



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE, TECHNOLOGIE A
VLASTNOSTI MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY, TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF
MATERIALS

SYNTÉZA ALUMINÁTOSILIKÁTOVÝCH SYSTÉMŮ NA BÁZI GEOPOLYMERŮ ORIENTOVANÁ NA VYUŽÍVÁNÍ SEKUNDÁRNÍCH SUROVIN

SYNTHESIS OF ALUMINOSILICATE SYSTEMS BASED ON ALKALI ACTIVATION OF
INDUSTRIAL BY-PRODUCTS

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. LUKÁŠ KALINA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2011

KALINA, L. *Syntéza aluminosilikátových systémů na bázi geopolymérů orientovaná na využívání sekundárních surovin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 106 s. Školitel prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem školitele a děkana FCH VUT.

.....
podpis doktoranda

Poděkování

Děkuji svému školiteli prof. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc. a Ing. Františkovi Šoukalovi, Ph.D. za cenné rady, čas a připomínky. Dále děkuji celé mé rodině a mé přítelkyni za poskytnutí důležitého zázemí potřebného pro vznik této práce.

ABSTRAKT

Produkty na bázi hydratace portlandského cementu jsou nejběžnějšími stavebními materiály. Nicméně je velmi dobře známo, že produkce cementu nejen spotřebovává významné množství přírodních zdrojů a energie, ale také dochází k uvolnění značného množství oxidu uhličitého (CO₂) do atmosféry. Cílem této práce je vyvinout nový materiál podobný materiálu na bázi hydratovaného cementu, který je méně energeticky náročný a navíc šetrný k životnímu prostředí. Tato práce prezentuje přípravu, složení a vlastnosti anorganického aluminosilikátového polymeru, nazvaného geopolymery, vyvinutého z vysokopecní strusky a popílku aktivovaného hydroxidem sodným a cementářskými odprašky. Studium mikrostruktury je založeno na metodách SEM-EDX-WDX, TG-DTA-EGA a XRD.

ABSTRACT

Portland cement-based products are the most commonly used building materials. However, it is well known that the production of OPC not only consumes a significant amount of natural resources and energy but also releases high quantity of carbon dioxide (CO₂) to the atmosphere. Purpose of this work is to develop new cementitious material similar to Portland cement-based concrete, which is convenient in terms of energy and is environmental-friendly at once. This work presents preparation, composition and properties of inorganic aluminosilicate polymer, called geopolymer, synthesized from blast furnace slag and fly ash, activated by sodium hydroxide and cement kiln dust. Study of the microstructure was based on SEM-EDX-WDX, TG-DTA-EGA and XRD analysis.

KLÍČOVÁ SLOVA

geopolymer, alkalická aktivace, sekundární suroviny, cementářské odprašky

KEYWORDS

geopolymer, alkali activation, by-product materials, cement kiln dust

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	CÍL PRÁCE	7
3	TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1	POJEM GEOPOLYMER	8
3.2	VYUŽITÍ GEOPOLYMERŮ	10
3.3	ALKALICKÝ AKTIVÁTOR	12
3.4	SEKUNDÁRNÍ SUROVINY PRO PŘÍPRAVU GEOPOLYMERŮ	13
3.4.1	<i>Struska</i>	<i>13</i>
3.4.1.1	Produkce vysokopecní strusky	13
3.4.1.2	Chemické vlastnosti vysokopecní strusky	14
3.4.1.3	Alkalická aktivace vysokopecní strusky	17
3.4.2	<i>Popílký a jejich produkce</i>	<i>22</i>
3.4.2.1	Chemické vlastnosti popílků	22
3.4.2.2	Alkalická aktivace popílku	23
3.4.2.3	Alkalická aktivace systému popílku s přidavkem strusky	26
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1	PŘEHLED POUŽITÝCH SUROVIN	27
4.1.1	<i>Elektrárenské popílký</i>	<i>27</i>
4.1.2	<i>Struska</i>	<i>27</i>
4.1.3	<i>Alkalický aktivátor</i>	<i>27</i>
4.2	ANALÝZY POUŽITÝCH SUROVIN	28
4.2.1	<i>Laserová difrakce</i>	<i>28</i>
4.2.2	<i>Termická analýza druhotných surovin (TG-DTA, EGA)</i>	<i>30</i>
4.2.2.1	Vysokoteplotní popílký	31
4.2.2.2	Fluidní popílký	34
4.2.2.3	Cementářské odprašky	34
4.2.3	<i>Rentgenová difrakční analýza druhotných surovin (XRD)</i>	<i>37</i>
4.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ	39
4.4	MECHANICKÉ VLASTNOSTI GEOPOLYMERNÍCH MATRIC	40
4.5	SLEDOVÁNÍ TVORBY VÝKVĚTŮ GEOPOLYMERNÍCH MATRIC	44
4.6	OBJEMOVÁ EXPANZE GEOPOLYMERNÍCH MATRIC	45
4.7	ISOPERIBOLICKÁ KALORIMETRIE POJIV	49
4.8	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA POJIV (XRD)	51
4.9	TERMICKÁ ANALÝZA POJIV (TG-DTA, EGA)	55
4.9.1	<i>Termická analýza CKD pojiva v průběhu tvrdnutí</i>	<i>55</i>
4.9.2	<i>Termická analýza CKD pojiva</i>	<i>59</i>
4.10	STUDIUM MIKROSTRUKTURY GEOPOLYMERNÍCH POJIV	62
4.11	TRVANLIVOST GEOPOLYMERNÍCH MATRIC	73
4.11.1	<i>Odolnost CKD pojiva proti síranové korozi</i>	<i>73</i>
4.11.2	<i>Odolnost CKD pojiva proti působení kyselin</i>	<i>75</i>
4.11.3	<i>Odolnost CKD pojiva proti karbonataci</i>	<i>76</i>

