina "moler"	Dánsko	75,60	8,62	6,72	1,10	1,34	0,43	1,42	1,38	2,15
diatomit a)	USA	85,97	2,30	1,84	–	0,61	0,21	0,21	–	8,29
diatomit b)	USA	60,04	16,30	5,80	1,92	2,29	–	–	–	11,93
různého původu										
sacrofanská zemina	Itálie	85,50	3,02	0,44	0,58	–	0,16	0,26	0,77	7,94
gaize	Francie	79,55	7,10	3,20	2,40	1,04	–	–	0,86	5,90

*ZŽ – ztráta žíháním

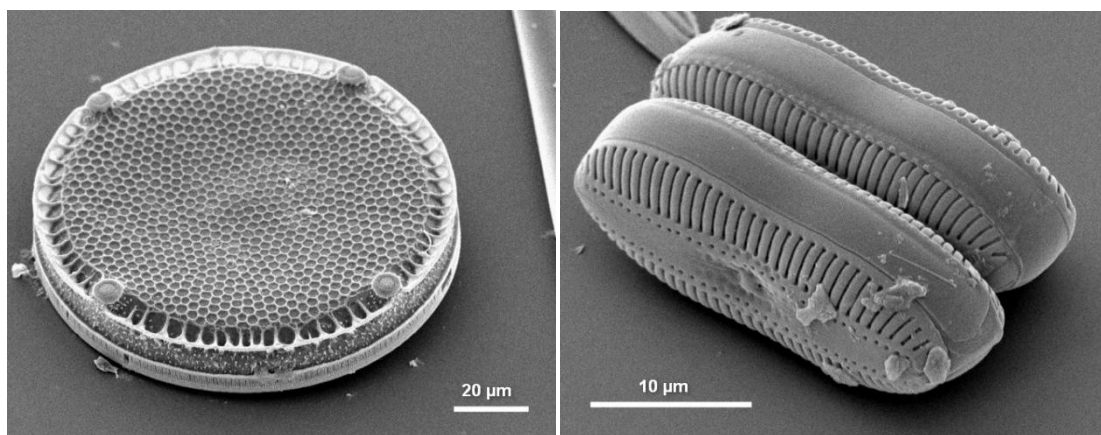
4.2.1 Diatomit

Diatomit (křemelina) byl již krátce zmíněn v části 4.2 „Pucolány sedimentárního původu“. Diatomit (v čisté podobě) je jedním ze zástupců pucolánů s dominantním obsahem amorfního SiO₂, kterým je tato bakalářská práce primárně věnována, byl i jednou z hlavních surovin, na kterých byla provedena řada experimentů v rámci praktické části, proto o něm bude dále podrobněji pojednáno.

Jako diatomit označujeme nezpevněnou i lehce zpevněnou sedimentární horninu. Diatomity vznikly ze schránek jednobuněčných řas, které se nazývají rozsivky, též označované jako „Diatomae“, přičemž tento název rovněž zohledňuje, že schránky rozsivek jsou složeny ze dvou částí. Odtud vznikly nejčastěji používané názvy diatomitová, resp. rozsivková zemina, popř. pouze diatomit či křemelina, označující sypké horniny (zeminy), které se skládají především ze schránek rozsivek. Diatomitové horniny se nacházejí ve svrchnokřídových, třetihorních, čtvrtohorních mělkovodních (hloubka do 35 m) jezerních, brakických a mořských sedimentech, ve kterých byly díky obsahu 5–20 ppm SiO₂ ve vodě, dány příznivé podmínky pro rozvoj a život vodních řas, rozsivek (1 m³ vody = až 1 mld. jedinců). Objemová hmotnost 500–1000 kg/m³, měrná hmotnost 2000–2300 kg/m³, což odpovídá pórovitosti až 90 % a obsahu 1,7–30 mil. schránek v 1 cm³. Schránky mají rozměry 0,001 až 0,4 mm a jsou složeny převážně z opálu [17].

Z obrázku 2, pořízeného elektronovým mikroskopem, je patrná značná pórovitost (otvůrky, štěrby, rýhy) schránek rozsivek. Vysoká pórovitost má výrazný vliv na nízkou objemovou

hmotnost a měrný povrch, jedná se i o určující parametr pro zvýšenou potřebu záměsové vody. Stěna schránky je složena z čistého amorfního oxidu křemičitého. Obsah SiO_2 v buňce se liší v závislosti na druhu rozsivek. Mořské druhy obsahují také Al_2O_3 nebo Fe_2O_3 , byly zjištěny též prvky Mg, Fe, Ti, Mn. Stěny buněk obsahují i organické látky (pektin, aminokyseliny, cukry). Kromě příměsí do cementových kompozitů, resp. složky cementu, se ty nejkvalitnější (vysoká čistota) diatomity používají, např. při filtraci vín, piva, lihoviny a oleje, dále jako potravinové plnidlo a pro jemné broušení (zubní pasty). Používají se v chemickém a farmaceutickém průmyslu, jsou chemicky inertní, odolné vůči vyšším teplotám, mají malou tepelnou a elektrickou vodivost, jejich sorpční schopnost je až 80 % celkové hmotnosti [17] [21] [22] [19].



Obr. 2: Schránky rozsivek, snímky z REM [20]

Yilmaz a Ediz [23] zkoumali malty, ve kterých provedli náhradu cementu diatomitem z Turecka (oblast města Kütahta, přírodní zásoba 15 mil. tun). Byl posuzován vliv tepelné úpravy diatomitu na vlastnosti malt. Cement byl postupně nahrazen 5, 10 a 20 % diatomitu jak vypáleného, tak i surového, z důvodu porovnání výsledků. Tepelná úprava probíhala zahříváním na teplotu 1000 °C (nárůst 20 °C/min.), následovala hodinová výdrž a poté chlazení na pokojovou teplotu. Chemickou analýzou byl následně zjištěn nárůst obsahu amorfního SiO_2 , a to z hodnoty 62,3 % na 75,3 %, celkové hodnoty obsahu SiO_2 byly 78,2 % a 93,6 % před, resp. po tepelném zpracování. Dále došlo k poklesu obsahu Na_2O a K_2O .

Pevnost v tlaku připravených malt s přidavkem 5 a 10 % pomletého diatomitu (surového i vypáleného) byla prakticky stejná jako u referenčních vzorků (100 % p-cement). Při překročení 10% náhrady cementu, pevnosti ve srovnání s referenčními vzorky poklesly. Hlavní důvod je přikládán pórovité struktuře diatomitu, která souvisí s velkými dávkami záměsové vody a následným vznikem kapilárních pórů, proto je při vyšších dávkách nezbytné používat superplastifikační přísady. Tepelná úprava diatomitu zvýšila obsah reaktivního SiO_2 a snížila jeho pórovitost. Lze tedy očekávat lepší mechanické vlastnosti než u surového diatomitu. Rozdíly nejsou ovšem nikterak markantní, proto tepelná úprava diatomitu především z ekonomického hlediska nemá opodstatnění [23].

Fragoulis et al. [24] testovali použití zpevněných diatomitů z řeckého ostrova Samos, které byly silně znečištěny jílem, popř. vápencem. Dále testovali zpevněný diatomit z okolí města Ellassona (Řecko) s velkým obsahem jílu. Byly připraveny vzorky, u kterých byl nahrazen cement diatomity (dva vybrané uvádím v tabulce 8), a to v dávce 10, 15 a 20 % z hmotnosti cementu. Všechny malty byly připraveny na stejnou konzistenci (proměnná dávka záměsové vody). Následně byl stanoven procentní nárůst či pokles pevností v tlaku proti referenčním vzorkům (100 % p-cement). Pro názornost zde uvedu výsledky pevností v tlaku dvou vybraných diatomitů, první procentní hodnota je pro 10% náhradu a druhá pro 20% náhradu cementu. 2denní pevnosti: Ellassona (oblast Giannota) +21,3 %, resp. -4 %, diatomit Samos (oblast Mavratzei) +6,2 %, resp. -3,5 %. 7denní pevnosti: diatomit Ellassona (Giannota) +17,2 %, resp. -3,9 %, diatomit Samos (Mavratzei) + 1,5 %, resp. -8,5 %. 28denní pevnosti: diatomit Ellassona (Giannota) +11,6 %, resp. +1,2%, diatomit Samos (Mavratzei) -1,0 %, resp. -9,3 %.

Tab. 8: Chemické složení testovaných diatomitů [24]

Název diatomitu	SiO ₂	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ*
Ellassona (Giannota)	59,52	36,70	17,83	8,08	1,82	1,79	1,28	2,58	7,27
Samos (Mavratzei)	20,70	8,24	2,42	1,03	38,08	0,40	0,30	0,40	36,58

*ZŽ – ztráta žháním, *SiO₂ – oxid křemičitý v reaktivní (amorfní) podobě

5 Technogenní pucolány

5.1 Pálené jíly, metakaolin

Zvětráváním vulkanických skel došlo ke vzniku jílových minerálů s nízkou pucolánovou aktivitou, nicméně jílové minerály prochází při zahřívání změnou struktury, doprovázenou uvolňováním chemicky vázané vody s následnou destrukcí krystalické mřížky. Po tomto procesu se oxid křemičitý a hlinitý nachází v nestabilním amorfním stavu, čímž se zlepší pucolánové vlastnosti. Výsledné pucolánové vlastnosti budou záležet na obsahu a složení jílových minerálů, a také na povaze tepelného zpracování. Typické tepelné zpracování se provádí např. v rotační peci za použití teplot výpalu cca 600 až 1000 °C [25]. Metakaolin se vyrábí výpalem kaolinu s izotermní výdrží (1 – 4 hodiny) při teplotě 600 °C, v důsledku čehož dochází k dehydroxylaci (uvolnění až 14 % hydroxylové vody), podle rovnice:



Ve stavebnictví nachází metakaolin rozsáhlého uplatnění např. jako aktivní příměs do betonu. Zlepšuje pevnost, nasákavost a reologické vlastnosti betonu, zvyšuje odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemickým rozmrazovacím látkám. Je využitelný také jako příměs do vápenných malt. Vzhledem k chemickému složení (viz tabulka 9), nebude metakaolinu již věnován v této práci další prostor, ačkoliv se jedná o vysoce aktivní

pucolánový materiál, nelze jej klasifikovat jako surovinu s „dominantním“ obsahem reaktivního SiO_2 [26].

Tab. 9: Chemické složení komerčně vyráběného metakaolinu [26]

Označení metakaolinu	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
Mefisto K05	58,70	38,50	0,72	0,20	0,38	0,10	0,85	0,50

5.2 Kalcinované břidlice

Používají se především tzv. olejnaté břidlice. Kalcinace probíhá ve speciální peci při teplotách kolem 800 °C. Podle složení přírodního materiálu a výrobního postupu obsahuje kalcinovaná břidlice slínkové fáze, zvláště dikalciumsilikát a monokalcium aluminát ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Vedle toho obsahuje malá množství volného oxidu vápenatého a síranu vápenatého a značný podíl pucolánově reagujících oxidů, zvláště oxidu křemičitého. Kalcinovaná břidlice má v jemně semletém stavu výrazně hydraulické vlastnosti jako cement portlandský a navíc pucolánové vlastnosti. Jemně mletá kalcinovaná břidlice musí mít po 28 dnech pevnost v tlaku nejméně 25 MPa, rozpínání menší než 10 mm [1].

5.3 Elektrárenské popílký

Elektrárenský popílek vzniká spalováním uhlí (hnědé, černé, lignit) v práškovém stavu, ze spalín je zachycován v odlučovačích (mechanické, elektrostatické filtry). Díky vysokým teplotám panujícím během mžikového spalování práškového uhlí se většina minerálních složek obsažených v uhlí taví a formuje do malých kapiček. Následné prudké zchlazení je přeměnění ve sklovité kulovité částice. Tyto částice popílků jsou převážně duté – tavení nespalitelných částí a současné vyhořívání organické složky [6].

5.3.1 Klasifikace popílků

Jak bylo před chvílí uvedeno, chemické a mineralogické složení popílků je značně ovlivněno druhem spalovaného paliva, rychlostí chlazení popílkových částic, ale i způsobem a dokonalostí spalování. Díky těmto poznatkům jsme schopni jednotlivé popílký klasifikovat dle několika parametrů, základní členění je dle technologie spalování:

- vysokoteplotní
- fluidní

Vysokoteplotní (klasické) spalování je vhodné ke spalování práškového antracitu, černého či hnědého uhlí. **Fluidní** spalování probíhá ve vznosu. Při spalování se dosahují teploty kolem 850 °C (nízká teplota = potlačení tvorby oxidů dusíku), tedy výrazně méně než u vysokoteplotního spalování. Výhodou fluidního spalování je menší množství vznikajících emisí (viz tabulka 12) a samozřejmě vyšší účinnost proti spalování vysokoteplotnímu. Z fluidního spalování získáváme popílek dvou druhů: ložový (hrubý) a úletový (jemnozrnný). Při relativně nízké teplotě spalování nedochází k tavení popílkových částic.

Jedna z hlavních odlišností od vysokoteplotních popílků je tedy absence taveniny během spalovacího procesu.

Fluidní popílek často obsahuje křemen, hlinitokřemičitou amorfni fázi, anhydrit II, volné CaO, případně CaCO_3 , Ca(OH)_2 . U fluidního spalování se používá převážně suchá metoda odsíření, přičemž suchý odsiřovací sorbent (např. CaCO_3) je dávkován přímo do paliva. Po rozmíchání fluidních popílků s vodou dochází prvně ke vzniku ettringitu jako raného hydratačního produktu, který se může v závislosti na době uložení a způsobu expozice přeměnit na monosulfát ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), případně i sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a patrně i C-A-H fáze. Proti využití fluidních popílků hovoří i vysoký obsah SO_3 . Uvedená hlediska komplikují využití fluidních popílků a jsou předmětem častých diskuzí [27].

Tab. 10: Srovnání množství emisí u klasického a fluidního spalování [28]

Parametr v tunách za rok	Klasické	PFBC*
množství úletů	20 837	100
emise SO_2	4 005	486
emise NO_x	3 755	913
emise CO_2	100	80

*PFBC = fluidní spalování při zvýšeném tlaku

Chemické složení popílků z vysokoteplotního spalování je závislé na druhu použitého uhlí (především jeho anorganické části). V tabulce 11 je uvedeno složení černouhelných popílků ve vybraných zemích světa. Jedná se o popílků skupiny F dle klasifikace ASTM C 618. Je zřejmé, že oxid křemičitý a hlinitý převažuje, stejně jako v přírodních pucolánech. Popílků spadající do skupiny F se skládají z poměrně malého množství minerálních fází, samotné uhlí totiž neobsahuje více jak pět nebo šest složek, patří mezi ně např. křemen (cristobalit, tridymit), jílové minerály, mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematit, magnetit. Co se týká vlastností, velikost zrn se pohybuje v rozmezí 1–150 μm . Měrný povrch částic je velice rozmanitý, nabývá hodnot 200 až 800 m^2/kg (Blaine), měrná hmotnost se pohybuje kolem 2300 kg/m^3 . Díky obsahu zbytkového uhlíku mají popílků šedé zbarvení. Chemické a mineralogické složení je značně ovlivněno druhem spalovaného paliva, rychlostí chlazení popílkových částic, ale i způsobem a dokonalostí spalování [6].

Tab. 11: Chemické složení černouhelných popílků ve vybraných zemích světa [6]

Země	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	ZŽ*
Francie	51,68	27,01	6,25	1,72	1,88	0,54	4,49	–	4,7
Belgie	55,74	24,14	6,02	2,47	2,22	–	–	1,04	2,74
Taiwan	48,75	23,21	4,15	3,93	1,0	0,24	1,1	–	10,39
Polsko	50,8	23,9	8,6	3,6	2,8	0,8	2,9	0,8	2,9
Japonsko	57,5	26,1	4,0	5,1	1,3	1,5	1,35	0,4	1,6
Německo	51,2	29,6	6,8	3,4	1,2	0,6	3,1	0,5	3,3

*ZŽ – ztráta žíháním

- **Popílký typu C**

Jak uvádí tabulka 12, popílký vzniklé spalováním lignitu, resp. hnědého uhlí obsahují často velké množství CaO (nemusí být vždy podmínkou). Tyto popílký se podle ASTM C 618 označují jako typ C. V popílcích typu C můžeme nalézt mnohem více krystalických fází, než v popílcích typu F. Například v lignitovém létavém popílku je to křemen, volné vápno, periklas, anhydrit, ferit, spinel, merwinit, melilit, mullit, hematit [6].

Tab. 12: Chemické složení popílků ze spalování lignitu, resp. hnědého uhlí [6]

Země	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZŽ*	volné CaO
Řecko	26,00	10,60	6,59	42,1	1,48	0,17	0,8	5,57	4,55	10,0
Španělsko	49,8	17,3	8,7	24,9	1,9	0,3	1,7	4,30	2,3	11,4
Turecko	27,4	12,8	5,5	47,0	2,5	0,2	0,2	6,2	2,4	18,6
Polsko	44,4	16,4	6,00	22,10	1,0	0,1	0,5	4,6	3,9	3,9

*ZŽ – ztráta žíháním

5.3.2 Využití popílků ve stavebnictví

Popílký je možné použít jako složku cementu nebo je přímo dávkovat do připravované záměsi (aktivní minerální příměs). Zde se uplatní popílek s vysokou pucolánovou aktivitou. Méně aktivní popílký mohou posloužit jako „filler“ pro zlepšení hutnosti betonu. Ohledně využití popílků lze dále zmínit výrobu lehkých kameniv a „šedých pórobetonů“, kde tvoří jednu z hlavních výrobních surovin. Popílký všeobecně zlepšují zpracovatelnost čerstvého betonu (skelná kulovitá zrna), dále se podílejí na pomalejším vývinu hydratačního tepla, vyšších dlouhodobých pevnostech.

5.4 Popel z rýžových slupek

Rýžové slupky jsou složeny přibližně z 50 % celulózy, 30 % ligninu a 20 % oxidu křemičitého. Slupky lze kontrolovaně spalovat, přičemž dochází k odstranění ligninu a celulózy, výsledkem je popel složený převážně z amorfního SiO₂ (85–90 %) [25]. Nagrle et al. [30] uvádějí, že se ročně v Indii vyprodukuje 20 milionů tun popelu z rýžových slupek, v Číně 36 mil. tun. Slupky vznikají jako odpad při zpracování rýže a často jsou následně využity jako palivo do kotlů při výrobě elektřiny. Aby bylo dosaženo co nejlepších pucolánových vlastností, je nutné slupky spalovat při teplotách pod 700 °C. Barva popelu je šedá až černá, způsobená především nespáleným uhlíkem (nedopal), jehož množství lze výrazně ovlivnit technologií spalování [30].

Tab. 13: Chemické složení popelu z rýžových slupek před a po výpalu (700 °C, 6 hodin) [31]

Stav popelu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	ZŽ*
neupravený	72,10	0,30	0,15	0,43	0,70	0,50	0,72	0,06	0,05	24,30
upravený výpalem	94,95	0,39	0,26	0,54	0,90	0,25	0,94	0,74	0,02	0,85

*ZŽ – ztráta žíháním

5.5 Popel z bagasy („bagasse ash“)

Pěstování cukrové třtiny je doménou především v subtropických (často rozvojových) oblastech. Při zpracování cukrové třtiny, kde výsledným produktem je třtinový cukr, se vyprodukuje velké množství odpadu. Uvádí se, že ročně je zpracováno více než 1 794 mil. tun cukrové třtiny. Rafinerie na zpracování cukrové třtiny se často nacházejí v oblastech, kde není infrastruktura ani dodávky elektřiny. Vzniklý odpad, kterým je tzv. bagasa neboli rozmělněná stébla cukrové třtiny, je proto spalována za účelem výroby elektrické energie. Spalováním bagasy se například v Thajsku vyprodukuje přes 600 tis. tun popelu, který většinou bez dalšího uplatnění končí na skládce. Tento popel má velice dobré pucolánové vlastnosti. Nejlepších se mu dostává při kontrolovaném spalování, tj. teploty 800–1000 °C po dobu 20 minut, toto jsou ideální podmínky, kterých se ani z daleka nedosahuje při spalování v rafineriích. Nevýhodou se pak stává velká ztráta žíháním, viz tabulka 14 [32]. ASTM C 618 [29] pro pucolány typu N specifikuje ztrátu žíháním maximálně 10 %.

Tab. 14: Chemické složení popelu z bagasy (ze skládky v Thajsku) [32]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ZŽ*
65,26	6,91	3,65	4,01	1,10	0,33	1,99	0,21	15,34

*ZŽ – ztráta žíháním

Singh et al. [33] uvádějí, že při náhradě cementu 10 % popelu z bagasy je možné dosáhnout vyšších pevností než u referenčních vzorků (bez náhrady cementu), a to i v případě raných pevností. Ganesan et al. [34] uvedli, že ideální dávka popelu z bagasy, jakožto náhrady p-cementu, je 20 %.