4.11.4	<i>Odolnost CKD pojiva proti zmrazování a rozmrazování</i>	80
4.12	APLIKACE CKD GEOPOLYMERNÍHO BETONU	82
5	ZÁVĚR	84
6	LITERATURA	86
7	ZKRATKY A SYMBOLY	90
8	PŘÍLOHY	91
8.1	FLUORESCENČNÍ PRVKOVÁ ANALÝZA (XRF)	91
8.1.1	<i>Vysokoteplotní popílky</i>	91
8.1.2	<i>Fluidní popílky úletové</i>	93
8.2	RETGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD)	94
8.2.1	<i>Vysokoteplotní popílky</i>	94
8.2.2	<i>Fluidní popílky úletové</i>	101
8.2.3	<i>Cementářské odprašky</i>	104
8.2.4	<i>Vysokopecní struska</i>	106

1 ÚVOD

Pod pojmem „polymery“ nerozumíme pouze syntetické organické makromolekulární látky, plasty nebo různé přírodní materiály (organické či hybridní anorganicko-organické biopolymery), ale i četné čistě anorganické látky přírodní či technogenní, jejichž vznik či příprava je založena rovněž na polymeraci či polykondenzaci. Důležitou skupinou těchto materiálů převážně amorfni struktury jsou geopolymery [28].

Na celém světě jsou ročně vyprodukovány miliony tun odpadních materiálů. Často tyto materiály obsahují těžké kovy, které negativně působí na životní prostředí. V současné době je snaha o využití těchto odpadních materiálů s cílem odvrátit vzrůstající zamoření planety toxickými látkami. Velké množství odpadů, tj. popílků, vzniká v tepelných elektrárnách a teplárnách, kdy z kotelních zařízení odpadá značné množství tuhých zbytků. Jejich množství a charakter je dán především vlastnostmi paliva, druhem a účinností kotelního zařízení a odlučovačů kouřových plynů. Velká část těchto odpadních produktů je stále skládkována nebo ukládána do povrchových lomů nebo do hlubinných dolů. Je tedy zapotřebí technologie, která bude moci jednoduše a levně zpracovávat velké množství těchto materiálů. Důležitou roli také hraje ekonomická stránka. Výrobním závodům se musí vyplatit tyto odpady recyklovat namísto pouhého odvozu na skládku [21,26,27]. Naším cílem je tedy využít popílků jako výchozí surovinu pro výrobu stavebních materiálů.

Dalším důvodem proč využívat sekundární suroviny je značné zvyšování produkce stavebních materiálů probíhající v celosvětovém měřítku, kdy spotřeba portlandského cementu stále roste. Výroba portlandského cementu je však energeticky náročná. Průmysl zabývající se výrobou PC je třetí energeticky nejnáročnější hned po výrobě hliníku a oceli, kdy na výrobu jedné tuny cementu je zapotřebí přibližně 4 GJ energie [1,3].

S výrobou cementu zároveň roste i produkce CO_2 , kdy během výroby 1 tuny portlandského slínku vzniká celkem 1 tuna CO_2 , z toho 0,55 t se uvolní při kalcinaci vápence a zbylých 0,4 t je způsobeno spalováním paliva. Emise oxidu uhličitého vytváří spolu s dalšími plyny skleníkový efekt, což vede ke změnám klimatu v důsledku globálního oteplování.

Snaha o snížení produkce portlandského cementu vede k alternativě, která nabízí použití alkalicky aktivovaných pojiv. I když portlandský cement bude ještě minimálně několik desetiletí naší maltovinou č. 1, pokroky aplikovaného výzkumu v oblasti alkalické aktivace vedlejších průmyslových produktů nenechávají na pochybách, že se tyto alkalicky aktivované druhotné suroviny stanou jedním z ekologicky i ekonomicky nejvýznamnějších materiálů 21. století [5,9,10,13].

2 CÍL PRÁCE

Disertační práce je zaměřena na vývoj a výzkum alkalicky aktivovaných systémů na bázi geopolymerních struktur připravených z velkoobjemově produkováných průmyslových odpadů a jejich následná aplikace ve stavebnictví. Pro tuto práci byly tedy vytyčeny následující cíle:

- literární rešerše na téma alkalická aktivace druhotných surovin
- charakteristika vhodných odpadních surovin pro přípravu geopolymerních matic
- sledování mechanických vlastností připravených kompozitů
- popis mikrostruktury a morfologie alkalicky aktivovaných systémů

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Pojem geopolymery

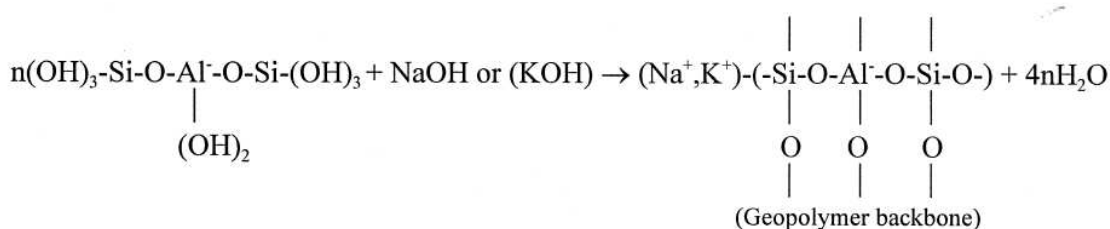
Název geopolymery přinesl prof. Davidovits a přispěl k velkému rozvoji výzkumu alkalické aktivace. I když předtím se výzkumem alkalické aktivace se zabývala řada pracovišť, zejména v padesátých letech v Kyjevě, následně pak i v Polsku, v Československu, Finsku, Rumunsku a později i v dalších státech, prof. Davidovits se zasloužil o významnou publicitu těchto materiálů, když patentoval pojiva založená na alkalické aktivaci metakaolinu roztokem hydroxidu, uhličitanu nebo křemičitanu sodného, či draselného, která jsou připravena bez přítomnosti vápenaté složky a zejména když těmto pojivům dal atraktivní historický podtext o možnostech, že tyto materiály byly používány ve starém Egyptě při stavbě pyramid. Toto pojivo nazval geopolymery a zahrnul tyto materiály do skupiny polysialátů.

Obecný zápis polysialátů vystihuje vzorec $M_n\{-(Si-O)_z-Al-O\}_n \cdot wH_2O$, kde z vyjadřuje poměr $SiO_2:Al_2O_3$, M je kationt alkalického kovu a n je stupeň polykondenzace. Davidovits zavedl teorii, podle které je geopolymery látka, která vzniká anorganickou polykondenzací tzv. geopolymery, kdy ^{27}Al NMR spektrum musí obsahovat pík kolem 55 ppm. Hliník tedy musí být pouze v koordinaci 4. Pokud tato podmínka není splněna, produkt se nemůže nazývat geopolymery, ale alkalicky aktivovaný materiál. Tato velice striktní formulace však zahrnuje jen materiály, které vznikly alkalickou aktivací čistého metakaolinu. Dnes se začíná pro tyto sodné, draselné aluminosilikáty zavádět termín „pravé“ geopolymery a pro další materiály s jistým obsahem N(K)ASH gelu, ale též s obsahem vápenaté či jiné složky např. ve formě CSH gelu se doporučuje název „geopolymerní materiály“. Nicméně lze konstatovat, že se odbornou veřejností přijatý výstižný název „geopolymery“ vžil a dnes se již používá obecně pro všechny, i vícesložkové alkalicky aktivované aluminosilikáty. Jejich společným znakem je amorfní trojrozměrná mikrostruktura s nahodilým uspořádáním křemičitanových a hlinitanových tetraedrů s kationem alkalického kovu vyvažující náboj $[Al(OH)_4]^-$. Lze je považovat za prekurzory zeolitů, vzájemně se lišících chemickým složením, způsobem přípravy a vlastnostmi [12,23,29].