5.6 Další technogenní pucolány na bázi popílku

Jmenujme například popel z obilné slámy. Biricik et al. [35] uvádějí, že při sklizni pšenice lze získat 2,0–2,8 tun slámy na hektar osázené plochy. Sláma byla kontrolovaně spalována a chemickou analýzou byl stanoven mj. obsah SiO₂ v popelu na hodnotu 73 % (51 % amorfního). Spálením slámy získáme 8,6 % popela (vztaženo na původní hmotnost slámy).

Řada výzkumů proběhla i na popelu vzniklého spalováním kalů z čistíren odpadních vod. Produkce čistírenských kalů v ČR v absolutní sušině je přibližně 200 000 t/rok. Vzhledem k mezinárodním dohodám a závazkům by mělo dojít v nejbližších letech k vybudování čistíren odpadních vod ve všech obcích nad 2 000 obyvatel, čímž se produkce kalů ještě zvýší, výhledově 220 000 až 340 000 t sušiny za rok. Nevýhodou popelu vzniklého spalováním čistírenských kalů je vysoký obsah SO₃ (více jak 10 %), u průmyslových vod jsou mnohdy zastoupeny i těžké kovy [36] [37].

5.7 Křemičitý úlet

Křemičitý úlet (mikrosilika) je vedlejší produkt při výrobě křemičitých nebo ferrokřemičitých slitin (ferosilicium) a elementárního křemíku.

Výroba probíhá v elektrické obloukové peci při teplotách 2000 °C, přičemž dochází k redukci křemene vysoké čistoty. Určitá část SiO (monooxid křemíku) uniká v podobě plynu. Spaliny jej pak ženou do míst s nižší teplotou, kde se ochlazuje, oxiduje a kondenzuje v podobě sférických mikročástic amorfního SiO₂. Z postupu vzniku je zřejmé, proč výsledný vedlejší produkt výroby nese název „křemičitý úlet“. Často se označuje jako mikrosilika s ohledem na velikost části a chemické složení. V anglicky psané literatuře se často zavádí termín „condensed silica fume“ [6]. Amorfni mikrosiliku lze připravit i chemickou cestou, např. srážením z roztoků vodního skla nebo hydrolyzou chloridu křemičitého. Pro použití ve stavebnictví však tyto metody nemají ekonomické opodstatnění [38].

Hlavními přednostmi mikrosiliky jsou vysoký obsah reaktivního SiO₂ a také velký měrný povrch. Obě uvedená fakta jsou předpokladem výborných pucolánových vlastností. Jmenovitě se jedná o značnou schopnost vázat CaO a dosahovat vysokých rychlostí pucolánové reakce. Velikosti částic mikrosiliky se pohybují kolem 0,1–0,2 µm (zrna cementu cca 10–20 µm), měrný povrch 10–20 m²/g (BET). Měrná hmotnost mikrosiliky je přibližně 2200 kg/m³. Objemová hmotnost je vzhledem k velikosti částic a měrnému povrchu jen cca 200 kg/m³, což ztěžuje manipulaci, proto se často dále aglomeruje (lisování, ...) [4]. Pokud jde o chemické složení je, skládá se z 90–98 hm. % amorfního SiO₂. V závislosti na zdroji mikrosiliky lze nalézt dále množství Al₂O₃, Fe₂O₃, alkálií a elementárního uhlíku. Spolu s amorfním SiO₂ může také obsahovat omezené množství cristobalitu [14]. Chemické složení podstatně záleží na typu vyráběné slitiny. S rostoucím obsahem křemíku ve slitině roste také obsah SiO₂ v mikrosilice. Křemičité úlety vznikající během výroby 75% ferosilicia obsahují 86–90 % SiO₂, během výroby „čistého křemíku“ pak 87–98 % SiO₂ [6].

Tab. 15: Chemické složení mikrosiliky z produkce FeSi slitiny se 75 % křemíku [6]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	C	ZŽ*
86–90	0,2–0,6	0,3–1,0	0,2–0,6	1–3,5	0,8–1,8	1,5–3,5	0,2–0,4	0,8–2,3	2–4

*ZŽ – ztráta žíháním

První výzkum o možnostech použití mikrosiliky jako minerální příměsi do betonu započal na začátku padesátých let v Evropě v norském technologickém institutu. Křemičitý úlet, který byl původně považován za průmyslový odpad, se tak stal velmi žádaným produktem dnešní doby a jeho obliba stále roste a s ní i cena, která použití mikrosiliky začíná stále více limitovat, proto se hledají jiné produkty např. mikro mleté popílký [39].

Normativní požadavky na křemičitý úlet, jako složku cementu, jsou popsány v EN 197-1 [1] následovně:

a) Ztráta žíháním nesmí být vyšší než 4,0 % hmotnosti při stanovení dle ČSN EN 196-2, žíhání po dobu 1 hodiny.

b) Měrný povrch (BET) neupravené mikrosiliky při zkoušení podle ISO 9277 musí být nejméně 15,0 m²/g.

Při společném semílání se slínkem a síranem vápenatým může být použita mikrosilika v původním stavu, lisovaná nebo granulovaná. Další norma věnující se křemičitým úletům přímo do betonu je ČSN EN 13263.

Přídavek mikrosiliky do cementových kompozitů má i další nesporné výhody. Její velmi jemná zrna totiž vyplňují prostor mezi zrny cementu („filler“), dále zahušťuje mezifázovou tranzitní zónu kamenivo – cementová pasta, popř. u železobetonu mezi cementovou pastou a betonářskou výztuží. Všechna uvedená fakta zvyšují pevnost a nepropustnost, která má zásadní vliv na trvanlivost materiálu [4]. Přídavek vysoce aktivních pucolánu (nanosilika, mikrosilika) do cementových kompozitů ovlivňuje počáteční fázi hydratace p-cementu. Autoři uvádějí, že vyšší rychlost hydratace může být způsobena zvýšeným vylučováním hydratačních produktů na povrchu pucolánových zrn, které slouží jako krystalizační zárodky (jádra, centra) během prvních dnů od rozmíchání, kdy pucolán působí jako chemicky inertní filler. Uvádí se, že povrch pucolánu adsorbuje velké množství Ca²⁺ iontů, čímž dochází ke snížení jejich koncentrace v pórovém roztoku, a tím ke zrychlení hydratace (především C₃S). Zjevně tato urychlená hydratace v počátku od rozmíchání má vliv i na vývin hydratačního tepla (mírný nárůst), který byl rovněž zaznamenán [40].

Rojas et al. [41] zkoumali vliv aglomerátů mikrosiliky upravené lisováním na její pucolánové vlastnosti. Lisování mikrosiliky probíhá z důvodu zajištění lepší manipulace, jak při transportu, tak i při jejím dávkování. Při procesu lisování ovšem dochází ke změnám v materiálu, především se mění měrný povrch a velikost částic. Rojas et al. [41] došli k závěru, že takováto úprava lisováním může ovlivnit především jednu z hlavních vlastností, a to vysokou aktivitu v raném období od rozmíchání. U lisované mikrosiliky došlo k poklesu hydratačního tepla, naopak u neupravené mikrosiliky se hydratační teplo zvýšilo. Proto v případě použití mikrosiliky v lisované podobě je nutné dobře dispergovat částice. Dlouhodobé pevnosti byli již ovšem prakticky stejné, jde tedy především o počáteční efekt.

Dokonalé dispergace lze dosáhnout ultrazvukovým mícháním vodní suspenze s mikrosilikou. Náhrada cementu mikrosilikou s sebou přináší zvýšené nároky na záměsovou vodu. Příčinou je velký měrný povrch mikrosiliky. Proto je nezbytné použít superplastifikační přísady, které omezují adsorpci vody na povrchu částic mikrosiliky, resp. cementu a současně dispergují jejich částice. Za těchto podmínek mohou částice mikrosiliky dokonaleji vyplnit prostor mezi zrny cementu, které by jinak zaujímal voda. Dochází tedy ke snížení potřeby záměsové vody.

5.8 Nanosilika

Nanosilika (NS) je synteticky vyrobený oxid křemičitý vysoké čistoty. Velikost částic se pohybuje od 1 do 50 nm. Dodává se v suché podobě, např. ve formě sbalků (peletizovaná) nebo rozptýlená v podobě koloidní suspenze, u které se předpokládá větší měrný povrch cca

80 m²/g proti měrnému povrchu v suché podobě 15–25 m²/g. Dalším pozitivem nanosiliky v podobě koloidní suspenze je, že umožňuje lepší dispergaci částic v míchané směsi [42]. Existuje mnoho různých způsobů výroby nanosiliky, stejně tak i mnoho různých produktů, které se liší především velikostí částic, resp. měrným povrchem. V zásadě můžeme technologii výroby nanočástic oxidu křemičitého rozdělit na dvě metody, „top-down“ a „bottom-up“. „Top-down“ je snižování velikosti původních (větších) částic (fyzikální metody). „Bottom-up“ zahrnuje chemické metody výroby nanočástic na atomové nebo molekulární úrovni (sol-gel metoda, plamenná syntéza, ...) [43]. Pro přehlednost následujících textů bude označení „nanosilika“ často zastoupeno zkratkou „NS“.

Pro příklad uveďme technologii výroby nanosiliky založenou na metodě sol-gel za pokojové teploty. Při této metodě jsou vstupní suroviny (převážně: křemičitan sodný – Na₂SiO₃, tetraethyl-orthokřemičitan – Si(OC₂H₅)₄ (TEOS), tetramethyl-orthokřemičitan – Si(OCH₃)₄ (TMOS) přidány do rozpouštědla (voda, katalyzátor), hydrolýzou dochází k převodu na sol a následně kondenzací a polymerizací systému převod na gel (silikagel). Tento gel se zfiltruje a je sušen, žhán nebo znovu dispergován se stabilizačními přísadami (Na, K, NH₃, ...), k vytvoření koncentrované disperze [44].

Čistý SiO₂ lze synteticky připravit také spalováním chloridu křemičitého (SiCl₄) v kyslíko-vodíkovém plamenu. V pravém slova smyslu nejde o spalování, ale převedení chloridu křemičitého do plynné fáze, ve které za vysoké teploty reaguje s vodou za vzniku oxidu křemičitého a HCl, viz uvedená rovnice [38].



Tento produkt se nazývá amorfní pyrogenní oxid křemičitý. Jeho vlastnosti závisí na procesu přípravy, často se dále „povrchově“ upravuje. Obecně lze dosáhnout velikosti částic 5 až 50 nm, měrný povrch 50 – 600 m²/g. Stejně jak vznikají křemičité úlety (ve své podstatě jako odpad), můžeme záměrně připravit nanosiliku evaporací oxidu křemičitého (zdroj např. křemenný písek) při teplotách vyšších jak 2000 °C [38]. Globálním producentem pyrogenního SiO₂ (fumed silica) je např. Evonik Industries AG (značka Aerosil®, Německo). Výroba nanosiliky je ekonomicky náročná, což předurčuje její cenu. Díky tomuto faktu nemá její použití ve stavebnictví zatím prakticky větší opodstatnění.

Sobolev et al. [45] uvádějí hlavní výhody použití nanosiliky: působí jako ultra jemné plnivo („nano-filler“), vyplňuje mikropóry a mezery v cementové matici, dobře distribuované částice NS působí jako krystalizační centra (zárodky) = vyšší hydratační rychlost, vznik nových C-S-H fází (pucolánová reakce), NS zhutňuje strukturu tranzitní zóny mezi kamenivem a cementovým tmelem. Jo et al. [46] uvádějí, že u běžných malt lze přidávkou 6 % nanosiliky (99,9 % SiO₂, 40 nm, 60 m²/g) zvýšit 7denní pevnost malty o 251 % (z 18,3 MPa na 46,1 MPa). Uvádí tři základní důvody tohoto nárůstu: akcelerační efekt na hydrataci p-cementu, pucolánová reakce, hutnější struktura směsi („nanoplivo“)

Senff et al. [47] došli k závěru, že přidávek (z hmotnosti cementu) 2,5 % nanosiliky (9 nm, 300 m²/g) zkrátí počátek tuhnutí cementové malty o 60 %, dále byl zaznamenán pokles

doby potřebné k dosažení maximální teploty hydratace o 51,3 %. Při stejné dávce nanosiliky došlo dále ke snížení rozlití směsi o 32,8 % při zkoušce konzistence pomocí střásacího stolku. Nanosilika zapříčinila větší soudržnost směsi a také spotřebovala více vody na obalení částic s nesrovnatelně větším povrchem, než mají zrna cementu.

Malými dávkami nanosiliky (0,2–2 % z hmotnosti cementu) se dají navýšit počáteční pevnosti betonu, což je výhodné především u směsných cementů s vysokým obsahem strusky. Přídavek pucolánu s vysokým obsahem amorfního SiO_2 zvyšuje v raných stádiích hydrataci cementu [48]. Zhang et. al [48] testovali vliv nanosiliky (200 m^2/g , 12 nm) na pevnosti malt kde pojivo bylo složeno z 50 % cementu a 50 % strusky. Byl stanoven procentní nárůst pevnosti malty s přídavkem nanosiliky proti referenční maltě. Přídavek 2 % nanosiliky znamenal nárůst pevnosti v tlaku o 39, 30 a 17 % ve 3, 7 a 28 dnech. Přídavek pouze 1 % NS způsobil nárůst pevnosti v tlaku o 31, 16 a 12 % ve 3, 7, resp. 28 dnech. V případě přídavku 1 % křemičitého úletu (21,3 m^2/g , 150 nm) byl zaznamenán nárůst pevnosti v tlaku o 17, 14 a 11 % ve 3, 7 a 28 dnech. U 28denních pevností není rozdíl mezi mikrosilikou a nanosilikou nikterak markantní (pouze 1 %), po 91 dnech zrání byl tento rozdíl 2 %.

Hou et al. [49] zkoumali vliv nanosiliky (koloidní suspenze) na směsi s popílkem a došli k závěru, že přídavek nanosiliky výrazně zvyšuje krátkodobé pevnosti, ovšem na pevnosti dlouhodobé má opačný efekt. Důvodem může být snížený obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a také hutná vrstva C-S-H fází obklopujících zrna popílku, bránící mu v hydrataci. NS je mnohonásobně reaktivnější než popílek, u kterého pucolánová reakce začíná až v pozdější době, kdy NS již „spotřebovala“ značné množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Při testech byla použita koloidní suspenze nanosiliky (10 nm) místo práškové podoby z důvodu lepší možnosti dispergace.

Stejní autoři [49] odhadují, že přídavek 5 g nanosiliky může spotřebovat téměř 50 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utvořeného při hydrataci 100 g cementu, předpokládá se, že nanosilika byla úplně hydratována a hydratací cementu se vyprodukovalo 20 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, přičemž vznikla C-S-H fáze s Ca/Si poměrem 1,7. Tato skutečnost je důležitá v případě přídavku dalšího pucolánu například popílku, potřeba $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bude vyšší. Z provedených zkoušek pevnosti v tlaku na cementových směsích s popílkem (přídavek 0, 40, a 60 % popílku) lze učinit závěr, že čím vyšší je dávka nanosiliky, tím vyšší je nárůst krátkodobých pevností. Opakem jsou dlouhodobé pevnosti (28 a více dní), kdy efekt přídavku NS prakticky vymizí, popř. působí i negativně = pokles pevností proti referenčním vzorkům.

HOU et al. [49] pozorovali mikrostrukturu cementových past s a bez přídavku NS pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Došli k závěru, že rychlá pucolánová reakce NS a zároveň zvýšená hydratace cementu způsobená jejím přídavkem akceleruje tvorbu C-S-H fází (raná období hydratace), které jsou pravděpodobně příčinou tvorby obalové vrstvy na zrnech popílku (do určité míry lze předpokládat i u zrn cementu). Tato obalová vrstva má funkci nepropustné bariéry zabráňující transportu iontů a vody k částicím popílku, a tím snižuje míru jejich hydratace v pozdějších dobách zrání.

Podobný mechanismus snižující naopak hydrataci cementu v pozdějších dobách zrání, můžeme sledovat např. u proteplených betonů, kde počáteční pevnosti jsou navýšeny, naopak ty dlouhodobé sníženy v porovnání s neprotepleným referenčním betonem. Příčinou je urychlená tvorba C-S-H gelu, který nemá dostačující čas „difundovat“ do okolí, a proto postupně utváří hutnou nepropustnou vrstvu v okolí zrn cementu bránící přístupu vody, což se projeví sníženou hydratací cementu v pozdějších obdobích zrání betonu [49]. Je tedy zapotřebí dávkovat menší množství NS, jako obecně efektivní se uvádí dávky do 3 % z hmotnosti pojivé složky. Větší dávky fungují spíše jako ultra jemné plnivo („nano-filler“) vyplňující cementovou matici. U směsí s více pucolány (vysoké dávky popílku apod.) je potřeba množství příměsi NS ještě více snížit, viz již uvedené důvody [50]. K předejití snížení hydratace cementu by bylo zjevně výhodné použít jemněji mletý cement [49].

Kong et al. [51] testovali vliv záměrně utvořených aglomerátů (shluků) nanosiliky na mikrostrukturu a vlastnosti zatvrdlých materiálů na bázi cementu. Došli k závěru, že produkty pucolánové reakce aglomerátů nefungují jako „pojivo“, neboť gely vzniklé hydratací cementu nepronikají do struktury pucolánových gelů a dochází ke vzniku tranzitní zóny.

5.9 Odpadní sklo

Recyklace skleněného odpadu je celosvětový problém, např. v USA se vyprodukuje 9,2 mil. tun skleněného odpadu ročně (1994), z toho je 81 % kontejnerové sklo. Použití odpadního skla (kontejnerového) ve výrobě skla nového skýtá snížení nákladů na suroviny, energie a opotřebení strojního zařízení. Ne všechno sklo lze ovšem recyklovat – různá barevnost, nečistoty atd., sortiment barevného skla již přerostl sortiment třídících nádob. Základní kategorie skla jsou následující: sklo křemenné, vodní, sodnovápenaté, borokřemičité, olovené (křišťálové), hlinitokřemičité. Sodnovápenaté sklo tvoří prakticky 80 % veškerého odpadu (63 % sklo bílé barvy). Z tohoto typu skla se vyrábí, např. láhve, sklenice, tabulové sklo atd. [52]. Chemické složení vybraných skel je uvedeno v tabulce 16.

Drcené sklo lze použít jako kamenivo, filler, anebo jako náhradu cementu. Amorfnní struktura skla je předpokladem pucolánových vlastností. Hraniční hodnotou velikosti částic je 75 μm , pod tuto hranici má sklo již dostatečnou pucolánovou aktivitu. V případě použití drceného skla jako kameniva je potřeba brát v potaz možný vznik alkalicko-křemičité reakce (dále „AKR“) mezi použitým sklem (zdrojem reaktivního SiO_2) a alkáliemi. Uvádí se, že k AKR může dojít již při Na_2O ekv. $(\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}) > 0,6 \%$ a projevit se může během 5–40 let [52].

Mnohé studie uvádějí, že nedojde k AKR mezi alkáliemi a částicemi skla, pokud tyto částice budou $< 300 \mu\text{m}$ (někteří autoři uvádí i 1 mm). Při použití skla jako hrubého kameniva by tedy k AKR již dojít mohlo [52] [53] [54]. Existuje mnoho způsobů jak omezit expanzi způsobenou AKR, uvádí se, např. aplikace provzdušňovacích přísad, použití lehkého kameniva, popř. využití příměsí jako je mikrosilika, velice efektivní je i metakaolin [52].

Tab. 16: Chemické složení vybraných druhů skla [52]

Druh skla a jeho výskyt	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ba ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	PbO
sodnovápenaté								
kontejnerové	66–75	0,7–7	–	0,1–5	12–16	0,1–3	6–12	–
plavené	73–74	–	–	3,6–3,8	13,5–15	0,2	8,7–8,9	–
tabulové	71–73	0,5–1,5	–	1,5–3,5	12–15	–	8–10	–
žárovkové	73	1	–	4	17	–	5	–
borokřemičité								
chem. aparatury	81	2	13	–	4	–	–	–
olověné (křišťálové)								
TV obrazovky	54	2	–	2	7	9	–	23

Shi et al. [52] studovali případný vliv alkálií uvolněných z drceného skla na AKR, která by potencionálně mohla vzniknout v případě obsahu alkalicky reaktivního kameniva. Testy byly provedeny dle standardu ASTM C 1260. K přípravě vzorků byly použity malty připravené z alkalicko-reaktivního kameniva a cementu s částečnou náhradou v podobě skleněného prášku. Zjištění byla následující: čím vyšší je množství skleněné příměsi, tím nižší byla výsledná expanze. Vysvětlením je pravděpodobně skutečnost, že vysoce reaktivní SiO₂ obsažený ve skleněném prášku reaguje s Ca(OH)₂, a tím dochází k tvorbě C-S-H fází s nízkým poměrem C/S a současnému zadržení alkálií ve struktuře C-S-H.