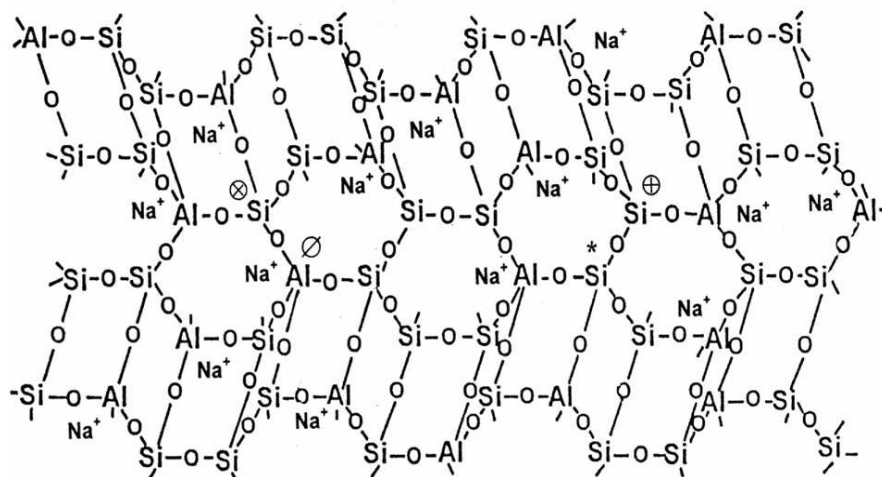
Výsledky, které byly až dosud publikovány nám dávají možnost prohlásit, že geopolymerní materiály [8]:

- nemají monolitickou strukturu typu polysialát-siloxo
- alkalický kationt (K,Na) je přítomný ve struktuře v solvované formě, je vázán slaběji než v krystalické struktuře zeolitů (tento fakt vede k potenciálnímu nebezpečí tvorby výkvětů)
- je charakterizován náhodně trojrozměrným uspořádáním
- reprezentuje pórovitý materiál s póry o velikosti od nanometrů po mikrometry
- obsahuje vodu v pórech a v gelu
- voda hraje roli nosiče alkalického aktivátoru a „reologickou“ vodu
- krystalické a amorfní hydráty se objevují pouze v přítomnosti strusky, nebo v materiálu bohatém na vápník

Mechanismus zesítnění a tuhnutí geopolymerních materiálů stále ještě není zcela objasněn, stejně tak jako není popsána reakční kinetika. Nicméně je známo, že geopolymerní novotvary

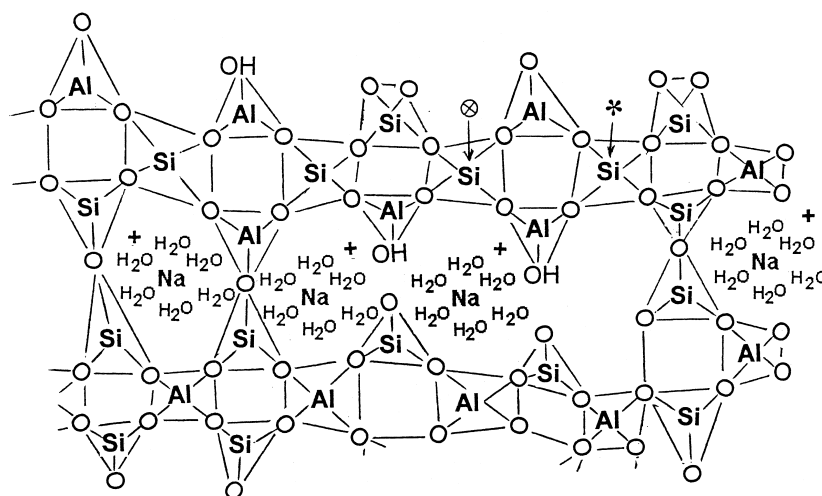
[illegible]

Strukturální model geopolymery vypracoval Davidovits [4] na základě alkalické aktivace metakaolinu. V tomto modelu předpokládá v podstatě monolitický polymer podobný organickému polymeru (obr. 2).



Další pokrok ve výzkumu mikrostruktury produktů alkalické aktivace (geopolymerace), který byl založen na celé řadě metod jako je například termická analýza, porozimetrie a MAS NMR spektroskopie (Si, Al a především Na) dovoluje poněkud poupravit tuto koncepci. Na základě výše uvedených analýz Barbarosa [6] navrhl modifikovaný model (obr. 3). Model

vychází z výsledků NMR spektroskopie, která prokázala, že geopolymerní materiály mají NMR spektra podobná jako alumino-silikátová skla. Oba materiály vykazují trojrozměrné uspořádání. Nicméně liší se tím, že ve struktuře skla není přítomna ani voda ani póry [8].



Obr. 3: Barbarosiv model geopolymerní struktury

3.2 Využití geopolymérů

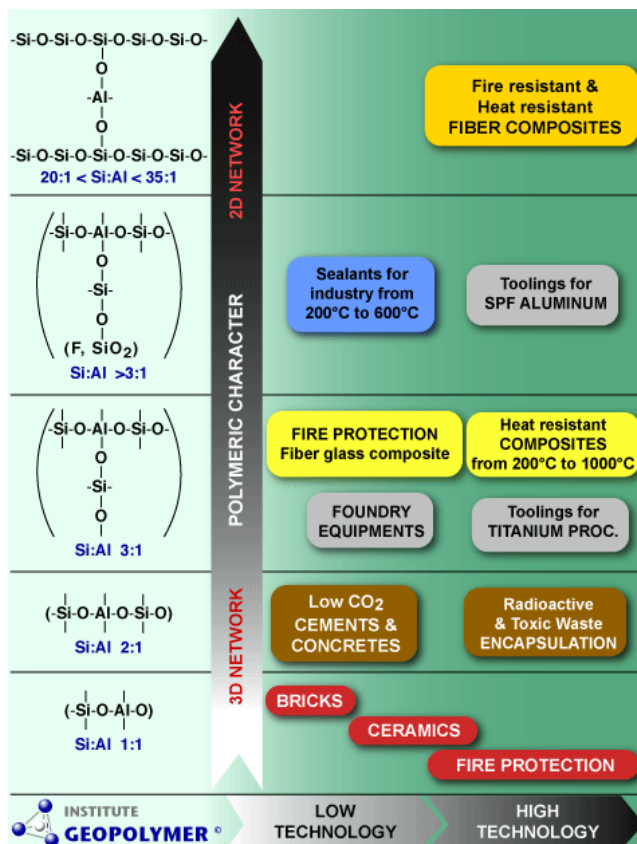
Geopolymerní materiály jsou pro své velice dobré vlastnosti, jako je vysoká počáteční pevnost, nízká propustnost a odolnost vůči kyselému prostředí, využitelné pro celou řadu možných aplikací.

V ČR se výroba některých konstrukčních prvků na bázi alkalicky aktivované strusky či popílků začíná nadějně rozvíjet. Podstatně pokročilejší jsou v aplikacích na Ukrajině, kde již v roce 1981 byl postaven první 23-podlažní dům v Lipěcku (obr. 4). Jednou z hlavních výhod, které velmi kladně ovlivňují urychlení výroby geopolymerních materiálů a konstrukčních prvků pro různé účely je dostupnost a nízká až nulová cena výchozích materiálů – strusky a zejména popílků. Ve stavebnictví se uplatňují při výrobě dlaždic, prachů, vlnolamů, kanalizačních konstrukcí, při rekonstrukci a záchraně památkových objektů, v sochařství, v silničním stavitelství a stabilizaci půd, při úpravě krajiny atd. [13,22,26].

Jako jedna z hlavních oblastí využitelnosti geopolymérů je imobilizace toxických odpadů obsahující například arsen, rtuť a olovo, kdy v současnosti probíhá celá řada výzkumů za účelem pochopení mechanismu včlenění těžkých prvků do geopolymerní matrice [24,25]. Vlastnosti a využití geopolymérů určuje poměr atomů Si:Al v polysialátové struktuře. Nízký poměr Si:Al (1,2,3) vede k vytvoření 3D-sítě, která je velmi pevná. Při vysokém poměru Si:Al (vyšší než 15) dochází u geopolymerních materiálů k tvorbě lineárního polymerního řetězce. Schéma možného použití geopolymerních materiálů v závislosti na poměru Si/Al znázorňuje obr. 5 [20].