Stejní autoři [52] testovali skleněný odpad vznikající při výrobě skleněných korálků. Testy prováděli mimo jiné na skleněném prášku, který byl zachytáván při broušení a nesl označení GP-6000. Tento skleněný prášek dosahoval měrného povrchu 582 m²/kg, což bylo předpokladem dobré pucolánové aktivity. Dle amerického standardu ASTM C 618 byly stanoveny tzv. pevnostní indexy aktivity, které porovnávají pevnost vzorku, u kterého byla provedena náhrada 20 % cementu zmíněným skleněným práškem se vzorkem referenčním. Výsledný index aktivity byl po 7 a 28 dnech zrání 80, resp. 110 %.

Dalšími kdo testovali náhradu cementu drceným sklem o velikosti částic < 38 μm, byli Shao et al. [55]. Stanovovali pevnostní indexy aktivity („strength activity index“). Při 30 % náhradě cementu byly pevnostní indexy aktivity 91, 84, 96 a 108 % ve 3, 7, 28 a 90 dnech zrání. Minimální hodnota dle ASTM C 618 je 75 % (pro 20% náhradu). Zde je vidět, že po třech dnech zrání byl pevnostní index aktivity 91 %, může to být z důvodu vysokého obsahu Na₂O, jenž může pozitivně působit (např. zvýšení pH) při tvorbě C-S-H fází v raných obdobích hydratace. V této studii byla dále testována expanze způsobená AKR, kdy došlo ke zjištění, že při 30% přídavku skleněného prášku došlo ke snížení expanze na polovinu při srovnání s referenčním vzorkem (100 % p-cementu).

Chen et al. [53] studovali použití tzv. „e-glass“ (hlinito-borosilikátové sklo), ze kterého jsou vyráběna skleněná vlákna. Z těchto vláken za použití epoxidové pryskyřice jsou následně vyráběny desky integrovaných obvodů, odtud název „e-glass“. Toto sklo obsahuje cca 54 %

SiO_2 , 15 % Al_2O_3 a $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0,8$ hm. %. Při 40% náhradě p-cementu příměsí e-glass (pomleto, 40 % částic = 150 μm), které vzniká jako odpad, např. při výrobě základových desek počítačů, byly dosaženy pevnosti ve 28, 91 a 365 dnech zrání o 17, 27, resp. 43 % vyšší než u referenčních vzorků (100 % p-cement).

Velkým problémem je zpracování odpadního skla na vhodnou velikost částic. K drcení se mohou používat, např. odrazové, čelistové, popř. kuželové drtiče. Sklo je ovšem velice abrazivní, což způsobuje velké opotřebení strojního zařízení. Cassar a Camilleri [54] uvádějí možný způsob drcení skla za pomoci tzv. imploze, která spočívá ve vytvoření harmonických rezonancí, které způsobí zhroucení skla, výhodou je, že např. „etikety“ zůstávají v celku, lze je tedy separovat.

6 Metody stanovení pucolánové aktivity

Testování pucolánových surovin, resp. materiálů je komplikované hned z několika důvodů. Jedná se především o různorodost zdrojů, a také skutečnost, že sami o sobě nemají pojivě vlastnosti. Proto existuje celá řada metod určení pucolánové aktivity. Testy se provádějí buď na vlastní surovině, anebo v součinnosti suroviny a pojiva (vápno, cement).

Pucolánovou aktivitu můžeme stanovit sledováním mineralogie, fyzikálních a chemických vlastností. Dále ji lze určit ze spotřeby $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pomocí termogravimetrie, popř. srovnáním s nasyceným roztokem hydroxidu vápenatého [56]. Za účelem klasifikace rozdělme metody stanovování pucolánové aktivity na **přímé** a **nepřímé**, kde přímé metody sledují přítomnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a následné snížení jeho množství v průběhu pucolánové reakce za použití analytických metod. Jmenujme, např. termogravimetrickou analýzu, rentgenovou difrakční analýzu a odměrnou analýzu (titrace). Naproti tomu nepřímé metody jsou založeny na měření především fyzikálních vlastností testovaných vzorků, které jsou ukazatelem míry pucolánové aktivity. Do těchto metod patří, např. stanovení pevnostních charakteristik, test elektrické vodivosti, sledování vývinu tepla během pucolánové reakce. [57].

6.1 Přímé metody stanovení pucolanity

6.1.1 Frattini test

Při této metodě se titrací stanoví koncentrace iontů Ca^{2+} a OH^- . Frattini test z roku 1954 je přímá metoda stanovení pucolanity. Při tomto testu se umístí do uzavíratelné nádoby a následně účinně promísí přibližně 6 g pucolánu, 14 g cementu a 100 ml destilované vody. Poté se nádoba umístí do sušárny s nastavenou teplotou 40 °C, kde se ponechá 7 dnů. Po uplynutí této doby se obsah zfiltruje přes filtrační papír (2,7 μm) a ochladí na teplotu místnosti. Na základě stanovení obsahu Ca^{2+} a OH^- je možné zjistit, zda je, či není roztok nasycen hydroxidem vápenatým. Vyhodnocení se provádí pomocí diagramu rozpustnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při 40 °C [58].

Z Frattiniho testu vychází i normativní postup pro stanovení pucolanity uvedený v ČSN EN 196-5 [60]. Při zkoušce se srovnává obsah hydroxidu vápenatého, který se vytvoří po určité době ve vodní suspenzi pucolánového cementu, s obsahem Ca(OH)_2 v nasyceném roztoku stejné alkality. Do polyethylenové láhve s vytemperovanou destilovanou vodou (40 °C) se naváží testovaný pucolánový cement (20 g), obsah se promíchá, vloží do sušárny a udržuje se při teplotě 40 °C po dobu 15 dní (postačí 8 dní, je-li výsledek zkoušky vyhovující). Po uplynutí této doby se obsah zfiltruje a stanoví se koncentrace OH^- iontů titrací odměrným roztokem HCl a koncentrace oxidu vápenatého titrací roztokem EDTA. Výsledek zkoušky je považován za vyhovující, když koncentrace Ca(OH)_2 v suspenzi je menší než koncentrace nasyceného roztoku. Vyhodnocení se opět provede pomocí diagramu rozpustnosti Ca(OH)_2 .

6.1.2 Test pucolanity s reakční směsí pucolán – vápenná voda

Jedná se o obdobu Frattini testu, kde je reakční směs p-cement – pucolán – voda nahrazena směsí vápenné vody (nasycený roztok Ca(OH)_2) a pucolánu. Vzorky se připraví navážením 1 g pucolánu, který se umístí do plastové láhve obsahující 75 ml nasyceného roztoku Ca(OH)_2 , resp. vápenné vody připravené rozpuštěním 2 g Ca(OH)_2 v 1 l destilované vody. Láhve jsou následně umístěny do prostředí temperovaného na teplotu 40 °C, kde se ponechají 1, 3, 7 a 28 dní. Jejich obsah je poté zfiltrován a odměrnou analýzou se stanoví $[\text{OH}^-]$ a $[\text{Ca}^{2+}]$ (viz Frattini test). Výsledek zkoušky se uvede jako množství CaO vázaného jedním gramem pucolánu v milimolech CaO, anebo v % CaO (vztaženo na sumu CaO) [57].

6.1.3 Testy založené na reakci pucolánu s vápnem

Tyto testy určují schopnost pucolánu slučovat se s CaO. Základní teorií je, že čím reaktivnější je pucolán, tím více bude vázat vápno během pucolánové reakce. Tato metoda byla navržena Vicatem v roce 1837. Zkoumaný vzorek surového materiálu je dán do styku s nasyceným roztokem Ca(OH)_2 . V různých časových úsecích je roztok odpipetován a titrací se určuje množství CaO. Pakliže se dostaneme do stavu, že roztok již nebude nasycený, jedná se o pozitivní výsledek, kdy bylo jisté množství Ca(OH)_2 spotřebováno při reakci s pucolánem [59].

Moderní metodou využívající výše zmíněné, je upravený Chapelle test definovaný např. ve francouzské normě NF P 18-513, u kterého je výsledek zkoušky vyjádřen jako množství Ca(OH)_2 v mg vázaného na 1 g pucolánu. Metoda spočívá v reakci 2 g oxidu vápenatého a 1 g pucolánu v 250 g vody o teplotě 90 °C po dobu 16 hodin za stálého míchání. Na konci zkoušky se titrací HCl na indikátor fenolftalein stanoví obsah Ca(OH)_2 ve filtrátu. Pro přesnější stanovení je proveden i slepý pokus bez pucolánu [58].

Zmiňme ještě jednu modifikaci Chapelle testu, ve které opět reagují známá množství pucolánu a oxidu vápenatého ve vodném prostředí, tentokrát v autoklávu, a to po dobu 24 hodin. Směs je neustále míchána a udržována při teplotě 93 °C. CaO po kontaktu s vodou přechází na Ca(OH)_2 , který je z části vázán pucolánem a částečně zůstává v roztoku. Po filtraci je obsah hydroxidu vápenatého ve filtrátu navázán na sacharózu a následně stanoven

titrací HCl (indikátor fenolftalein). Rozdíl mezi hmotnostmi Ca(OH)_2 odpovídající navážce CaO a hmotností Ca(OH)_2 obsaženého ve filtrátu je výsledná hmotnost Ca(OH)_2 vázaného pucolánem. Výsledek zkoušky je opět vyjádřen v mg Ca(OH)_2 vázaného na 1 g pucolánu. Stejný postup je aplikován i na slepý pokus bez přídatku pucolánu [61].

6.1.4 Stanovení zbytkového Ca(OH)_2

Ukazatelem pucolánové reakce může být i snížený obsah Ca(OH)_2 v zatvrdlém zkušebním vzorku. Zbytkový hydroxid vápenatý se nejčastěji stanovuje ve výluhu z cementové pasty sacharátovou metodou. Titruje se odměrným roztokem 0,1 M HCl na fenolftalein do odbarvení [61].

6.2 Nepřímé metody stanovení pucolanity

6.2.1 Chemická analýza

Jak již bylo mnohokrát uvedeno, pucolánová aktivita závisí především na obsahu reaktivních (amorfních) složek, zároveň má tendenci se zvyšovat úměrně s nárůstem jejich obsahu. Je tedy zřejmé, že míru pucolanity lze do jisté míry predikovat z poměrného množství zmíněných reaktivních složek v dané surovině. Normativní předpisy (standards ASTM) u pucolánů stanovují požadavky na chemické složení a to především z důvodu kategorizace různorodých pucolánů. Například ASTM C 618 [29] vyčleňuje pro přírodní pucolány skupinu N, u které má být součet $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ minimálně 70 %. Ke stanovení chemického složení lze použít např. rentgenovou fluorescenci.

6.2.2 Stanovení rozpustnosti

Chemickou metodou jak stanovit pucolanitu určité suroviny je stanovení rozpustnosti, prostřednictvím níž lze určit pomocí gravimetrie míru rozpustnosti materiálu v dané látce (prostředí). Existuje mnoho zkušebních postupů, jedno mají však společné a to je určení množství rozpustného SiO_2 jako ukazatele pucolanity. Metoda navržená Feretem v roce 1933 byla založena na teorii, že pucolánová surovina je relativně nerozpustná, avšak produkty reakce pucolán – vápno jsou již mnohem více rozpustné. Metoda doporučuje nejdříve stanovit např. gravimetricky obsah SiO_2 a Al_2O_3 rozpustný v HCl u předem určené navážky surového pucolánu. Dále se připraví vápenná pasta s přídatkem stejného množství pucolánu, po jejím vytvrzení je vysušena a namleta na stejnou jemnost jako původní pucolán. Opět se stanoví obsah rozpustného SiO_2 a Al_2O_3 . Obvyklým výsledkem těchto testů je progresivní nárůst množství rozpustného SiO_2 a Al_2O_3 ve vápno-pucolánové směsi v závislosti na pokročilosti pucolánové reakce [59].

6.2.3 Stanovení obsahu reaktivního oxidu křemičitého

Kreshkov et al. [67] vyvinuli analytickou metodu určenou ke stanovení množství amorfního oxidu křemičitého. Princip stanovení spočívá v reakci amorfního SiO_2 s glycerolem. Vzniklý

roztok se titruje odměrným roztokem hydroxidu barnatého ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) za použití fenolftaleinu (popř. žlut. alizarinová) jako indikátoru. Jedná se o rychlé titrační stanovení.

- **Termochemická analýza (roztoková kalorimetrie)**

Principem metody je měření tepelného efektu doprovázejícího reakce v roztocích mezi stanovovanou složkou a činidlem, kde změřený tepelný efekt je přímo úměrný obsahu stanovované složky. Ke stanovení se používá tzv. entalpiograf [68].

K vývinu tepla dochází při reakci vzorku pucolánu s kyselinou dusičnou (HNO_3), fluorovodíkovou (HF) a s roztokem dusičnanu draselného (KNO_3). Reakcí s HNO_3 se převede v kyselině rozpustný podíl do roztoku, reakcí s HF se vytvoří anionty SiF_6^{2-} a AlF_6^{3-} (v přítomnosti železa i FeF_6^{3-}). Tepelný efekt reakce s dusičnanem draselným odpovídá přítomnému reaktivnímu SiO_2 . Vyhodnocení se provádí na základě kalibračních křivek, vytvořených reakcí čistého amorfního SiO_2 (Aerosil). Díky této metodě lze určit přímo procentuální obsah reaktivních složek v pucolánu [12].

- **Stanovení reaktivního SiO_2 podle ČSN EN 196-2**

Další metoda stanovení reaktivního SiO_2 vychází z ČSN EN 196-2, která je primárně určena pro chemický rozbor cementu, určité postupy lze ovšem s výhodou použít i pro pucolány. Níže uvedený postup byl modifikován dle [69]. Přesný normativní postup stanovení obsahu, tzv. rozpustného SiO_2 , je uveden v čl. 4.5.8 uvedené normy.

Nejdříve se stanoví celkový obsah SiO_2 ve vzorku např. rentgenovou fluorescencí. Dále se stanoví zbytek nerozpustný v HCl a KOH . Do porcelánové misky se naváží 1 g pucolánu, přidá se 25 ml vody a skleněnou tyčinkou se vzorek rozmíchá. Pak se přidá 40 ml koncentrované HCl a opatrně se zahřívá a vzorek se rozmělní skleněnou tyčinkou, dokud není rozklad zcela ukončen. Poté se miska umístí např. do vodní lázně, kde se nechá obsah odpařit, po odpaření se přidá 20 ml koncentrované HCl a zase se nechá odpařit (opakuje se dvakrát). K odpařenému zbytku se přidá 100 ml HCl 1+3, opět zahřejeme a následně zfiltrujeme, přičemž zbytek na filtru minimálně desetkrát promyjeme téměř vroucí destilovanou vodou, dokud nevymizí reakce na chloridy (stanovuje se přídatkem AgNO_3 , pokud nevznikne bílý zákal, resp. sraženina, chloridy nejsou obsaženy) [70][69].

Filtr se přemístí do 250 ml Erlenmayerovi baňky s kuličkovým chladičem a přidá se 100 ml roztoku KOH , následně ponecháme 16 hodin při pokojové teplotě. Po uplynutí této doby se roztok vaří 4 hodiny pod zpětným chladičem. Poté se zfiltruje, promyje destilovanou vodou a následně 100 ml HCl 1+9. Opět promýváme téměř vroucí destilovanou vodou až do vymizení reakce na chloridy. Filtr s filtračním koláčem vyžeháme při teplotě 950°C , do konstantní hmotnosti. Po ochlazení v exsikátoru se stanoví obsah SiO_2 např. pomocí rentgenové fluorescence. Takto stanovené SiO_2 se odečte od celkového množství oxidu křemičitého ve vzorku, a tím získáme obsah reaktivního (amorfního) SiO_2 [70][69].

6.3 Test elektrické vodivosti

Jedná se o rychlou a efektivní metodu určenou pro sledování pucolánové aktivity. Již v roce 1940 Frederick Lea navrhl stanovit pucolanitu sledováním elektrické vodivosti, pomocí níž byl schopen stanovit úbytek vápna při reakci pucolánu a Ca(OH)_2 . Stanovit pucolanitu na základě měření elektrické vodivosti se snažili i McCarter a Tran. V jejich metodě je surový pucolán aktivován dispergováním v roztoku hydroxidu vápenatého, následně jsou sledovány chemické reakce v daných časových úsecích využitím měření vodivosti. Výsledkem je index pucolanity. Vodivost klesá úměrně s poklesem koncentrace iontů v roztoku, jakožto důsledek reakce pucolánu s Ca(OH)_2 . Velký rozdíl mezi počáteční a již stabilizovanou vodivostí detekuje silnou pucolanitu, stejně tak i rychlá stabilizace vodivosti je důsledkem vysoké reaktivity pucolánu. Rychlost změny vodivosti je prostředkem pro kvantifikaci pucolanity. Zmíněný index pucolanity je odvozen z rozdílu mezi počáteční vodivostí a vodivostí naměřenou po dvou minutách od zamíchání pucolánu s vápennou vodou [59].

Padua [58] uvádí, že snížení vodivosti nelze realisticky odrážet stupeň pucolánové aktivity minerálních příměsí. V mnoha případech se může totiž stát, že Ca^{2+} ionty jsou přitahovány k povrchu částic, bez reakce mezi ionty a amorfním SiO_2 .

6.3.1 Testy pro vzorky připravené ze směsi pucolán – vápno

Jedná se o metody, kdy se posuzuje vliv přídatku konkrétního pucolánu na vápennou maltu.

- **Pevnostní charakteristiky**

Předpokladem je, že vzorek s přídatkem pucolánu bude mít větší pevnost v tlaku, resp. v tahu, než vzorek referenční připravený pouze z vápna, samozřejmě čím reaktivnější bude pucolán, tím vyšší pevnosti budou vzorky vykazovat. Dle standardu ASTM C 593 [62] se připraví zkušební tělesa (krychle $a = 50 \text{ mm}$) ze směsi vápenného hydrátu (180 g), pucolánu (360 g), standardizovaného písku (1480 g) a vody pro dosažení potřebné konzistence, která se stanoví za pomoci střešacího stolku (ASTM C 109/C 109M [64]) – rozlití deseti nárazy během 6 s, výsledné rozlití má být 65–75 %, přičemž se stanoví jako nárůst rozlití (průměru) vydělený původním průměrem (podstava kužele) a výsledná hodnota se násobí stem. Naplněné formy se přikryjí mokrou textilií a zabalí do PE sáčku. Takto připravené vzorky jsou umístěny na 7 dnů do prostředí s teplotou 54°C . Po uplynutí této doby se vzorky vyjmou z forem a přemístí do vody o teplotě 23°C , kde jsou ponechány dalších 21 dnů. Výsledná pevnost v tlaku by měla být minimálně 4,1 MPa a to jak po 7, tak dalších 21 dnech uložení v požadovaném prostředí [55].

- **Stanovení počátku, resp. doby tuhnutí**

Jedná se o nepřímou metodu stanovující pucolanitu za použití vápeno-pucolánové pasty. Typickou vlastností přídatku pucolánu do vápenné malty je, že urychlují počátek, resp. dobu tuhnutí. Ke stanovení se použije Vicatův přístroj osazený jehlou. Rychlost s jakou nastane počátek, resp. doba tuhnutí, je mírou pucolanity. Variaci tohoto testu provedl francouzský

chemik Feret, který zkoušel počátek a dobu tuhnutí vápenno-pucolánové pasty tentokrát ovšem ponořenou pod hladinou vody. Tento test vyháží ze skutečnosti, že přídavek pucolánu do vápenné malty ji udělí možnost tuhnout i pod vodou, resp. v prostředí bez přítomnosti CO_2 . Díky této vlastnosti je možno určit, zdali má či nemá daná látka pucolánové vlastnosti. Metoda navržená Feretem zahrnuje výrobu vápeno-pucolánové pasty, která je následně uložena pod hladinu nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vápenná voda), dále se přidá množství oleje, který na hladině vytvoří vrstvu bránící karbonataci. Ke stanovení počátku, resp. doby tuhnutí se použije Vicatův přístroj s jehlou. Aktivní pucolány by měly dosáhnout počátku doby tuhnutí během 50 hodin, přičemž doba tuhnutí by neměla překročit 100 hodin [59].

6.3.2 Testy pro vzorky připravené ze směsi pucolán – cement

Jedná se o metody, kdy se posuzuje vliv náhrady p-cementu pucolánem v předepsaném množství na výsledné mechanické vlastnosti zatvrdlých zkušebních těles.

- **Pevnostní index aktivity** („Strength Activity Index = SAI“)

Pevnostní index aktivity s portlandským cementem je nepřímou metodu stanovení pucolánové aktivity, postup stanovení je definován v ASTM C 311, klasifikace výsledků zkoušky se provádí dle ASTM C 618. Připraví se testovací a referenční záměs, přičemž u testovací záměsi se nahradí 20 hm. % cementu pucolánem. Od každé záměsi se připraví šest zkušebních těles (krychle o hraně 50 mm). Složení referenční záměsi: 500 g p-cementu, 1375 g normalizovaného písku, 242 ml vody. Testovací záměs: 400 g p-cementu, 100 g pucolánu, 1375 g normalizovaného písku a voda pro dodržení stejné zpracovatelnosti jako u referenční záměsi [63].