Obr. 4: 23-podlažní dům v Lipčeku [16]



Obr. 5: Použití geopolymérů v závislosti na poměru Si:Al [20]

3.3 Alkalický aktivátor

Nejběžnějším aktivátorem je roztok hydroxidu sodného a křemičitanu sodného, kdy se s výhodou využívá vyššího silikátového modulu ve vodním skle. Aktivátory na bázi draslíku jsou používány zřídka, a to zejména díky vyšší ceně. Na druhé straně důvod užití draselných aktivátorů spíše než sodných spočívá především v tom, že tyto aktivátory významně redukuje tvorbu výkvětů. Při aktivaci je vhodné, aby molární koncentrace alkalické složky byla stejná jako složky hlinité. Je-li značně vyšší, může dojít k bobtnání tuhnutí kompozitu tvorbou hydrátu křemičitanu sodného, což je podstatou destrukce běžných ztvrdlých betonů (tzv. alkalické rozpínání). Zásadní roli hraje i obsah vody, kdy při požadovaných vyšších pevnostech kompozitu, je výhodné pracovat s patřičně nízkým vodním součinitelem [38].

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících pevnost výsledných produktů je pH alkalického aktivátoru. Phair a van Deventer [11] studovali vliv různého pH na pevnost geopolymerního materiálu. Výsledek práce ukázal, že vzorky při pH = 14 měly asi padesátkrát větší pevnost v tlaku než při pH = 12. Tuto skutečnost ovlivňují dva hlavní faktory: Se zvyšujícím se pH totiž dochází k tvorbě krátkých řetězců oligomerů a monomerních silikátů, které tak mohou vytvářet geopolymerní pojivovou fázi. Druhým faktorem, který značně přispívá geopolymerní reakci, je zvětšující se množství hlinitanových aniontů rozpuštěných z původního aluminosilikátového materiálu.

Dalším z faktorů, které mají vliv na pevnost geopolymerního materiálu je druh používaného alkalického aktivátoru. Na^+ a K^+ kationy mají tento efekt odlišný a to v důsledku jejich rozdílné velikosti. Kation s menší velikostí podporuje tvorbu malých silikátových oligomerů, jako například silikátové monomery, dimery a trimery. Proto můžeme očekávat, že Na^+ s menším iontovým poloměrem bude v reakcích více aktivnější než K^+ , což vede k lepšímu rozpuštění aluminosilikátu. Tuto teorii potvrdili ve své studii Xu a van Deventer [7], kteří zkoumali chování přírodních aluminosilikátů aktivovaných buď NaOH, nebo KOH. Výsledky ukázaly, že všechny alkalicky aktivované přírodní sloučeniny vykazovaly větší pevnosti při použití KOH-aktivátoru, navzdory tomu, že se dané minerály rozpouštěly lépe při užití NaOH. Tuto skutečnost vysvětlil Phair a van Deventer [11] následovně; jelikož K^+ kationy mají menší „hydratační povrch“ než Na^+ , dochází proto k polykondenzačním reakcím, které vytvářejí těsnější a hustší zesílení, což vede i k celkově větší pevnosti geopolymerní matrice.

Použitý druh alkalického aktivátoru má rovněž vliv na tvorbu výkvětů. Ve studii F. Škváry [42] se atomy Na nebo K v geopolymerních strukturách vyskytují ve formě $\text{Na},\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ (obr. 1) spíše než jako samostatné kationty Na^+ , K^+ . Vazba $\text{Na},\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ je slabší než Na^+ , K^+ . Z tohoto důvodu tento fakt vede k vyšší vyluhovatelnosti Na ze struktury a tedy vytvoření výkvětů. Výkvětům lze předcházet záměnou sodného za draselný alkalický aktivátor, protože K_2CO_3 nevytváří viditelné hydráty. Rozpustnost K_2CO_3 , který se tvoří na povrchu alkalicky aktivovaného materiálu je vyšší než u $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, proto v kontaktu s vodním prostředím se rozpouští prakticky bez tvorby viditelných výkvětů.

Díky vysoké ceně alkalických aktivátorů jako jsou hydroxidy a vodní skla je snaha o jejich nahrazení odpadními surovinami. Cementářské odprašky, díky vysokému množství alkálií a v podstatě zanedbatelnou cenou, se nabízejí jako možná alternativa.

V dílčích provozech cementárny vzniká jistý podíl velmi jemných, pevných částic, které je nutno hlavně z hygienických i ekonomických důvodů zachycovat. K odstraňování částic velmi malých rozměrů se používá elektrofiltrů. Princip jejich funkce je založen v záporném nabití částic po průchodu elektrickým polem a jejich přitažení ke kladně nabitě stěně filtru. Velkou předností elektrofiltrů je jejich vysoká účinnost dosahující až 99 % i to, že odlučují i částice menší než 10 μm . Využití těchto materiálů je v současné době velmi sporadické, nejčastěji se používají jako plnivo do asfaltu pro chodníky a střešní krytiny, každý rok jsou však miliony tun odváženy na skládku. Nicméně velký obsah alkálií, sulfátů a volného vápna dělají odprašky výborným alkalickým aktivátorem pucolánových materiálů.

Při nízkém pH, menším než 11,5, u latentně hydraulických látek jako je například vysokopecní struska nedochází k jejímu rozpuštění z důvodu vytvoření vrstvy aluminosilikátu na povrchu zrn strusky, která zpomalí další hydrataci. Odprašky díky velkému množství sodných a draselných solí, které při kombinaci s vápnem reagují vzájemnou výměnou Ca^{2+} a OH^- iontů, vytvářejí sodné a draselné hydroxidy. Roztok tak vykazuje vysoké pH, což vede k rozložení depolymerovaného aluminosilikátového skla vysokopecní strusky.

Použití a účinnost odprašků jako alkalického aktivátoru vysokopecní strusky se odvíjí od jejich fyzikálních a chemických vlastností, především tedy obsahu alkálií, volného vápna a sulfátů. Dá se očekávat, že vysoký podíl volného vápna zlepšuje hydratační proces [49,50].

3.4 Sekundární suroviny pro přípravu geopolymérů

Pro přípravu geopolymérů lze využít velkoobjemově produkováné průmyslové druhotné suroviny, jako například strusky a popílký, které jsou již dnes dobře známy jako pucolánové nebo latentně hydraulické látky přidávající se do cementu. Toto využití současně přináší jak ekonomické, tak i ekologické výhody. Není tedy třeba hledat vhodné přírodní suroviny [31].

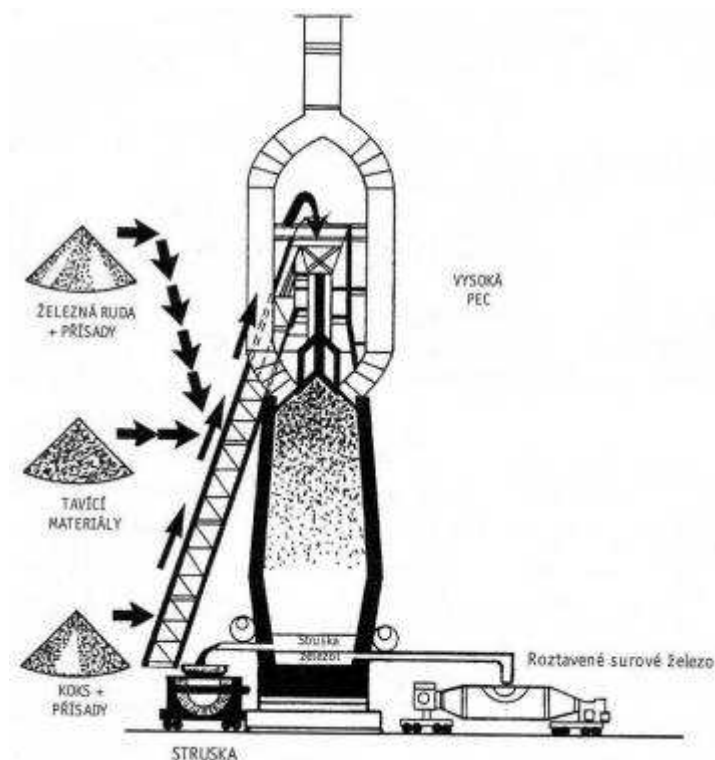
3.4.1 Struska

Jeden z nejběžnějších materiálů pro přípravu geopolymerních kompozitů je struska. Obecně lze strusky rozdělit na ocelářenské strusky, vysokopecní strusky, neželezné strusky a strusky po výrobě fosforu. Následující část bude zaměřena na vysokopecní strusku, jejíž alkalickou aktivací se zabývá odborná veřejnost již řadu let.