Naplněné formy jsou umístěny do vlhké místnosti. Po 24 hodinách se odformují a tělesa jsou uložena až do doby zkoušení ve vápenné vodě. Pevnost v tlaku se stanovuje po 7 a 28 dnech, přičemž je umožněno stanovit pevnost v tlaku pouze po 7, resp. 28 dnech, v tomto případě se připraví pouze tři zkušební tělesa od každé záměsi. Výsledný pevnostní index aktivity se stanoví následovně: $\text{SAI} = A/B \times 100$, kde: A = průměrná pevnost v tlaku zkušebních těles s obsahem pucolánu v MPa, B = průměrná pevnost v tlaku referenčních zkušebních těles (bez přídavku pucolánu) v MPa [63]. ASTM C 618 [29] doporučuje minimální pevnostní index aktivity 75 %.

V případě popílků je možné stanovit tzv. index účinnosti („activity index“) podle ČSN 72 2072-1 [65], která definuje stanovení podílu pevností v tlaku cementopopílkové směsi a cementu. Zkušební tělesa jsou kvádry $40 \times 40 \times 160$ mm. Cementopopílková směs se připravuje smísením 75 % cementu a 25 % popílků. Poměr vody a cementu by měl odpovídat vodnímu součiniteli 0,5. Pro přípravu zkušebních těles se použije normalizovaný písek CEN (viz ČSN EN 196-1). Příprava zkušebních těles a stanovení pevnosti v tlaku směsí se provádí a vyhodnocuje podle ČSN EN 196-1. Poměr pevností se vyjádří v procentech. ČSN 72 2071 [66] dále stanovuje minimální index účinnosti po 28, resp. 90 dnech na 75,

resp. 85 %. V případě stanovení indexu účinnosti (pro popílek) se lze opřít i o ČSN EN 450-1, kde postup stanovení indexu účinnosti je popsán naprosto analogicky, jako u předchozích dvou citovaných norem.

6.4 Reciprocita metod stanovujících pucolánovou aktivitu

Uvedené metody stanovení pucolánové aktivity se vzájemně odlišují komplexností, způsobem hodnocení, časovou náročností a v neposlední řadě i cenou jejich provedení. Některé již samy o sobě stanovují, zda a do jaké míry je daná surovina pucoláně aktivní, jiné pouze charakterizují určitou vlastnost mající vliv na míru pucolánové aktivity. Donatello et al. [57] porovnávali různé zkušební metody pro stanovení pucolánové aktivity, konkrétně pevnostní index aktivity, Frattini test (postup podle ČSN EN 196-5) a dobu Frattini testu, kde cement v reakční směsi byl nahrazen vápennou vodou. Uvedenými metodami byla stanovena pucolánová aktivita u několika druhů pucolánů s cílem najít korelaci výsledných hodnot. Jistá funkční závislost byla nalezena pouze při porovnání Frattini testu a indexu aktivity. Výsledky pocházející z testu s nasyceným roztokem Ca(OH)₂ (vápenná voda) naprosto nekorespondovaly. Dle autorů uvedené práce se tak stalo v důsledku rozdílného hmotnostního poměru Ca(OH)₂/pucolán, který byl u Frattini testu a indexu aktivity prakticky 1 : 1, kdežto u třetí jmenované metody pouze 0,15 : 1.

Je patrné, že každá metoda má svou specifickou vypovídající hodnotu, která je dána množstvím reaktantů (pucolán, Ca(OH)₂, voda, ...) a dalšími faktory ovlivňujícími reakční kinetiku pucolánové reakce (teplota, ...). Nastíněné problematice se budeme dále věnovat v experimentální části v rámci vyhodnocení vlastních provedených zkoušek.

7 Vliv reaktivního SiO₂ na vlastnosti cementového tmelu

Na závěr teoretické části stručně sumarizujeme vliv reaktivního SiO₂ na vlastnosti cementového tmelu v betonech, resp. cementových kompozitech. Zcela zásadním parametrem kvality pucolánu je jeho chemické složení a granulometrie, přičemž tyto dva parametry mají zásadní vliv na cementový tmel, resp. na vlastnosti čerstvých a zatvrdlých cementových kompozitů. Níže uvedená hlediska platí pro většinu aktivních minerálních příměsí, ať už s majoritním zastoupením reaktivního SiO₂, tak s obsahem dalších reaktivních složek (hlinitokřemičitany, ...). Vybrané vlastnosti lze přisoudit i některým inertním minerálním příměsím.

7.1 Vliv na vlastnosti čerstvých betonů

7.1.1 Množství záměsové vody

Směsi pro výrobu betonu obsahující popílek obecně vyžadují méně (1 až 10 %) záměsové vody než směsi bez popílku. Významným ovlivňujícím faktorem je obsah „skelné fáze“, která díky své povaze neabsorbuje vodu. Podobně tomu je u granulované strusky. Samozřejmě záleží na typu popílku, resp. strusky, jejich měrném povrchu a dávce. Naopak směsi

obsahující mikrosiliku, nanosiliku, diatomit apod., zvyšují potřebu záměsové vody, a to přímo úměrně s jejich procentním zastoupením ve směsi. Použití superplastifikační přísady je tedy nutnou samozřejmostí.

7.1.2 Zpracovatelnost, čerpatelnost směsi pro výrobu betonu

Zpracovatelnost a čerpatelnost betonové směsi je pozitivně ovlivněna snižováním tření mezi částicemi kameniva. Tohoto stavu je vesměs dosaženo zvýšením množství cementového tmele (obsahu jemných částic), jenž zároveň ovlivňuje soudržnost směsi, tj. zabraňuje případné segregaci či krvácení směsi („bleeding“). Těchto vlastností lze s výhodou využít u samozhutnitelného betonu. Částečné nahrazení cementu odpovídající hmotností pucolánu vede k nárůstu obsahu jemných částic, resp. cementového tmele. Důvodem je především výrazně nižší objemová pucolánových surovin ve srovnání s p-cementem.

7.2 Hydratační teplo

Při náhradě 15 – 25 % p-cementu pucolánem je možné omezit vývoj hydratačního tepla až o 40 %. Této vlastnosti lze s výhodou použít při betonování masivních konstrukcí, popř. betonování za vysokých venkovních teplot. Dále lze počítat s prodloužením počátku a doby tuhnutí [71].

7.3 Vliv na vlastnosti zatvrdlých betonů

7.3.1 Zvýšení pevnosti

Zde opět výrazně záleží na druhu použité pucolánové příměsi (měrný povrch, obsah reaktivních složek), a dále na způsobu ošetřování, vodním součiniteli a mnoha dalších faktorech. Obecně vzato, rané pevnosti betonů s příměsí pucolánu jsou vesměs nižší než u referenčních zkušebních těles, naopak dlouhodobé pevnosti mohou být až o 50 % vyšší. Nicméně, u příměsí typu mikrosilika a nanosilika lze očekávat, že i jednodenní pevnosti budou srovnatelné s referenčními, v rozmezí 3 až 28 dní zrání lze očekávat rapidní nárůst pevností, které ty referenční budou jednoznačně převyšovat. S efektivitou lze tyto dvě zmíněné příměsi použít při výrobě vysokohodnotných betonů, u kterých správnou volbou mnoha faktorů (druh kameniva a cementu, křivka zrnitost, vodní součinitel, ...) lze dosahovat pevností v tlaku nad 180 MPa.

7.3.2 Modul pružnosti, dotvarování, smršťování betonu

Pucolánová příměs uvedené vlastnosti ovlivňuje pouze zanedbatelně. Modul pružnosti závisí především na použitém kamenivu, zároveň lze očekávat jejich nižší hodnoty (po 28 dnech zrání) z důvodu pomalých náběhu pevností (viz rychlost pucolánová reakce).

7.3.3 Vliv příměsí na trvanlivost

Vznik trhlin a rozpínání betonu jsou důsledkem působení síranů, alkalicko-křemičité reakce, působení mrazu, chemických rozmrazovacích látek, koroze výztuže apod. Jedná se o základní příčiny snížení trvanlivosti betonů. Většina degradačních procesů betonu nemůže probíhat bez přítomnosti vody, proto se v popředí zájmu dostává vodotěsnost betonu, jako vlastnost ovlivňující výslednou trvanlivost, resp. míru degradace betonu.

Pucolány snižují propustnost betonu, vznik dalších C-S-H fází = snížení mikroporozity, zpevnění tranzitní zóny kamenivo – cementový tmel = zabránění vzniku mikrotrhlin. Nejvíce efektivními jsou mikrosilika, nanosilika, popř. metakaolin. Vzhledem k reakční kinetice pucolánové reakce, je potřeba dbát na to, aby výsledný beton přišel do styku s agresivním prostředím až tehdy, kdy pucolánová reakce již dospěla do patřičného stádia, které ovšem nelze jednoznačně časově definovat vzhledem k různorodosti pucolánových surovin.

7.3.4 Expanze vlivem alkalicko-křemičité reakce (AKR)

Pucolánové příměsi (s vysokým obsahem reaktivního SiO₂) mohou bránit vzniku, popř. průběhu AKR tím, že sníží alkalitu roztoku v pórech cementové matrice a samy vážou vápník do C-S-H fází. Významnou roli hraje opět propustnost betonu, neboť bez přístupu vody nedojde ke vzniku alkalicko-křemičitého gelu. Nízká propustnost betonu omezuje případný vnější přísun alkálií. Hutná cementová matrice dále patrně omezuje pohyblivost iontů, a tím ovlivňuje reakční kinetiku AKR.

7.3.5 Koroze výztuže

Díky alkalickému prostředí v betonu se na betonářské výztuži vytváří pasivační vrstvička (oxid železa), která přirozeně chrání výztuž proti korozi. K elektrochemickým reakcím vedoucím ke korozi výztuže dojde tehdy, je-li výztuž depasivována. Tato situace může vzniknout, např. v přítomnosti chloridů nebo v případě snížení pH betonu pod jistou mez, a to například v důsledku karbonatace. Pakliže dojde ke korozi výztuže, její průběh bude záviset na přísunu kyslíku, vlhkosti a rezistivitě (měrném odporu) betonu [72].

Významnou roli zde hraje opět nízká propustnost betonů s pucolánovou příměsí, která výrazně omezuje míru karbonatace, pronikání chloridů, přísun kyslíku a vlhkosti k betonářské výztuži. Při přidávku 20 % mikrosiliky u vysokopevnostního betonu (cement 400 kg/m³, W = 0,38) byl zjištěn nárůst rezistivity betonu z 9 na 127 kΩ/cm. Tato skutečnost může také do jisté míry ovlivnit vznik koroze výztuže. Na závěr zopakujeme, že značná dávka vysoce aktivního pucolánu (mikrosilika, nanosilika, ...) může vést ke snížení alkality betonu (významné snížení obsahu Ca(OH)₂), a tím zapříčinit depasivaci výztuže [72].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části bylo provedeno stanovení pucolánové aktivity na vybraných materiálech s dominantním obsahem amorfního SiO_2 . Pucolanita byla testována nepřímo pomocí pevnostních indexů aktivity, a také přímou metodou podle ČSN EN 196-5. Z důvodu porovnání výsledných hodnot budou uvedeny i výsledky modifikovaného Chapelle testu, který byl realizován v rámci řešení grantového projektu 14-04522S Výzkum procesů při vytváření pevné struktury v soustavě oxid křemičitý – portlandský cement ve vztahu k vlastnostem pojiva na Ústavu chemie Fakulty stavební VUT v Brně.

1 Použité suroviny

1.1 Cement

Při stanovení pucolanity podle ČSN EN 196-5 byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R z produkce Českomoravský cement, a.s. – výrobní závod Mokrý. Ke zkouškám pevnostních indexů aktivity byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R z produkce Cement Hranice, a.s.

1.2 Diatomity

Byly testovány dva italské diatomity. Diatomit s označením Enorandall 7 má mnohem příznivější granulometrii, kdy procentní zastoupení částic pod $10\text{ }\mu\text{m}$ je 48 – 78 %. Enoradall 3 obsahuje pouze 9 – 13 % částic pod $10\text{ }\mu\text{m}$ (odvozeno z technického listu).

1.2.1 Enorandall 3

Jedná se o kalcinovanou bílou křemelinu primárně určenou pro filtraci (např. ve vinařství). Testovaná křemelina je produktem italské společnosti Dal Cin Gildo, prodává se pod obchodním označením „ENORANDALL™ 3/extra“. Chemické složení je uvedeno v tabulce 17. Byla stanovena distribuce velikosti částic laserovou difrakcí (přístroj Malvern Mastersizer 2000). Výsledky jsou následující – $d(0,1)$: $10\text{ }\mu\text{m}$, medián: $34\text{ }\mu\text{m}$, $d(0,9)$: $93\text{ }\mu\text{m}$,

Tab. 17: Chemické složení diatomitu Enorandall 3

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	ZŽ*
90–92	0,5–1,0	0,1–0,5	2,8–5,3	0,2–0,4	0,1–0,5	0,1–0,2	0,2

*ZŽ – ztráta žíháním. Hodnoty převzaty z technického listu výrobku.

1.2.2 Enorandall 7

Toto označení nese italská kalcinovaná „narůžovělá“ křemelina primárně určená pro „superfiltraci“ (vinařství). Testovaná křemelina je opět produktem italské společnosti Dal Cin Gildo, prodává se pod obchodním označením „ENORANDALL™ 7/extra“, chemické

složení je uvedeno v tabulce 18. Hodnoty z laserového granulometru – d(0,1): 6 µm, medián: 21 µm, d(0,9): 66 µm.

Tab. 18: Chemické složení diatomitu Enorandall 7

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ*
89–91	1,5–3,0	0,1–0,6	0,8–1,4	0,2–0,4	0,1–0,7	0,1–0,2	0,5

*ZŽ – ztráta žíháním. Hodnoty převzaty z technického listu výrobku.

1.3 Křemičitý úlet

Použitý křemičitý úlet je vedlejším produktem z výroby ferosilicia, produkce Oravské ferozliatinarske závody, a. s., výrobní závod Istebné, Slovenská republika. Byl testován pouze v rámci Chapelle testu a testu pucolanity (ČSN EN 196-5). Chemické složení z rentgenové fluorescenční analýzy (RFA) křemičitého úletu bylo zavádějící (obsah SiO₂ nad 100 %), proto zde není uvedeno. Parametry granulometrie – d(0,1): 7 µm, medián: 27 µm, d(0,9): 88 µm.

1.4 Nanosilika

Jako zdroj „nanočástic“ amorfního oxidu křemičitého byl použit hydrofilní Aerosil 200 s měrným povrchem 200 m²/g. Jedná se o pyrogenní oxid křemičitý, který v současné době vyrábí společnost Evonik-Degussa GmbH. Informace z technického listu výrobku: specifický povrch 200 m²/g (BET), průměrná velikost částic 12 nm, obsah SiO₂ > 99,8 %, ztráta žíháním ≤ 1 %, pH 4% disperze (40 g/l) 3,7–4,7. Sypná hmotnost cca 50 kg/m³ (v setřeseném stavu).

1.5 Popel ze slámy

Jedná se o popel z výtopny na biomasu (převážně řepková sláma), která zásobuje teplem obec Dešná (Jindřichův Hradec). Ze surového popelu bylo nejdříve nutné odstranit zbytky nespálené slámy a různě spečené kusy. Úprava byla provedena prosetím přes síto o velikosti ok 0,5 mm, výsledný propad byl následně proset přes síto 0,125 mm. V tabulce 19 je uvedeno chemické složení popelu (RFA) ze slámy s upravenou granulometrií (zrna ≤ 125 µm). Parametry z laserového granulometru – d(0,1): 16 µm, medián: 65 µm, d(0,9): 145 µm.

Tab. 19: Chemické složení popelu ze slámy, hodnoty z RFA

SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
58,80	1,70	0,81	7,25	1,32	2,53	0,11	10,20	1,15	0,19

1.6 Sodnovápenaté sklo

Bylo použito obalové sodnovápenaté sklo, ze kterého byly nejdříve odstraněny etikety, poté bylo sklo podrceno a následně namleto ve vibračním mlýnu po dobu jedné minuty. Namleté

sklo bylo následně proseto přes síto o velikosti 0,5 mm. Kromě RFA analýzy (viz tabulka 20) uvedme i parametry stanovené laserovým granulometrem – d(0,1): 7 μm , medián: 64 μm , d(0,9): 334 μm .

Tab. 20: Chemické složení pomletého sodnovápenatého skla, hodnoty z RFA

SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
64,62	5,81	0,47	1,77	0,11	4,06	13,22	0,41	0,06	0,19

1.7 Expandovaný perlit

Použit byl expandovaný perlit EP 150 (dále experlit) od výrobce Perlit s.r.o. (Šenov u Nového Jičína). V případě pevnostních indexů aktivity nebyl experlit před dávkováním nikterak upravován. Při testech pucolanity podle ČSN EN 196-5 bylo nutné experlit pomlet („plaval na hladině“). Mletí proběhlo v achátové misce přístrojem Retsch RM 200 (hmoždířový mlýn) po dobu jedné minuty.

Tab. 21: Chemické složení experlitu, hodnoty z RFA

SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
81,62	0,71	1,15	12,18	0,01	0,13	2,36	4,62	0,07	0,20

2 Použité zkušební metody

2.1 Stanovení konzistence podle ČSN EN 1015-3

Tento postup byl použit ke stanovení konzistence malt připravených v rámci testování pucolánové aktivity metodou pevnostních indexů aktivity. Bylo postupováno podle harmonizované normy ČSN EN 1015-3 primárně určené ke zkoušení konzistence malt pro zdivo. Deska a vnitřní povrch včetně okraje kovového kužele se očistí vlhkou tkaninou. Kovový kužel je umístěn do středu desky střešacího stolku a naplní se maltou ve dvou vrstvách. Každá vrstva se zhutní 10 lehkými údery dusadla. Přebytková malta se setře. Asi po 15 s se kužel lehce zvedne kolmo vzhůru a malta se na desce stolku rozlije 15 nárazy s konstantní frekvencí jeden zdvih za sekundu. Průměr koláče malty se změří ve dvou na sebe kolmých směrech. Zkouška se provádí na dvou zkušebních vzorcích. Výsledkem je průměrná hodnota rozlití v mm zaokrouhlená na 5 mm.

2.2 Pevnostní index aktivity („Strength Activity Index = SAI“)

V zadání této bakalářské práce bylo stanovit v rámci experimentu pucolánovou aktivitu mj. s využitím tzv. pevnostního indexu aktivity podle ASTM C 311. Tento americký standard předepisuje použít zkušební tělesa ve tvaru krychle o hraně 50 mm. Vzhledem k nedostupnosti odpovídajících forem pro přípravu uvedených zkušebních těles byla zvolena alternativa v podobě identifikování dvou normativních předpisů, jmenovitě ČSN 72 2072-1 a ČSN EN 450-1. Obě uvedené normy popisují tzv. indexy účinnosti („activity

index“), protentokrát jsou zkušební tělesa připravována podle ČSN EN 196-1, tj. kvádry $40 \times 40 \times 160$ mm. Ačkoliv se jedná o normy určené pro popílek do betonu, lze postupy v nich uvedené s výhodou použít i pro ostatní „pucolány“, zároveň obdržíme i hodnoty pevností v tahu ohybem.

Dále v textu bude odkazováno již pouze na harmonizovanou českou technickou normu ČSN EN 450-1. Testovací metoda bude nazývána „pevnostní index aktivity“ („Strength Activity Index = SAI“), namísto normou zavedeného označení – „index účinnosti“.

2.2.1 Postup podle ČSN EN 450-1

Pevnostní indexy aktivity byly stanoveny pro následující pucolány: Aerosil, popel ze slámy, Enorandall 7, Enorandall 3, experlit a mleté sodnovápenaté sklo. Při této metodě se stanoví poměr (v procentech) pevnosti v tlaku zkušebních těles z malty připravené ze 75 hm. % cementu (CEM I 42,5 R nebo vyšší, vyhovující ČSN EN 197-1) a 25 hm. % popílků, resp. námi zkoušených pucolánů, k pevnosti v tlaku normalizovaných těles z malty připravené pouze se 100 % referenčního cementu, zkoušených ve stejném stáří. Příprava zkušebních těles a stanovení pevnosti v tlaku se provádí podle ČSN EN 196-1. Na tuto metodu bude v textu dále odkazováno označením – pevnostní index aktivity v tlaku – zkráceně „SAI v tlaku“. Od každého pucolánu je připravena jedna trojforma, pevnosti se zkouší po 28 dnech a pevnostní index aktivity by měl být ≥ 75 %. Norma předepisuje zkoušení i po 90 dnech, z časových důvodů však nebylo možné zde tyto výsledky prezentovat.

Vzhledem k charakteristice zkušebních těles (kvádry $40 \times 40 \times 160$ mm) byly vyšetřovány i pevnosti v tahu za ohybu podle ČSN EN 196-1. S výhodou byl následně inovován pevnostní index aktivity pro pevnost v tahu za ohybu, jako další parametr hodnotící částečnou náhradu cementu pucolánem. Zavedme tedy dále označení pevnostní index aktivity v tahu za ohybu – zkráceně „SAI v tahu za ohybu“. Přičemž SAI v tahu za ohybu se stanoví jako poměr (v procentech) pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z malty připravené ze 75 hm. % cementu a 25 hm. % zkoušeného pucolánu, k pevnosti v tahu za ohybu normalizovaných těles z malty připravené pouze se 100 % referenčního cementu.

- **Odlišnost uskutečněných metod od normativních postupů**

Vzhledem k různorodosti měrných a objemových hmotností, resp. měrných povrchů testovaných pucolánu, nebylo možné dodržet vodní součinitel 0,5, který je požadován v ČSN EN 450-1, resp. ČSN EN 196-1. Při tomto vodním součiniteli např. u testovaných diatomitů by nebylo možné směs zpracovat. Podle ČSN EN 72 2072-1 v případě, že zkušební směs je nezpracovatelná, je možné vodní součinitel zvýšit a odlišnou hodnotu následně zaznamenat do protokolu zkoušky. Americký standard ASTM C 311 požaduje v případě testovací záměsi dodržení stejné zpracovatelnosti jako u referenční záměsi, tj. variabilní vodní součinitel.

Hodnota vodního součinitele je jedním z hlavních parametrů určujících výslednou pevnost zatvrdlých cementových kompozitů. S ohledem na tuto skutečnost bylo rozhodnuto, že všechny záměsi budou připraveny s konstantní dávkou vody, která bude nastavena na

záměsí s nejvyšším požadavkem záměsové vody (Enorandall 7) tak, aby byla zaručena zpracovatelnost této směsi. Jen v tomto případě je možné obdržet relevantní výsledky, kdy jsou pevnostní charakteristiky ovlivněny především povahou pucolánu (aktivita, měrný povrch) a ne množstvím záměsové vody (množství kapilár v zatvrdlém zkušebním tělese, ...). Skladba použitých záměsí je uvedena v tabulce 22. Aerosil a experlit nebyly podrobeny tomuto testování. Důvodem jsou především nízké sypné hmotnosti těchto materiálů. Aerosil: měrný povrch 200 m²/g, sypná hmotnost v setřeseném stavu 40 kg/m³. Experlit: velikost částic cca 1 mm, sypná hmotnost do 150 kg/m³. Při dávce 112,5 g (náhrada 25 % cementu) a parametrech uvedených pucolánů je nemožné připravit malty požadovaných vlastností, tak aby byla zachována souvztažnost s ostatními zkoušenými maltami.

Příprava zkušebních malt byla prováděna ručním mícháním, bez použití míchaček k tomu určených v ČSN EN 196-1. Směs je nejdříve homogenizována v suchém stavu a až poté je přidána záměsová voda. Připravená malta se podrobí zkoušce konzistence podle ČSN EN 1015-3 a následně je plněna do forem (jedna trojforma pro každý pucolán) ve dvou vrstvách. Každá z vrstev se hutní na vibračním stolku do doby, než na povrch vystoupí cementový tmel. Naplněné formy jsou ponechány v laboratoři přikryté PE fólií, druhý den se zkušební tělesa vyjmou z forem a umístí do vodního uložení až do doby zkoušení (28 dnů).

Tab. 22: Složení použitých záměsí při stanovení SAI v tlaku a SAI v tahu za ohybu

Záměs	Označení	CEM [g] *	Pucolán [g]	CEN [g] *	Voda [g]	W [-] *
referenční	REF	450	–	1 350	311	0,691
popel ze slámy	POPS	337,5	112,5	1 350	311	0,691
diatomit Enorandall 3	ER-3	337,5	112,5	1 350	311	0,691
diatomit Enorandall 7	ER-7	337,5	112,5	1 350	311	0,691
sodnovápenaté sklo	SKLO	337,5	112,5	1 350	311	0,691

* W – vodní součinitel, CEM – p-cement CEM I 42,5 R, CEN – normalizovaný písek (ČSN EN 196-1).

2.2.2 Pevnostní index aktivity s objemovým dávkováním pucolánu

Jedná se o inovovaný pevnostní index aktivity, kdy je 25% náhrada cementu pucolánem uskutečněna objemově, přičemž objemová dávka vody je vždy konstantní. Tato metoda byla zvolena vzhledem k různorodosti testovaných pucolánů. Pevnostní indexy aktivity (ASTM C 311, ČSN EN 450-1, ČSN EN 72 2072-1 apod.) jsou ve své současné podobě matoucí vzhledem ke dvěma důležitým vlastnostem pucolánů, jmenovitě měrné hmotnosti a schopnosti redukovat/zvyšovat potřebu záměsové vody (pórovitost částic, měrný povrch, ...). Oba uvedené parametry mají zásadní vliv na zpracovatelnost čerstvých malt, resp. pevnostní charakteristiky zatvrdlých zkušebních těles. Pakliže vzhledem k platným normativních předpisů budeme vyšetřovat pevnostní indexy aktivity, se záměrem porovnat aktivitu pucolánů s výrazně odlišnými fyzikálními vlastnostmi (měrný povrch, měrná

hmotnost, „objemová hmotnost zrn“) je patrné, že vlastnosti zkušebních těles budou výrazně ovlivněny např. kapilárami, které vznikly odpařením přebytečné záměsové vody, dodané např. z důvodu „zpracovatelnosti“, a ne povahou pucolánu. Pevnostní indexy aktivity s objemovým dávkováním pucolánu by měly toto hledisko omezit.

- **Metodika**

Nejprve se stanoví referenční objem. Jako etalon byl použit popílek Dětmárovce. Navážka 112,5 g (náhrada 25 % cementu) se umístí do cejchované nádoby a následně se střeše údery o podložku tak dlouho, dokud nedojde k zastavení jejího poklesu. Na stupnici se odečte výsledný objem. Takto stanovený referenční objem slouží pro dávkování pucolánů do jednotlivých záměsů, viz tabulka 23. Při odměřování objemů testovaných pucolánů se nasypané množství v cejchované nádobě opět střeše, dokud nedojde k zastavení poklesu, přičemž musí být dodržen stanovený referenční objem. Až se tak stane, zaznamená se hmotnost, resp. sypaná hmotnost v setřeseném stavu = hmotnost objemové jednotky pucolánu s dutinami, póry a mezerami mezi zrny.

Odměřený pucolán byl nejdříve homogenizován spolu s cementem a pískem (CEN) ručně, posléze byl obsah převeden do laboratorní míchačky, kde byl nízkými otáčkami homogenizován další minutu. Poté se do míchačky nalije odměřené množství vody a v míchání se pokračuje 60 sekund nízkou rychlostí. Následně je míchačka zastavena na 60 s. Malta ulpělá na stěnách se setře a umístí doprostřed nádoby. Příprava směsi je dokončena mícháním po dobu 90 s (střední otáčky). Další postup je analogický s postupem uvedeným při stanovení pevnostních indexů aktivity (s „hmotnostním dávkováním“).

Výsledky zkoušky jsou označovány jako pevnostní index aktivity v tlaku s objemovým dávkováním pucolánu – zkráceně „SAI v tlaku – objemově“ a pevnostní index aktivity v tahu za ohybu s objemovým dávkováním pucolánu – zkráceně „SAI v tahu za ohybu – objemově.“ Pevnostní charakteristiky se stanovují opět po 28 dnech zrání, s odkazem na ČSN EN 450-1 by po této době měly pevnostní indexy aktivity dosáhnout minimálně 75 %

Tab. 23: Parametry záměsů pro stanovení SAI v tlaku – objemově, resp. SAI v tahu za ohybu – objemově

Záměs	Označení	CEM [g] *	Pucolán [ml]	Pucolán [g]	CEN [g] *	Voda [g]
referenční	REF	450	–	–	1350	225
popel ze slámy	POPS	337,5	150,0	122,9	1350	225
Enorandall 3	ER-3	337,5	150,0	46,2	1350	225
Enorandall 7	ER-7	337,5	150,0	36,1	1350	225
sodnovápenaté sklo	SKLO	337,5	150,0	223,1	1350	225
experlit	EXP	337,5	150,0	9,4	1350	225
Aerosil	n-SiO ₂	337,5	150,0	8,2	1350	225

* CEM – p-cement CEM I 42,5 R, CEN – normalizovaný písek (ČSN EN 196-1).

2.3 Stanovení pucolanity podle ČSN EN 196-5

Jedná se o metodu stanovení pucolanity pucolánových cementů (CEM IV) modifikovaným frattiny testem. Pucolanita se posuzuje porovnáním koncentrace iontů vápníku, vyjádřeného jako oxid vápenatý, přítomných ve vodném roztoku, který je ve styku s hydratovaným cementem, po stanovené době, s množstvím iontů vápníku v nasyceném roztoku stejné alkality. Cement se považuje za vyhovující zkoušce, tj. za její kladný výsledek, pokud je koncentrace vápenatých iontů v roztoku nižší než koncentrace roztoku nasyceného. ČSN EN 196-5 uvádí, že u směsi 20 g cementu se 100 ml vody při teplotě 40 °C se dosáhne rovnovážného stavu v době mezi 8 a 15 dny. Vyhoví-li cement zkoušce po 8 dnech, není nutno pokračovat do 15 dnů.

Při vlastních experimentálních stanoveních byla provedena řada odchylek od normativních požadavků uvedených v ČSN EN 196-5 (verze z roku 2011), uvedme proto podrobný popis námi modifikované zkoušky pucolanity.

Byla navržena reakční směs s následující skladbou: 14 g CEM I 42,5 R + 6 g pucolánu. Vzhledem k požadavku provést zkoušku pucolanity na všech v této práci experimentálně testovaných pucolánech, bylo nutné opět přistoupit k objemovému dávkování pucolánu. V případě navažování pucolánů s nízkou objemovou, resp. sypnou hmotností (Aerosil, Enorandall 7) není možné připravit reakční směs potřebných parametrů tak, aby byla „srovnatelná“ s reakční směsí připravenou např. z mletého skla, které má diametrálně odlišnou jak objemovou tak sypnou hmotnost (ve srovnání např. s Enorandall 7). Jednotlivé navážky byly opět vztaženy na referenční objem (popílek Dětmárovice). K výpočtu navážek pro zkoušku pucolanity byly s výhodou použity navážky pucolánů pro stanovení pevnostních indexů aktivity s objemovým dávkováním („SAI – objemově“). Pro názornost uvedme výpočet navážky pro zkoušku pucolanity Aerosilu:

Popílek Dětmárovice:	112,5 g (SAI – objemově)	6 g (ČSN EN 196-5)
Aerosil:	8,2 g (SAI – objemově)	x g (ČSN EN 196-5)

S předpokladem přímé úměry se „x“, resp. navážka Aerosilu = 0,437 g. Ostatní navážky byly stanoveny analogicky a jsou uvedeny u grafického vyhodnocení zkoušek.

Navážka cementu a pucolánu (s přesností $\pm 0,001$ g) se za pomoci nálevky nasype do PE láhve a přilije se 50 ml destilované vody. Láhev je umístěna na váhy, které se i s ní vytárují (důležitý krok), poté je směs minutu míchána za pomoci skleněné tyčinky. Zbytky pucolánu, resp. cementu ulpělé na tyčince jsou stříčkou s destilovanou vodou spláchnuty do láhve. Následně je směs ještě minutu míchána vodorovným krouživým pohybem. Ulpělé zbytky na stěnách láhve se spláchnou stříčkou s destilovanou vodou. Láhev je umístěna na váhu a doplní se destilovanou vodou na hmotnost 50 g. Tímto postupem je zaručena dostatečná homogenita reakční směsi se současným dodržením požadavku na dávku vody – 100 ml. Připravené láhve jsou umístěny do sušárny s nastavenou teplotou 40 °C.

Jedním s cílů testu pucolanity bylo mj. ověřit vliv doby uložení na výsledek zkoušky. Proto od každého pucolánu byly připraveny celkem čtyři reakční směsi (čtyři láhve), přičemž dvě se zkoušely po 8 dnech a ty zbylé až po 15 dnech uložení v prostředí o teplotě 40 °C.

Po 8 a 15 dnech je vždy obsah láhví vakuově („vodní vývěva“) zfiltrován do odsávací láhve přes Büchnerovu nálevku s dvojitým suchým filtračním papírem. Z filtrátu první láhve se pipetuje po 25 ml do tří titračních baněk. Do dvou titračních baněk je přidán směsný acidobazický indikátor Tashiro a titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové (neutralizační titrace, resp. acidimetrie) se stanoví celková alkalita titrovaného roztoku (koncentrace OH^-). Bod ekvivalence je indikován změnou barvy reakčního roztoku ze zelené (zásadité prostředí) na fialovou (kyselé prostředí). V neutrálním prostředí má Tashiro ocelově šedé zbarvení. Ve zbývající (třetí) titrační baňce je upravena alkalita přidavkem 20 ml 20% roztoku hydroxidu draselného (KOH). Po přidání malého množství směsného metalofluorescenčního indikátoru fluorexon se titruje odměrným roztokem di-Na-EDTA (disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny – Chelaton 3). Ze spotřeby odměrného roztoku při uvedené chelatometrické, resp. komplexotvorné odměrné analýze se vypočítá koncentrace Ca^{2+} , resp. CaO.

U filtrátu z druhé láhve je postup analogický s rozdílem, že koncentrace CaO, resp. Ca^{2+} je tentokrát stanovena dvakrát (dvě titrační baňky) a zbylá (třetí) titrační baňka je titrována HCl pro stanovení koncentrace OH^- . Uvedený postup zaručuje dostatečnou vypovídající hodnotu výsledků koncentrací z jednotlivých stanovení.

Odpovídající si výsledky jsou zprůměrovány a vyneseny do grafu pro vyhodnocení pucolanity. Pakliže výsledný bod leží pod křivkou, je výsledek zkoušky považován za kladný, resp. vyhovující. Zmíněná křivka představuje koncentraci roztoku nasyceného ionty vápníku (vyjádřeno jako CaO) jako funkci koncentrace OH^- iontů při 40 °C. Hodnoty koncentrací jsou vyjadřovány s přesností 0,1 mmol/l.

- **Odchytky uvedené metody od ČSN EN 196-5 (dále „norma“)**

V normě je požadavek pipetovat z filtrátu 50 ml, přičemž na tomto množství se nejdříve stanoví koncentrace OH^- iontů titrací HCl na indikátor methylovanž. Ve stejném reakčním roztoku je poté upravena alkalita a po přidavku metalochromního indikátoru se stanoví titrací EDTA koncentrace Ca^{2+} , resp. CaO. Jeví se jako výhodnější pipetovat 3×25 ml a titrace provádět vždy na „čistém“ roztoku neovlivněném předchozí titrací, resp. barevným indikátorem.

Norma předepisuje při stanovení $[\text{OH}^-]$ použít acidobazický indikátor methylovanž. Při prvních pokusech s tímto indikátorem bylo nesmírně obtížné správně identifikovat barevný přechod v bodě ekvivalence (přechod ze žluté do „cibulové“), proto tento indikátor byl nahrazen indikátorem směsným – Tashirem. Tento indikátor přechází v bodu ekvivalence plynule ze zelené přes ocelově šedou (v neutrálním prostředí téměř bezbarvý) do fialové.

Při stanovení koncentrace Ca^{2+} , resp. CaO norma ve verzi z roku 1994 podle které bylo v rámci této bakalářské práce prvotně postupováno, předepisovala použít indikátor murexid. Při našich experimentálních pokusech bylo opět prakticky nemožné při použití tohoto indikátoru stanovit bod ekvivalence (nevýrazný barevný přechod). Proto jako alternativa byl zvolen metalofluorescenční indikátor fluorexon (kalcein), u kterého dochází v bodu ekvivalence k vymizení zelené fluorescence. Při titraci na černém podkladě je tento přechod dostatečně zřetelný. Norma ve verzi z roku 2011 již předepisuje v případě titrace na indikátor murexid stanovovat bod ekvivalence „fotometricky“, tj. přístrojem pro měření absorbance roztoku. Jako alternativa murexidu je uveden směsný indikátor kalceinu a methylthymolové modři. Pro vizuální stanovení bodu ekvivalence při stanovení Ca^{2+} , resp. CaO je podle normy možné použít indikátor calcon, popř. chemikálii Patton a Reeders. Indikátor methyloranž je i v poslední verzi normy (červenec 2011) stále zakotven, bez možných alternativ.

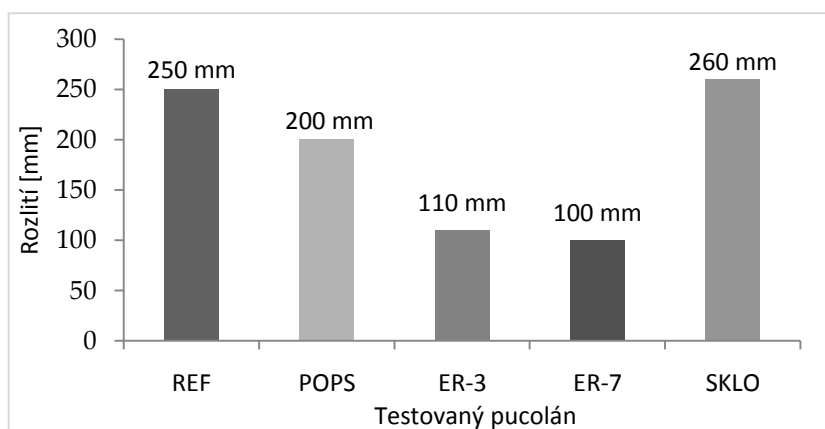
2.4 Modifikovaný Chapelle test

Tato zkušební metoda byla provedena Ing. Evou Navrátilovou v rámci již zmíněného grantu. Modifikovaný Chapelle test spočívá v reakci pucolánu s čerstvě vypáleným oxidem vápenatým. Reakce se provádí v uzavřené nádobě, v níž je obsah promícháván magnetickým míchadlem. Reakce probíhá při teplotě $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 24 hodin. Následně se stanoví obsah nezreagovaného oxidu vápenatého, resp. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a vypočítá se množství CaO , resp. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zreagovaného s pucolánem. Výsledky jsou udávány v mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vázaného 1 g pucolánu.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Pevnostní index aktivity („SAI“, hodnoty po 28 dnech zrání)

1) Konzistence podle ČSN EN 1015-3

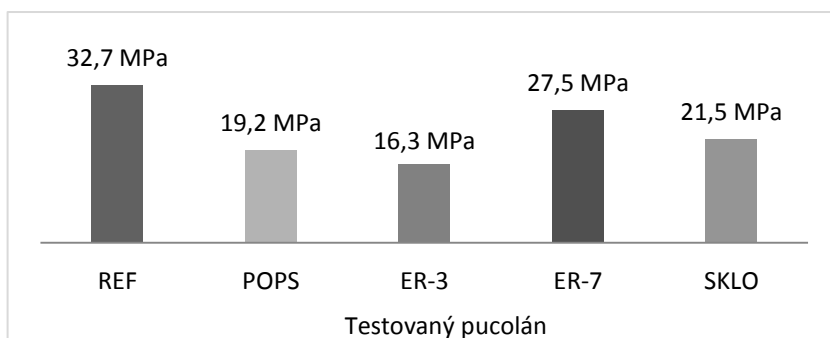


Graf 1: Konzistence podle ČSN EN 1015-3 (25% náhrada cementu)

Z grafu 1 je patrný výrazný vliv druhu pucolánu na zpracovatelnost čerstvé malty. Při 25% náhradě cementu diatomity byla výsledná směs jen stěží zpracovatelná. (Granulometrie

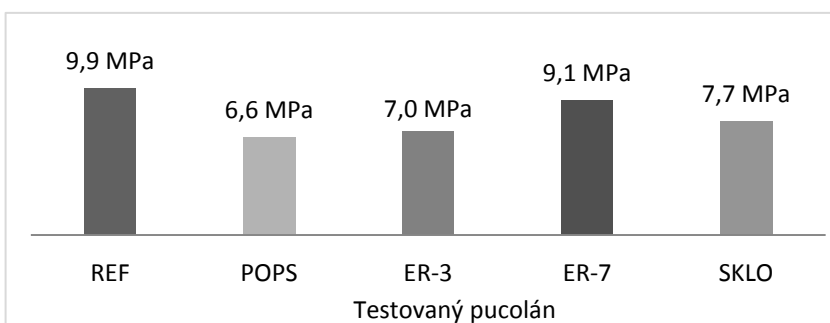
diatomitů: Enorandall 3 – medián: 34 μm , $d(0,9)$: 93 μm , Enorandall 7 – medián: 21 μm , $d(0,9)$: 66 μm) Vzhledem k jejich povaze („vnitřní pórovitost“ zrn) lze předpokládat, že část záměsové vody byla pohlcena vnitřní strukturou částic. Největšího rozlití čerstvé malty při zkoušce konzistence dosáhla záměs s mletým sodnovápenatým sklem. Důležitou roli zde sehrála velikost a měrný povrch zrna skla (mletí pouze jednu minutu, granulometrie: medián: 64 μm , $d(0,9)$: 334 μm). „Sklovitý“ (vodu neadsorbující) charakter částic mletého skla je rovněž určujícím parametrem hodnoty rozlití čerstvé malty.

2) Pevnost v tlaku



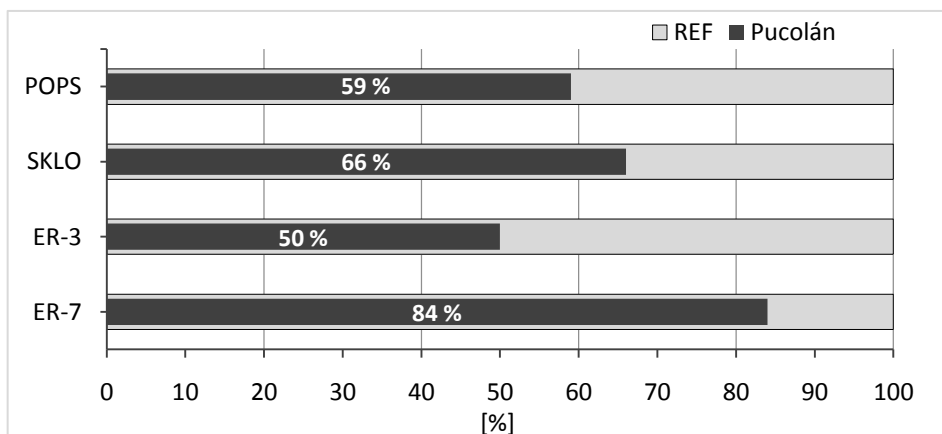
Graf 2: Pevnost v tlaku po 28 dnech zrání (25% náhrada cementu)

3) Pevnost v tahu za ohybu



Graf 3: Pevnost v tahu za ohybu po 28 dnech zrání (25% náhrada cementu)

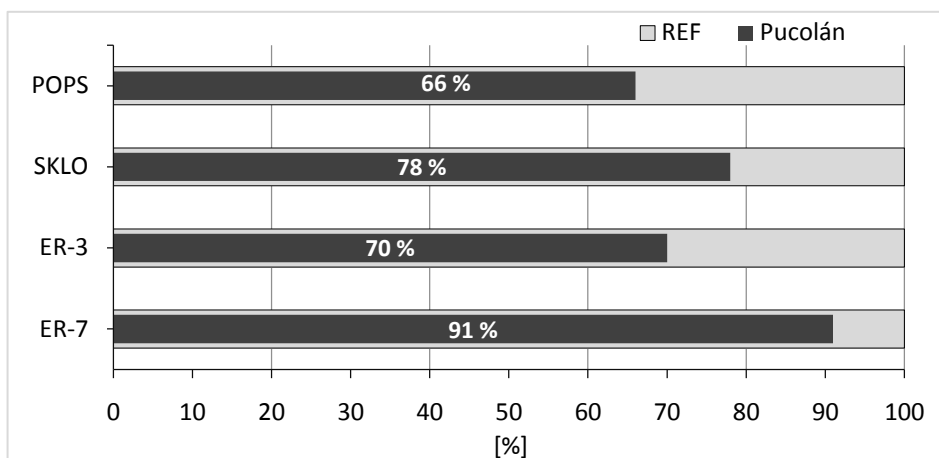
4) SAI v tlaku



Graf 4: Pevnostní index aktivity v tlaku (25% náhrada cementu)

Požadavku ČSN EN 450-1, která stanovuje index aktivity po 28 dnech na hodnotu minimálně 75 %, vyhoví pouze Enorandall 7 („ER-7“), graf 4.

5) SAI v tahu za ohybu

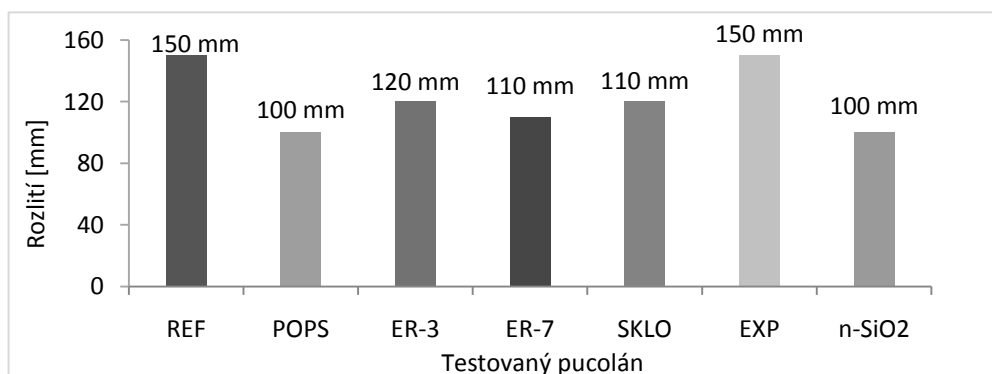


Graf 5: Pevnostní index aktivity v tahu za ohybu (25% náhrada cementu)

Pokud bychom hodnotili pevnost v tahu za ohybu prostřednictvím pevnostních indexů aktivity, požadavku ČSN EN 450-1 by vyhovělo mleté sklo, popel ze slámy a diatomit Enorandall 7. Je patrné, graf 5, že náhrada cementu 25 % pucolánu neovlivňuje pevnost v tahu tak výrazně jako pevnost v tlaku. Pevnost v tahu závisí zejména na pevnosti zatvrdělého cementového tmele a jeho soudržnosti se zrny kameniva. Neméně důležitým aspektem je postup stanovení. V našem případě byla pevnost v tahu stanovena tříbodovým zatěžováním. Průběh ohybového momentu předem určujeme, že k porušení dojde právě v polovině rozpětí trámce, nikoliv v nejslabším místě.

3.2 Pevnostní index aktivity s objemovým dávkováním pucolánu („SAI – objemově“, hodnoty po 28 dnech zrání)

1) Konzistence podle ČSN EN 1015-3

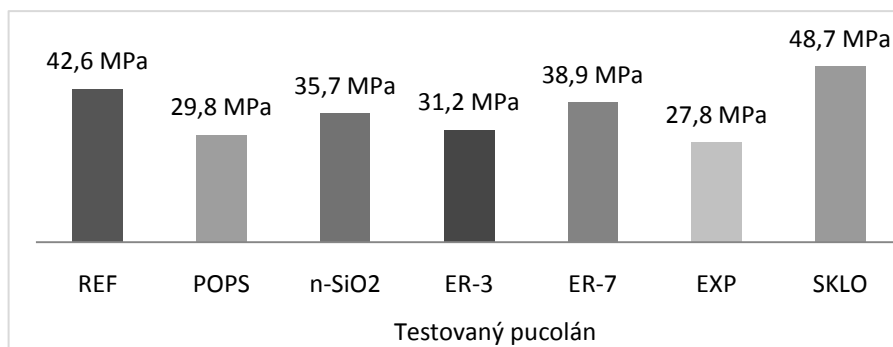


Graf 6: Konzistence podle ČSN EN 1015-3, objemové dávkování pucolánu

Objemové dávkování zapříčinilo, že všechny čerstvé malty s konstantní dávkou pucolánu (150 ml) a vody (225 ml) dosáhly přibližně stejné konzistence, graf 6. Ačkoliv byl

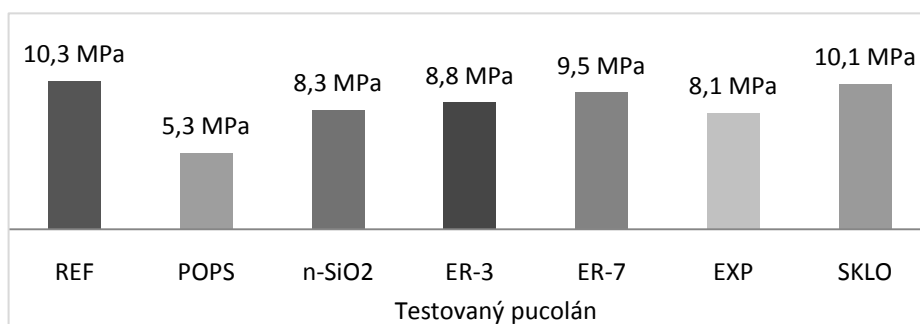
předpoklad, že použitý experlit není hydrofobizovaný, i tak vodu do své struktury nepřijímal (testováno smáčením), což mohlo ovlivnit výslednou konzistenci. Významným ovlivňujícím parametrem se mohla stát i nepřesnost v případě určování objemových dávek jednotlivých pucolánů (150 ml, setřesený stav).

2) Pevnost v tlaku



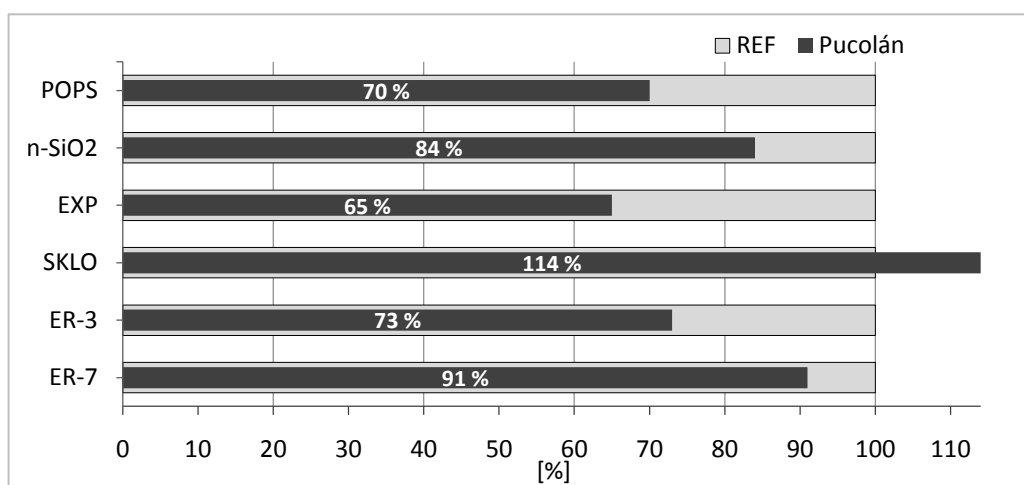
Graf 7: Pevnost v tlaku po 28 dnech zrání, objemové dávkování pucolánu

3) Pevnost v tahu za ohybu



Graf 8: Pevnost v tahu za ohybu po 28 dnech zrání, objemové dávkování pucolánu

4) SAI v tlaku – objemově

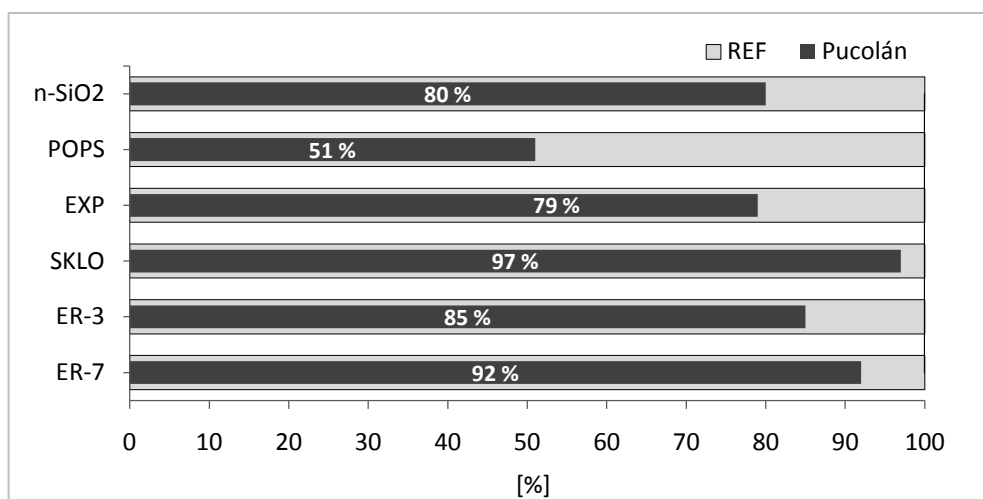


Graf 9: Pevnostní index aktivity v tlaku s objemovým dávkováním pucolánu

V případě pevnostního indexu aktivity v tlaku s konstantní dávkou pucolánu (150 ml) a vody (225 ml) požadavek ČSN EN 450-1 (75 % po 28 dnech) splňují: Aerosil, mleté sklo, Enorandall 7. Nejvyššího pevnostního indexu aktivity dosáhlo mleté sklo (114 %), u kterého byla „hmotnostní“ dávka více jak 6× větší, než např. u Enorandall 7, ve srovnání s Aerosilem dokonce 27× větší (parametry záměsí viz tabulka 23).

U experlitu byl SAI v tlaku jen 65 %, vzhledem k velikosti zrn (odhadem cca 1 mm) lze předpokládat, že i přes velkou pórovitost částic („vnitřní povrch“) působil tento pucolán spíše jako plnivo. Pro podložení tohoto tvrzení by bylo nutné stanovit pevnost směsi, kde by se učinila náhrada 25 % cementu inertním materiálem (např. křemenný prach). V tomto případě by šlo prostým porovnáním s uvedenou záměsí s určitostí rozhodnout, zdali experlit přispěl k nárůstu pevnostních charakteristik (pevnost v tahu, tlaku) zkušebních vzorků, či nikoliv.

5) SAI v tahu za ohybu – objemově

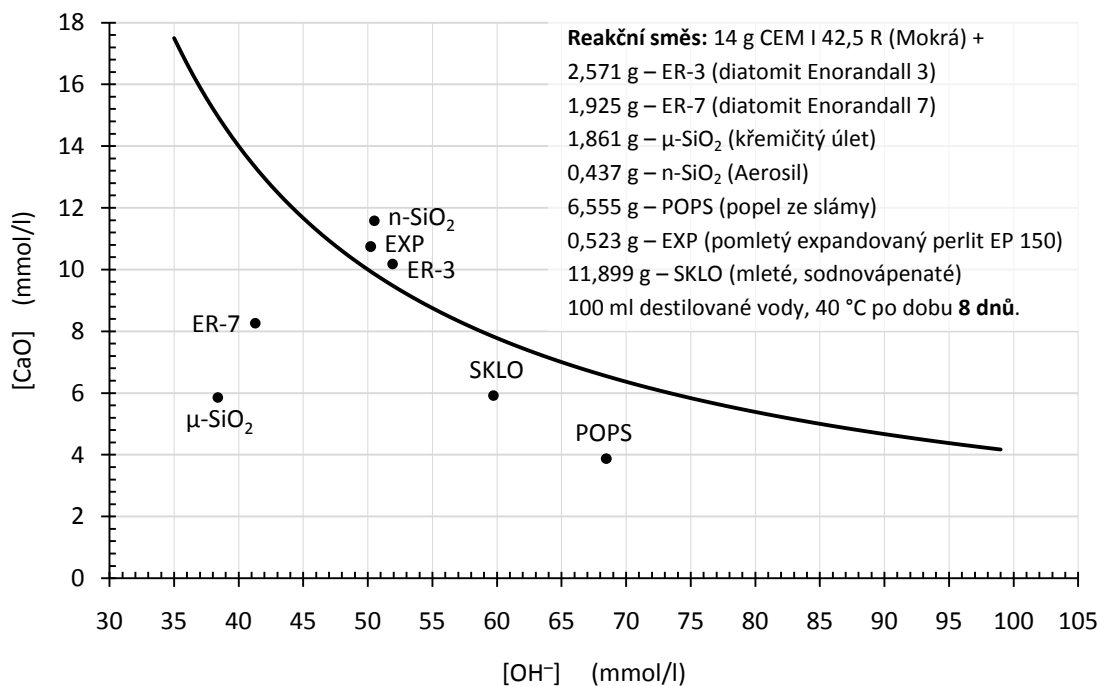


Graf 10: Pevnostní index aktivity v tahu za ohybu s objemovým dávkováním pucolánu

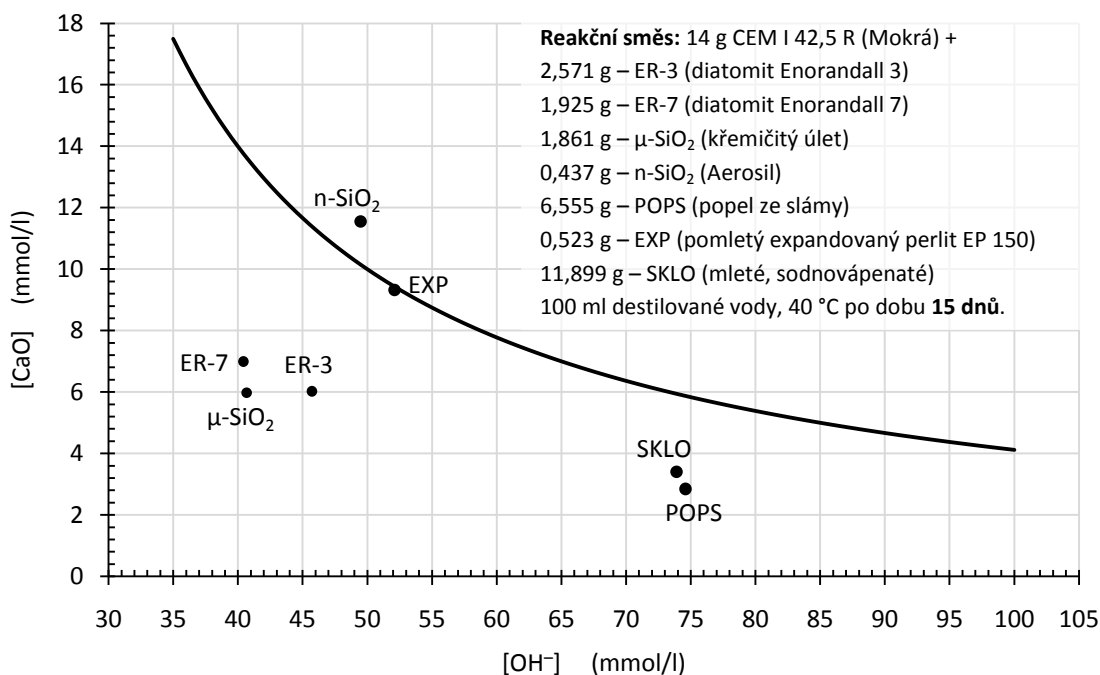
Kromě popelu ze slámy dosáhly všechny ostatní pucolány SAI v tahu za ohybu při objemovém dávkování hodnoty větší jak 75 % (po 28 dnech zrání), graf 10. Dále platí uvedené při vyhodnocení grafu 5.

Hodnoty pevností v tahu za ohybu (z kterých vychází i SAI v tahu) byly vypočteny jako průměr ze tří stanovení (tři zkušební tělesa pro každý pucolán). Pevnosti v tlaku jsou průměrem pevností stanovených na zlomcích zkušebních těles (kvádry), tj. statistický soubor šesti hodnot. Pakliže se některý z výsledků jednotlivých stanovení výrazně odlišoval od ostatních, byl vyřazen a průměrná hodnota byla vypočtena ze zbývajících hodnot.

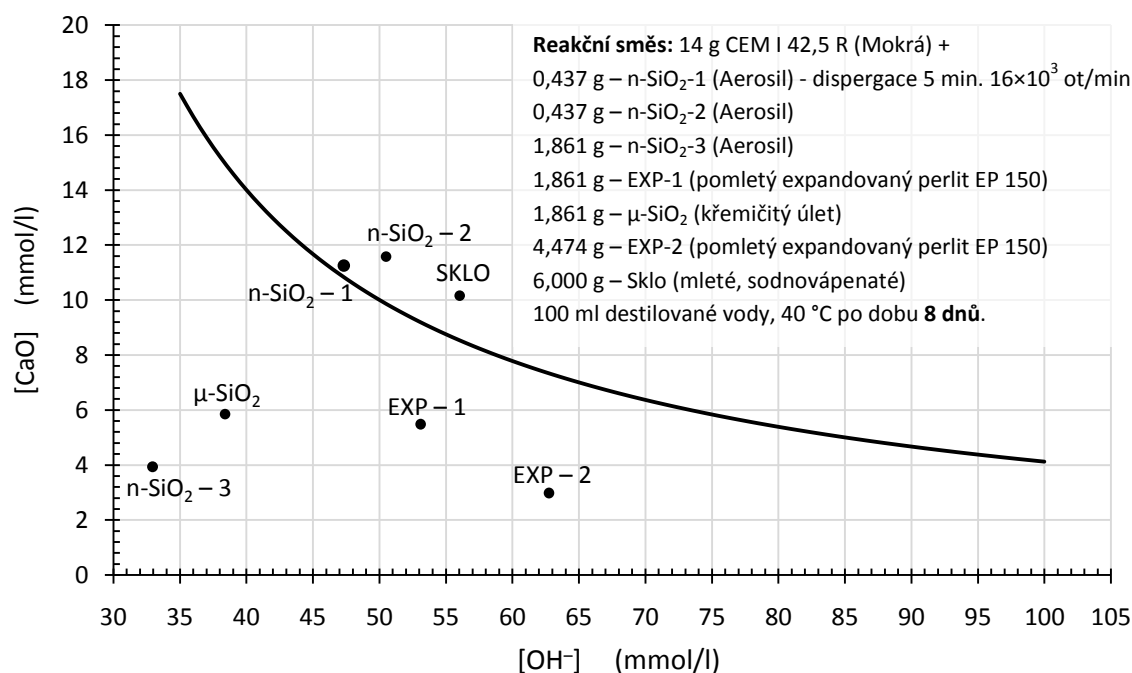
3.3 Zkouška pucolanity podle ČSN EN 196-5



Graf 11: Zkouška pucolanity po 8 dnech, objemové dávkování pucolánu



Graf 12: Zkouška pucolanity po 15 dnech, objemové dávkování pucolánu



Graf 13: Pucolanita po 8 dnech, pokusná stanovení s různými dávkami vybraných pucolánů

Při zkoušce pucolanity po 8 dnech uložení v prostředí o teplotě 40 °C vyhovují požadavkům ČSN EN 196-5 následující pucolány: Enorandall 7, křemičitý úlet, popel ze slámy, mleté sklo, graf 11. Ostatní pucolány, nenacházející se pod křivkou, požadavku nevyhovují. Nevyhovující pucolány by teoreticky měly ležet přímo na křivce, která představuje koncentraci Ca²⁺ nasyceného těmito ionty pro teplotu 40 °C. Při filtracích obsahu jednotlivých lahví bylo zjištěno, že nepatrné množství tuhé fáze (např. vysrážené Ca(OH)₂) podtéká filtr umístěný v Büchnerově nálevce. Tato skutečnost následně ovlivní hodnoty koncentrací Ca²⁺ a OH⁻. Po zakápnutí filtračních papírů destilovanou vodou před započítáním filtrace již k podtékání nedocházelo. Při filtracích je potřeba brát ohled i na skutečnost, že s klesající teplotou roste rozpustnost Ca(OH)₂, proto filtrujeme okamžitě po vyjmutí ze sušárny.

Po 15 dnech uložení v sušárně při 40 °C nevyhoví zkoušce pucolanity pouze experlit a Aerosil, graf 12. Opětovně uvedme, že v případě chybného určení sypné hmotnosti v setřeseném stavu (150 ml) jednotlivých pucolánů, projeví se tato skutečnost významně i při zkoušce pucolanity, která z těchto hodnot přímo vychází.

Při uvedených stanoveních (pouze po 8 dnech) se zkoušely různé kombinace navážek. Z výsledků je patrné, že při navážce 6 g skla požadavek pucolanity není splněn, graf 13. Byla určena nová sypná hmotnost experlitu (v pomletém stavu), která byla více jak 8× větší než v surovém (expandovaném) stavu. Po výpočtu nové navážky již experlit zkoušce pucolanity vyhověl. Dále byl testován vliv dispergace na pucolanitu Aerosilu, u kterého byla zaznamenána náchylnost k tvorbě aglomerátu (zmenšení reakčního povrchu). Po dispergaci (homogenizátor IKA, 16×10^3 ot/min, dispergace po dobu 5 minut) ovšem nedošlo k výrazným změnám – pucolanita stále negativní.

3.4 Modifikovaný Chapelle test

Tab. 24: Výsledky Chapelle testu

Použitý pucolán	mg Ca(OH) ₂ / 1 g pucolánu	navážka* pucolánu [g]	mg Ca(OH) ₂ / navážka pucolánu
popel ze slámy	1 144	1,093	1 250
Enorandall 3	1 914	0,429	821
Enorandall 7	2 059	0,321	661
sodnovápenaté sklo	815	1,983	1 616
experlit EP 150	1 362	0,087	119
Aerosil	4 143	0,073	302
křemičitý úlet	1 693	0,310	525

* teoreticky dopočítaná navážka pucolánu na Chapelle test

Ukázka teoretického výpočtu navážky Aerosilu pro Chapelle test:

Ref. (Dětmárovice): 6 g (navážka ČSN EN 196-5) 1 g (navážka Chapelle test)

Aerosil: 0,437 g (navážka ČSN EN 196-5) x g (navážka Chapelle test)

S předpokladem přímé úměry se „x“, resp. navážka Aerosilu = 0,0728 g. Následně se vypočtou mg Ca(OH)₂ vázaného navážkou pucolánu. V principu jde o to, aby všechny testované pucolány při Chapelle testu reagovaly „stejným objemem“, nikoliv hmotností. Jedině v tomto případě bude zajištěna přímá návaznost výsledků na test pucolanity a pevnostní index aktivity (metody s objemovým dávkováním pucolánu).

3.5 Porovnání výsledků z jednotlivých stanovení

Vzhledem k charakteru vyhodnocení zkoušky pucolanity, tj. za pomoci křivky představující koncentraci roztoku nasyceného ionty vápníku (Ca²⁺) jako funkci [OH⁻] iontů při 40 °C, kdy výsledek zkoušky je zastoupen „bodem“ v grafu, je potřeba tento bod charakterizovat pomocí jiného parametru. Ze znalosti koncentrace OH⁻ iontů při jednotlivých stanoveních jsme schopni teoreticky dopočítat maximální koncentraci Ca²⁺ při dané alkalitě. K tomu se použije vzorec: $\text{Max [CaO]} = 350 / ([\text{OH}^-] - 15)$. Vzorec je uveden v ČSN EN 196-5 pro matematické vyjádřené hodnotící křivky. Následně z hodnoty koncentrace Ca²⁺ při jednotlivých stanoveních lze dopočíst redukci obsahu CaO, viz tabulky 25 a 26.

Tab. 25: Redukce [CaO] proti teoretickému maximu, zkouška pucolanity po 8 dnech

Použitý pucolán	[CaO] (mmol/l)	[OH] (mmol/l)	Teoret. max. [CaO] (mmol/l)	Redukce [CaO] (%)
popel ze slámy	3,9	68,5	6,5	40,0
Enorandall 3	10,2	51,9	9,5	-7,4
Enorandall 7	8,3	41,3	13,3	37,6
sodnovápenaté sklo	5,9	59,7	7,8	24,4
experlit EP 150	10,7	50,2	9,9	-8,1
Aerosil	11,6	50,5	9,9	-17,2
křemičitý úlet	5,9	38,4	15,0	60,7

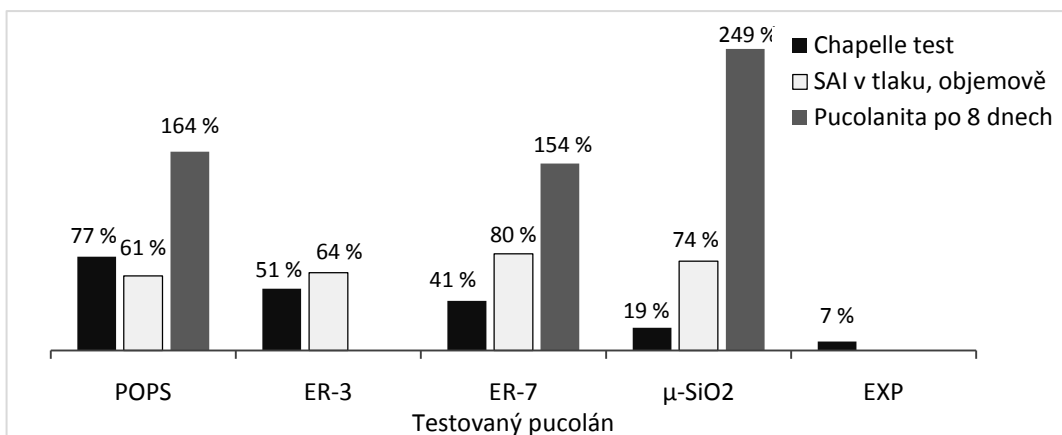
Tab. 26: Redukce [CaO] proti teoretickému maximu, zkouška pucolanity po 15 dnech

Použitý pucolán	[CaO] (mmol/l)	[OH ⁻] (mmol/l)	Teoret. max. [CaO] (mmol/l)	Redukce [CaO] (%)
popel ze slámy	2,8	74,6	5,9	52,5
Enorandall 3	6,0	45,7	11,4	47,4
Enorandall 7	7,0	40,4	13,8	49,3
sodnovápenaté sklo	3,4	73,9	5,9	42,4
experlit EP 150	9,3	52,1	9,4	1,1
Aerosil	11,5	49,5	10,2	-12,8
křemičitý úlet	6,0	40,7	13,6	55,9

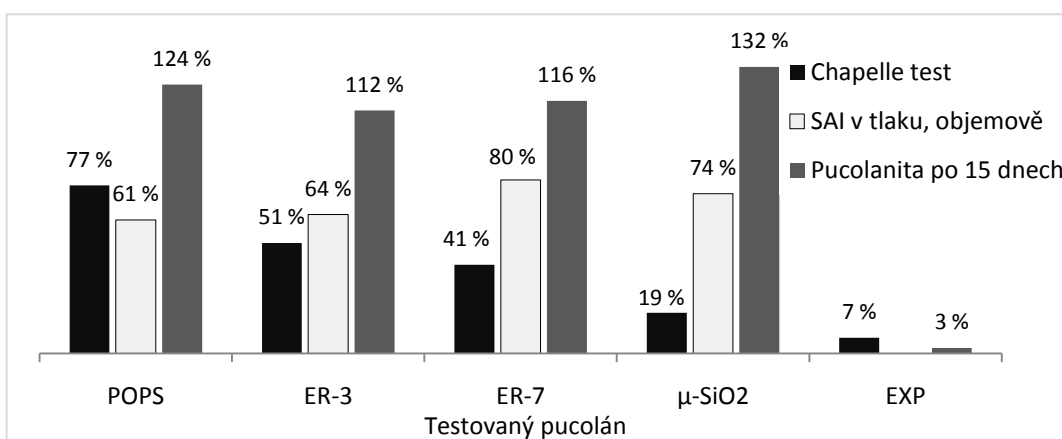
Vysvětlení záporných hodnot (viz grafy 27 a 28) lze nalézt v komentáři pod grafem 13.

Jedním z hlavních cílů této práce bylo mj. vzájemně porovnat metody stanovení pucolánové aktivity a jejich vzájemnou vypovídací hodnotu. Všechny zkoušky pucolánových aktivit byly provedeny objemově tak, aby při každém stanovení pucolány reagovaly shodně na základě konstantního objemu. Přesto již z dříve uvedených výsledků je patrné, že jsou navzájem prakticky neporovnatelné. Již samotná charakteristika jednotlivých testů neumožňuje výsledné hodnoty vzájemně srovnávat. Např. výsledky Chapelle testu se udávají v mg Ca(OH)₂ vázaného jedním gramem pucolánu. Pevnostní index aktivity se porovnává vůči referenčním vzorkům bez přídavku pucolánu a zkouška pucolanity je představena bodem v grafickém vyhodnocení. Přes uvedená zjištění uveďme graf 14 a 15, které uvádí do „vzájemnosti“ pevnostní index aktivity v tlaku, zkoušku pucolanity (po 8 a 15 dnech) a modifikovaný Chepelle test.

Jednotlivé metody stanovení pucolánové aktivity byly mezi sebou graficky srovnány následujícím postupem: všechny hodnoty v grafech uvedené jsou vztaženy na mleté sodnovápenaté sklo, které představuje referenční hodnotu (100 %), na kterou jsou následně procentně vztaženy ostatní pucolány. U zkoušky pucolanity byla porovnávána procentní redukce obsahu CaO (viz tabulky 25, 26). Pro lepší pochopení vysvětleme uvedené na příkladu pro popel ze slámy (POPS, viz graf 14): hodnota pucolánové aktivity popelu ze slámy stanovená pomocí Chapelle testu dosáhla 77 % hodnoty pucolánové aktivity mletého skla (tj. pokles o 23 %). Hodnota pucolánové aktivity stanovená pomocí testu pucolanity dosáhla 164 % pucolánové aktivity mletého skla (tj. nárůst o 64 %). Hodnota pucolánové aktivity popelu ze slámy stanovená pevnostním indexem aktivity dosáhla 61 % pucolánové aktivity mletého skla (tj. pokles o 39 %). Analogicky pro ostatní pucolány, resp. pro graf 15, který porovnává test pucolanity po 15 dnech.



Graf 14: Porovnání výsledku z různých metod stanovení pucolánové aktivity



Graf 15: Porovnání výsledku z různých metod stanovení pucolánové aktivity

Chybějící hodnota u Enorandall 3 pro pucolanitu po 8 dnech je z důvodu negativního výsledku této zkoušky, totéž platí pro experlit, u kterého mj. chybí i hodnota SAI v tlaku, neboť je předpokladem, že experlit působil spíše jako plnivo, tedy měl „nulovou“ pucolánovou aktivitu, graf 14 (platí i pro graf 15).

V uvedených grafech (14, 15) je vidět výrazný rozptyl výsledků, které poskytují hodnocené metody, přesto jisté korelace lze nalézt. Největší odchylky jsou u zkoušek pucolanity, která byla vyhodnocena pomocí teoreticky dopočítané hodnoty procentní redukce obsahu oxidu vápenatého, resp. Ca^{2+} . Takovýto postup vyhodnocení ve své práci aplikovali např. i Donatello et al. [57]. Přesto se tento způsob hodnocení jeví jako zavádějící.

Taktéž i pevnostní indexy aktivity mohou poskytnout zavádějící výsledky, kdy například porézní zrna pucolánu (diatomit) zadržují ve své struktuře část záměsové vody, a tím ovlivňují vznik kapilár (snížení vodního součinitele). Řada pucolánů může působit z části jako chemicky inertní filler, kdy zhutňují strukturu cementové matrice, tj. zlepšují výsledné pevnostní charakteristiky.

3.6 Pevnostní index aktivit – možný budoucí směr

Normativní pevnostní indexy aktivity (např. ČSN EN 450-1) skýtají ještě další v praktické části dosud nezmiňovaná fakta. V případě kdy nahrazujeme p-cement ($\rho = 3\,100\text{ kg/m}^3$) odpovídající hmotností pucolánu, který má prakticky vždy nižší měrnou hmotnost než cement (např. $2\,600\text{ kg/m}^3$), je patrné, že ve srovnání s referenční maltou obdržíme u směsi s pucolánem větší objem malty o nižší objemové hmotnosti. Z uvedeného hlediska vyplývá i další skutečnost, testovaná směs s pucolánem bude obsahovat jiný objemový podíl písku. Jinak řečeno v referenčním zatvrdlém vzorku bude hmotnostní zastoupení písku větší, než u zkušebního vzorku s pucolánem. Uvedená hlediska jednoznačně ovlivní výsledné pevnostní charakteristiky zkušebních těles. Benetz et al. [73] navrhli řešení, při kterém je náhrada cementu pucolánem provedena na základě měrných hmotností, v tomto případě je možné zachovat stejný objem připravené malty (záleží na mezerovitosti příměsi, pórovitosti částic), resp. konstantní objemové podíly jednotlivých složek (písek, cement, pucolán) v zatvrdlých zkušebních tělesech. Dávka záměsové vody je rovněž konstantní, pokud však není směs zpracovatelná, použije se plastifikační přísada.

Pro názornost uveďme postup výpočtu navážky pro Enorandall 7 (25 % náhrada cementu):

$$\begin{aligned} 112,5\text{ g (25\% náhrada cementu)} & \dots\dots\dots 3\,100\text{ kg/m}^3 (\rho \text{ cementu}) \\ x\text{ g (navážka pucolánu)} & \dots\dots\dots 2\,270\text{ kg/m}^3 (\rho \text{ pucolánu}) \end{aligned}$$

S předpokladem přímé úměry se „x“, resp. navážka Enorandall 7 = 82,4 g.

Byla stanovena měrná hmotnost v této práci testovaných pucolánů pyknometrickou metodou (ČSN 72 2113). Jednotlivé uvedené hodnoty měrné hmotnosti byly vypočteny jako průměr pouze ze dvou stanovení (2 pyknometry). Z hodnot měrných hmotností jsou následně vypočteny individuální navážky (viz sloupec „Nová navážka“, tabulka 27). V níže uvedené tabulce jsou pro porovnání uvedeny i navážky, které byly použity pro SAI – objemově, a také sypaná hmotnost v setřeseném stavu – experimentálně stanovená v rámci této práce.

Tab. 27: Navážky na SAI stanovené na základě měrných hmotností pucolánů

Použitý materiál	Sypná hmotnost [kg/m ³]	Měrná hmotnost [kg/m ³]	SAI – objemově [g]	Nová navážka [g]
popel ze slámy	819	2 100	122,9	76,2
Enorandall 3	308	2 500	46,2	87,1
Enorandall 7	241	2 270	36,1	82,4
mleté sklo	1 487	2 370	223,1	86,0
experlit surový	63	2 260	9,4	82,0
experlit pomletý	560	2 260	84	82,0
Aerosil	55	2 800	8,2	101,6
křemičitý úlet	559	2 100	34,9	76,2
popílek Dětmárovice	750	2 500	112,5	90,7
cement	1 200	3 100	180	112,5

Podtržené hodnoty nebyly experimentálně ověřeny, jedná se o hodnoty běžně udávané pro tyto materiály.

Výše uvedená metoda je ovšem opět limitující a to např. pro pucolány s „vnitřní pórovitostí“ (křemelina), resp. velkou „mezerovitostí“ materiálu, kde parametr měrná hmotnost = hmotnost objemové jednotky bez dutin, pórů a mezer mezi zrny, je zavádějící. Jak je patrné z jednotlivých navážek (sloupec „Nová navážka“, tabulka 27) opět nebude možné dodržet stejnou dávku vody u materiálu s velkým specifickým povrchem částic. V případě použití plastifikační přísady je nezbytné ověřit chování systému přísada – příměs (pucolán), které může být do jisté míry limitující.

U objemového dávkování aplikovaného v této praktické části byla do každé záměsi přidána stejná objemová dávka testovaného pucolánu (150 ml, střešený stav). Tento způsob dávkování zohledňuje pórovitost částic a zrnitost (mezerovitost) materiálu. V principu námi stanovovaná objemová dávka koreluje s tzv. sypnou hmotností v setřeseném stavu, tj. hmotnost objemové jednotky s dutinami, póry a mezerami mezi zrny. Určujícím faktorem výsledně sypné hmotnosti je samozřejmě i měrná hmotnost částic. Tato metoda se dopouští rovněž řady nepřesností. Např. při stanovení setřesené objemové dávky (150 ml) u Aerosilu, nebylo možné materiál dostatečně zhutnit, zůstával tedy pořád značně „provzdušněn“ a to ne z důvodu mezerovitosti, resp. granulometrie. Tato situace se mohla projevit do jisté míry i u diatomitů (lehké pórovité částice), proto další studium v oblasti objemového dávkování u pevnostních indexů aktivity je jednoznačně doporučováno.

Závěr

Jedním z hlavních cílů této bakalářské práce bylo poskytnout ucelený přehled o možných zdrojích s dominantním zastoupením reaktivního SiO_2 . Záměrem bylo sestavit tento přehled především za pomoci zahraniční literatury a podkladů ze světových vědeckých databází. V případě přírodních zdrojů amorfního SiO_2 byla věnována pozornost především diatomitu (křemelina), který v neznečištěné podobě může obsahovat více jak 90 % SiO_2 . Dále zmiňme např. sacrofanskou zeminu (Itálie), která má obsah SiO_2 nad 90 %. Z technogenních pucolánů jmenujme popel z rýžových slupek, který po kalcinaci obsahuje téměř 95 % SiO_2 . Velký prostor byl věnován v současné době velice aktuálnímu tématu – „nanočásticím“. Byla zpracována obsáhlá kapitola o nanosilice, pozornost byla věnována způsobu přípravy, vlastnostem, výhodám použití, zároveň byla citována řada autorů a výsledky jejich experimentálních prací. Většina uvedených informací v teoretické části je doplněna tabulkami s chemickým složením, tak aby bylo možné uvedené pucolány vzájemně porovnávat, popř. kategorizovat. V závěru teoretické části jsou podrobně popsány různé metody stanovení pucolánové aktivity. Do kontextu jsou uvedeny jak metody normativní, tak metody čistě experimentálního charakteru.

Na metody stanovení pucolánové aktivity přímo navazuje experimentální část. Jejím cílem bylo stanovit pucolánovou aktivitu jak přímou, tak nepřímou metodou. Bylo testováno celkem sedm různých pucolánů: popel ze slámy, dva diatomity, Aerosil (zástupce nano- SiO_2), mleté sodnovápenaté sklo, expandovaný perlit (experlit) a křemičitý úlet (mikrosilika). Jako přímá metoda pucolánové aktivity byl zvolen test pucolanity podle ČSN EN 196-5. S výhodou byly prezentovány i získané výsledky Chapelle testu. Jako nepřímá metoda byly aplikovány pevnostní indexy aktivity s odkazem na ČSN EN 450-1. Tato norma byla zvolena jako náhrada za americký standard ASTM C 311, který předepisuje netypická zkušební tělesa – krychle o hraně 50 mm. V případě ČSN EN 450-1 probíhá příprava zkušebních těles podle ČSN EN 196-1 = kvádry $40 \times 40 \times 160$ mm. Z hlediska použitých zkušebních těles byl s výhodou zaveden další hodnotící parametr – pevnostní index aktivity v tahu za ohybu.

Vzhledem k různorodosti testovaných pucolánů a požadavku nahradit cement 25 hm. %, nebylo možné dodržet vodní součinitel 0,5, který je normativně požadován. Množství záměsové vody je jedním z hlavních parametrů určujících výslednou pevnost zatvrdlých zkušebních těles. Proto byly všechny záměsi připraveny s konstantní dávkou vody, která se nastavila tak, aby byla zaručena zpracovatelnost všech směsí. Jen v tomto případě je možné obdržet relevantní výsledky, kdy jsou pevnostní charakteristiky ovlivněny především povahou pucolánu a ne množstvím záměsové vody (množství kapilár). Vzhledem k sytným hmotnostem Aerosilu a experlitu nebylo možné (i přes výše uvedené) podrobit zmíněnému testu.

V rámci dvou důležitých vlastností pucolánu, jmenovitě měrná hmotnost a schopnost redukovat/zvyšovat potřebu záměsové vody, byl inovován pevnostní index aktivity tak, že 25% náhrada cementu pucolánem je uskutečněna objemově. Touto metodou je možné

testovat i pucolány o nízkých měrných hmotnostech, resp. s velkou pórovitostí částic (křemelina) a zároveň dodržet stejnou dávku vody u všech záměsů. Objemové dávkování zapříčinilo, že všechny čerstvé malty s konstantní objemovou dávkou pucolánu dosáhly přibližně stejné konzistence, naše teoretické předpoklady se ukázaly tedy jako správné.

Při stanovení pucolanity podle ČSN EN 196-5 bylo opět nutné provést řadu modifikací. Cílem bylo otestovat pucolanitu všech sedmi pucolánů, bylo tedy nutné opět přistoupit k objemovému dávkování. V rámci testů pucolanity byly modifikovány některé normativní postupy. Např. v normě je požadavek pipetovat z filtrátu 50 ml, přičemž na tomto množství se stanoví koncentrace jak OH^- , tak Ca^{2+} . Jeví se jako výhodnější pipetovat 3×25 ml a titrace provádět vždy na analyzovaném vzorku neovlivněném předchozí titrací, resp. barevným indikátorem. Norma předepisuje při stanovení $[\text{OH}^-]$ použít indikátor methylooranž, při jeho použití bylo však nesmírně obtížné správně identifikovat barevný přechod v bodě ekvivalence. Proto byla provedena náhrada methylooranže za indikátor Tashiro, který v bodu ekvivalence přechází ze zelené do fialové a to velice zřetelně. Použitelnost Tashira byla ověřena více jak padesáti úspěšnými titracemi.

Důležitým cílem této práce bylo mj. navzájem porovnat výsledky z jednotlivých metod stanovení pucolánové aktivity. Metody byly provedeny tak, aby při každé zkoušce pucolány reagovaly shodně na základě konstantního objemu. Již samotná charakteristika jednotlivých testů ovšem neumožňuje výsledné hodnoty vzájemně porovnávat. Např. výsledky Chapelle testu se udávají v mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/1$ g pucolánu. Výsledek zkoušky pucolanity je představen bodem v grafickém vyhodnocení. Podařilo se přesto stanovit postup jak uvedené metody porovnat. Pucolánové aktivity určené v rámci zmíněných metod jsou vztaženy procentuálně na konkrétní pucolán, který představuje referenční hodnotu (100 %), vyhodnocení se provádí pomocí sloupcového grafu. Z následných zjištění vyplynul výrazný rozptyl výsledků, které poskytují hodnocené metody. Největší odchylky byly zaznamenány u zkoušek pucolanity, která byla vyhodnocena pomocí teoretických propočtů, ty však mohou být zavádějící.

Hlavním přínosem této bakalářské práce jsou jednoznačně inovované metody (postupy) na zkoušení pucolánové aktivity, kdy je na základě objemového dávkování možné otestovat širokou škálu materiálů, které by mohly potenciálně sloužit jako částečná náhrada cementu. Ačkoliv bylo testováno celkem sedm materiálů s dominantním zastoupením reaktivního SiO_2 , nejsou dosažené výsledky u těchto materiálů významněji vyhodnocovány, resp. vzájemně srovnávány, neboť to nebylo záměrem této práce. Limitujícím se staly i použité metody, které vycházejí z vlastních teoretických předpokladů a prakticky byly ověřeny poprvé v této práci. Dále uveďme, že pevnostní indexy aktivity byly hodnoceny ze statistického souboru pouze tří hodnot (tři zkušební tělesa), velice obtížné bylo stanovit objemovou dávku pucolánu (setřesený stav), kdy mohlo dojít k výrazným odchylkám jednotlivých stanovení. Proto veškeré dosažené výsledky byly brány s patřičnou rezervou a nebylo o nich polemizováno. Přesto na závěr zmiňme jeden námi testovaný pucolán – popel ze slámy. Jedná se o odpad pocházející ze spalovny na biomasu (obec Dešná). Nevýhodou je vysoký obsah nedopalu – zřetelné zbytky slámy. Data z RFA odhalily i vysoké procento

alkálií. Doporučuje se popel dále tepelně upravit („výpal“), čímž se sníží obsah organické složky, do jisté míry i obsah alkálií. Po následné úpravě granulometrie mletím lze očekávat pucolán vysokých kvalit.

Objemové dávkování použité při testovaných metodách si jednoznačně žádá další výzkum. Je potřeba zdokonalit postup pro stanovení objemové dávky zkoušeného materiálu. U pevnostních indexů aktivity se nabízí možnost ovlivnit zpracovatelnost směsi přidáním plastifikační přísady, bude však nutné experimentálně ověřit „kompatibilitu“ systému pucolán – přísada. Výzkum lze dále provádět v oblasti mikrostruktury zatvrdlých vzorků, z analytických metod lze zmínit stanovení množství amorfního SiO_2 . Co se týká rešeršní činnosti, prostor se nabízí např. u perlitu a velký potenciál je i v oblasti nanočástic SiO_2 .

Seznam použitých zdrojů

- [1] ČSN EN 197-1 *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. 2012.
- [2] PYTLÍK, P. *Technologie betonu*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1997, 346 s. ISBN 80-214-0779-4.
- [3] VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. 3. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1987, 253 s.
- [4] TAYLOR, H. F. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997, 459 s. ISBN 07-277-2592-0.
- [5] SVOBODA, L. *Stavební hmoty* [online]. 3. vyd. Praha, 2013 [cit. 2014-04-27]. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodas/sh/SH3v1.pdf>
- [6] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [7] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR, VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA. *Vlastnosti portlandských cementů směsných*. [online]. [cit. 2014-04-28]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/vlastnosti_portlandskych_cementu_smesnych.pdf
- [8] ČSN EN 206-1 *Beton – Část 1: Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda*. 2001. (vč. změn A1, A2, Z1, Z2, Z3, Z4).
- [9] American Society for Testing and Materials (ASTM) C125. *Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates*. 2007.
- [10] COLLEPARDI, M. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [11] BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: ČSAV, 1961, 1107, [1] s.
- [12] ROVNANÍKOVÁ, P. *Omítky: chemické a technologické vlastnosti*. Vyd. 1. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek - Stop, 2002, 89 s. ISBN 80-86657-00-0.
- [13] BULUT, Ü. Use of Perlite as a Pozzolan Addition in Lime Mortars. In: *Gazi University Journal of Science*. s. 305-313. Dostupné z: <http://www.gujs.gazi.edu.tr/index.php/GUJS/article/viewFile/317/155>
- [14] BOHÁČ, M. *Vývoj cementových směsí pro sklovláknobetonový kompozit* [online]. 2011 [cit. 2014-05-02]. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Miroslava Gregerová. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/15492/prif_d/
- [15] ŠAMALÍKOVÁ, M., POSPÍŠIL, P., LOCKER, J. *Geologie: učební texty pro studenty distančního a denního studia*. Brno: CERM, 1995, 120 s. ISBN 80-214-0608-9.
- [16] REJNUŠ. Suevitský tras: Trasvápenné zdící malty. [online]. 2013 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: http://www.prismaconsult.cz/fotky1136/fotov/_ps_24Suevitsky-tras-trasvap--malty-a-omitky.pdf
- [17] KUŽVART, M. *Ložiska nerudných surovin*. 1.vyd. Praha: Academia, 1984, 439 s.

- [18] ŠVEC, P. Spongilit. *Acre.cz* [online]. [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://www.acre.cz/produkty/spongilit.html>
- [19] BASISTOVÁ, P. *Diatomaceae v sedimentech karpatské předhlubně (lokalita Brno – Královo Pole)* [online]. Brno, 2007 [cit. 2014-03-27]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/162649/prif_b/Bakalarska_prace_Petra_Basistova.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [20] BRADBURY, J. Nature's Nanotechnologists: Unveiling the Secrets of Diatoms. *Plos Biology* [online]. 2004 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://www.plosbiology.org/article/info:doi/10.1371/journal.pbio.0020306>
- [21] ZNACHOR, P. *Rozsivky – podivuhodné řasy v krabičce*. [online]. 2008 [cit. 2014-03-27]. Dostupné z: http://media.rozhlas.cz/_binary/00674777.pdf
- [22] DROCHYTKA, R. *Lehké stavební látky*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1993, 124 s. ISBN 80-214-0514-7.
- [23] YILMAZ, B., EDIZ, N. The use of raw and calcined diatomite in cement production. *Cement and Concrete Composites*. 2008, vol. 30, 202-211.
- [24] FRAGOULIS, D., STAMATAKIS, M. G., PAPAGEORGIOU D., CHANIOTAKIS, E. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. *Cement and Concrete Composites*. 2005, vol. 27, 205-209.
- [25] THOMAS, M. D. *Supplementary cementing materials in concrete*. Boca Raton: CRC Press, 2013, xi, 190 s. ISBN 978-1-4665-7298-0. Dostupné z: <http://books.google.ca/books?id=RoRxC63asoC&printsec=frontcover&hl=cs>
- [26] BENEŠOVÁ, H., VOLFOVÁ, P., PAVLÍKOVÁ, M. Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv. In: *Metakaolin 2010: sborník příspěvků semináře, Brno 18. března 2010*. 1. vyd. V Brně: Vysoké učení technické v Brně, 2010, s. 5-11. ISBN 978-80-214-4064-7.
- [27] KALIVODA, K. Sledování hydratace směsných portlandských cementů. In: *Juniorstav 2007: 9. odborná konference doktorského studia: sborník anotací*. [online]. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2007 [cit. 2014-05-01]. ISBN 978-80-214-3337-3. Dostupné z: http://www.fce.vutbr.cz/veda/JUNIORSTAV2007/pdf/Sekce_4.1/Kalivoda_Karel_CL.pdf
- [28] ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J. Uhlí: zdroje, procesy, užití. Ostrava: Montanex, 2002, 173 s. ISBN 80-7225-063-9.
- [29] American Society for Testing and Materials (ASTM) C618 – 12a. *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete*. 2012.
- [30] NAGRALE, S. D., HAJARE, H., MODAK P. R. Utilization Of Rice Husk Ash. In: *International Journal of Engineering Research and Applications*. 2012. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.416.1166&rep=rep1&type=pdf>
- [31] DELLA, V. P., I. KÜHN, I., HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters*. 2002, vol. 57, 818-821.
- [32] SUA-IAM, G., MAKUL, N. Use of increasing amounts of bagasse ash waste to produce self-compacting concrete by adding limestone powder waste. *Journal of Cleaner Production*. 2013, vol. 57, 308-319.

- [33] SINGH, N. B., SINGH V. D., RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended portland cement. *Cement and Concrete Composites*. 2000, vol. 30, 1485–1488.
- [34] GANESAN, K., RAJAGOPAL, K., THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*. 2007, vol. 29, 515–524.
- [35] BIRICIK, H., AKÖZ, F., BERKTAY, I. I., TULGAR, A. N.. Study of pozzolanic properties of wheat straw ash. *Cement and Concrete Composites*. 1999, vol. 29, 637–643.
- [36] MONZÓ, J., PAYÁ, J., BORRACHEROA, M. V., PERIS-MORA, E. Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content. *Cement and Concrete Composites*. 1999, vol. 29, 87–94.
- [37] VOSTOUPAL, B. *Zpracování čistírenských kalů na ČOV metodou intenzivního kompostování na technický substrát* [online]. České Budějovice, 2009. [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/40507/Zpracovani_cistirenskych_kalu_na_COV__III_FU_2009.doc
- [38] NECHVÍLOVÁ, K. *Oxid křemičitý - vlastnosti a použití tzv. "bílých sazí" a dalších sloučenin křemíku* [online]. Pardubice, 2012 [cit. 2014-05-02]. Dostupné z: http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/47492/2/NechvilovaK_OxidKremicity_AK_2012.pdf. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [39] COLLEPARDI, M. Use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Europe:future directions. *International Workshop on the Use of Fly Ash, Silica Fume and other Siliceous Materials*. Sydney, 1988. Dostupné z: <http://www.encosrl.it/enco%20srl%20ITA/servizi/pdf/aggiunte/4.pdf>
- [40] ZELIĆ, J., RUŠIĆ, D., VEŽA, D., MELLADO, A., KRSTULOVIĆ, R. The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2000, vol. 30, s. 1655–1662.
- [41] SANCHES de ROJAS, M. I., RIVERA, J., FRÍAS, M. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Composites*. 1999, vol. 29, 945–949.
- [42] SIČÁKOVÁ, A. Nanotechnologie vo vývoji betónu. *Stavebné hmoty* [online]. 2010, roč. 6, 1-2/2010, s. 5-9 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.stavebnehmoty.eu/media.php?mid=244>
- [43] RAHMAN, I. A., PADAVETTAN, V. *Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review* [online]. 2012 [cit. 2014-05-03]. DOI: 10.1155/2012/132424. Dostupné z: <http://downloads.hindawi.com/journals/jnm/2012/132424.pdf>
- [44] QUERCIA, G., BROUWERS, H. J. H. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. In: *8th fib PhD Symposium in Kgs. Lyngby, Denmark* [online]. 2010 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: [http://www.researchgate.net/profile/George_Quercia_Bianchi/publication/257029738_Application_of_nano-silica_\(nS\)_in_concrete_mixtures/file/60b7d5243e5e804358.pdf](http://www.researchgate.net/profile/George_Quercia_Bianchi/publication/257029738_Application_of_nano-silica_(nS)_in_concrete_mixtures/file/60b7d5243e5e804358.pdf)
- [45] SOBOLEV, K., FLORES, I., TORRES-MARTINEZ, L. M., VALDEZ, P. L., ZARAZUA E., CUELLAR, E. L. Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cement-based materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3*. Praha; 2009. s. 139-48.

- [46] JO, B. W., KIM, Ch. H., TAE, G., PARK, J. B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*. 2007, vol. 21, 1351–1355.
- [47] SENFF, L., LABRINCHA, J. A., FERREIRA, V. M., HOTZA, D., REPETTE, W. L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*. 2009, vol. 23, 2487-2491.
- [48] ZHANG, Min-Hong, ISLAM, J., PEETHAMPARAN, S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cement and Concrete Composites*. 2012, vol. 34, 650-662.
- [49] HOU, P., WANG, K., QIAN, J., KAWASHIMA, S., KONG, D., SHAH, S. P. Use Effects of colloidal nanoSiO₂ on fly ash hydration. *Cement and Concrete Composites*. 2012, vol. 34, 1095-1103.
- [50] SAID, A. M., ZEIDAN, M. S., BASSUONI, M. T., TIAN, Y. Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 36, 838-844.
- [51] KONG, D., DU, X., WEI, S., ZHANG, H., YANG, Y., SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 37, 707-715.
- [52] SHI, C., ZHENG, K. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*. 2007, vol. 52, s. 234-247.
- [53] CHEN, C. H., HUANG, R., WU, J. K., YANG, C. C. Waste E-glass particles used in cementitious mixtures. *Cement and Concrete Research*. 2006, vol. 36, s. 449-456.
- [54] CASSAR, J., CAMILLERI, J. Utilisation of imploded glass in structural concrete. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 29, 299-307.
- [55] SHAO, Y., LEFORT, T., MORAS, S., RODRIGUEZ, D. Studies on concrete containing ground waste glass. *Cement and Concrete Research*. 2000, vol. 30, s. 91-100.
- [56] PARHIZKAR, T., NAJIMI, M., POURKHORSHIDI, A. R., JAFARPOUR, F., HILLEMEIER, B., HERR, R. Proposing a New Approach for Qualification of Natural Pozzolans. *Scientia Iranica*. 2010, vol. 17, s. 450-456. Dostupné z: http://sid.ir/en/VEWSSID/J_pdf/9552010A604.pdf
- [57] DONATELLO, S., TYRER, M., CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*. 2010, vol. 32, s. 121-127.
- [58] PADUA, P. G. Lamezon de. *Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cimentos aditivados com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar in natura e beneficiadas* [online]. Belo Horizonte, 2012 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-95YK6J>. Disertační práce. Universidade Federal de Minas Gerais.
- [59] ROGERS, S. B. *Evaluation and Testing of Brick Dust as a Pozzolan Additive to Lime Mortars for Architectural Conservation* [online]. Philadelphia, 2011 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: http://repository.upenn.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1178&context=hp_theses. Diplomová práce. University of Pennsylvania.
- [60] ČSN EN 196-5 *Metody zkoušení cementu – Část 5: Zkoušení pucolanity pucolánových cementů*. 2011.

- [61] CHROMÁ, M. Studium a modelování karbonátce betonu.[online]. Brno, 2012 [cit. 2014-05-02]. Dostupné z:
https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/12542/Chroma_disertacni_prace.pdf
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 143 s.
- [62] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 593. *Standard Specification for Fly Ash and Other Pozzolans for Use With Lime for Soil Stabilization*. 2006.
- [63] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 311. *Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete*. 2005.
- [64] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 109/C 109M. *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. 2007.
- [65] ČSN 72 2072-1 *Popílek pro stavební účely - Část 1: Popílek jako aktivní složka maltovin*. 2013.
- [66] ČSN 72 2071 *Popílek pro stavební účely – Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení*. 2011.
- [67] PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHEROA, M. V., MELLADO, A., ORDOÑEZ, L. M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Composites*. 2001, vol. 31, s. 227-231.
- [68] TEGEL, M. *Slévárenské formovací směsi s cementovými pojivy: zkrácená verze*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2001, 26 s. ISBN 80-214-2040-5.
- [69] Determination of the reactive silicon dioxide (SiO₂ react) of fly ash. *European Coal Combustion Products Association e.V.* [online]. [cit. 2014-05-05]. Dostupné z:
http://www.ecoba.com/test_procedures.html
- [70] ČSN EN 196-2 *Metody zkoušení cementu – Část 2: Chemický rozbor cementu*. 2013.
- [71] Pozzolan. CR MINERALS COMPANY, LLC. *CR Minerals* [online]. [cit. 2014-05-06]. Dostupné z:
<http://www.crminerals.com/products/pozzolan.html>
- [72] MALHOTRA, V. *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete: Proceedings third International Conference Trodheim, Norway 1989*. Detroit: American Concrete Institute, 1989, 7, 762 s.
- [73] BENTZ, D. P., DURÁN-HERRERA, A., GALVEZ-MORENO, D. Comparison of ASTM C311 Strength Activity Index Testing vs. Testing Based on Constant Volumetric Proportions. *Journal of ASTM International* [online]. 2011 [cit. 2014-05-23]. Dostupné z:
<http://concrete.nist.gov/~bentz/C311comparisonpaper.pdf>

Seznam použitých zkratek a symbolů

AKR	alkalicko-křemičitá reakce
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	specifický povrch stanovený teorií Brunauer–Emmett–Teller
CEM	cement
CEN	normalizovaný písek
EDTA	ethyldiamintetraoctová kyselina
ekv.	ekvivalentní
ER-3	diatomit Enorandall 3
ER-7	diatomit Enorandall 7
EXP	expandovaný perlit EP 150
hm.	hmotnostní
chem.	chemická
max.	maximální
min	minuta
NS	nanosilika
n-SiO₂	AEROSIL 200
p-cement	portlandský cement
PE	polyethylen
PFBC	Pressurised Fluidised Bed Combustion – fluidní spalování za zvýšeného tlaku
POPS	popel ze slámy
REF	referenční
RFA	rentgenová fluorescenční analýza
SAI	Strength Activity Index = pevnostní index aktivity
SEM	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
SKLO	mleté sodnovápenaté sklo
teoret.	teoretické
TEOS	tetraethyl-orthokřemičitan
TMOS	tetramethyl-orthokřemičitan
w	vodní součinitel
μ-SiO₂	křemičitý úlet (mikrosilika)
ρ	měrná hmotnost (hustota)