3.4.1.1 Produkce vysokopecní strusky

Vysokopecní struska je vedlejším produktem při výrobě surového železa ve vysoké peci. Struska musí vykazovat takové složení, které umožňuje, aby popel z koksu a hlušina ze železné rudy mohly opustit vysokou pec jako tavenina. K tomuto účelu jsou do vsázky přidávány v souladu s technologií struskotvorné přísady jako vápenec, kazivec, křemen apod., takže nakonec zůstává chemické složení nečistot ve velmi dobře definované oblasti fází na $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ fázovém diagramu. Po chemické stránce má tedy struska zcela konstantní složení, kterému věnují pozornost i metalurgové, protože jakákoliv odchylka od něj znamená výrazné zvýšení spotřeby energie a zvýšení ceny. Roztavená struska má mnohem nižší specifickou hmotnost, kolem 2 800 kg/m^3 , než surové železo, která má asi 7 000 kg/m^3 , takže

struska se nachází vždy na povrchu roztaveného železa a může být vypuštěna odděleně (obr. 6) [16,17].



Obr. 6: Schéma vysoké pece a vzniku vysokopecní strusky [17]

3.4.1.2 Chemické vlastnosti vysokopecní strusky

Chemické vlastnosti vysokopecní strusky jsou těsně spjaty s jejím chlazením. V prvním případě může být struska ponechána, aby pomalu chladla, přičemž obsahuje krystalické Ca–Al–Mg silikáty. Melilit, pevný roztok gehlenitu C_2AS a ackermanitu C_2MS_2 (obr. 7), je nejběžnějším minerálem. Ostatní fáze jsou uvedeny v tab. 1. Jediná krystalická sloučenina v pomalu chladnoucí strusce, která má hydraulické vlastnosti, je β - C_2S . Takto vzniklá krystalická vysokopecní struska má jen malé, nebo nemá prakticky žádné hydraulické vlastnosti. Tento materiál může být použit jen jako kamenivo například do betonu nebo asfaltu [16,17].

Tab.1: Minerály ve strusce chlazené vzduchem

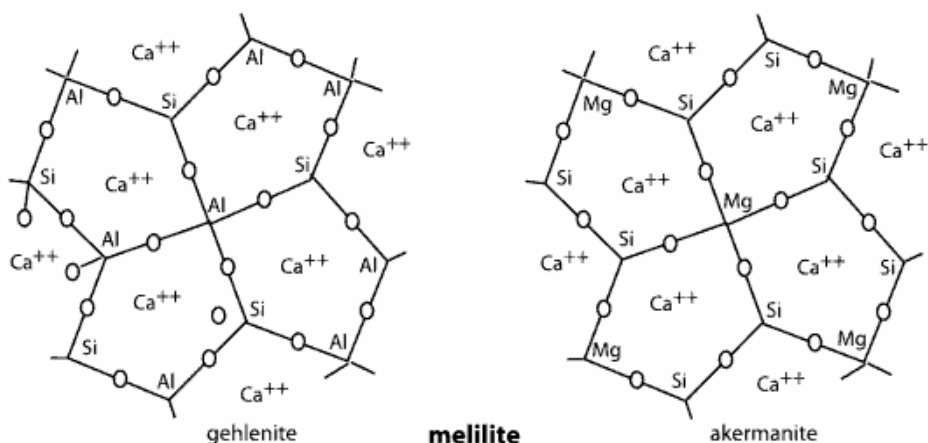
Názvy minerálů	Chemický vzorec	Zkratka
Melilit	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{AS} + \text{C}_2\text{MS}_2$
Merwinitt	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	C_3MS_2
Dikalcium silikát	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Rankinit	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	C_3S_2
Wollastonit	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	CS
Diopsid	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	CMS_2
Monticellit	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	CMS
Spinel	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	MA
Magnesium silikát	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	M_2S
Sulfidy	CaS, MnS, FeS	
Další	FeO, Fe_2O_3	

Pokud je struska po vypuštění z pece skrácena vodou, tuhne ve skelném stavu a tak se mohou zabezpečit její latentně hydraulické vlastnosti. „Hašení“ strusky bývá provedeno třemi různými způsoby. Roztavená struska může být:

Vypuštěna do velkého vodního bazénu, kde se disperguje do drobných částic jako hrubý písek; se označuje jako granulovaná struska.

Hašena přímo tekoucí vodou, jakmile vytéká ven z vysoké pece do metalurgické stoky. Také v tomto případě získává podobu hrubého písku a je označována jako granulovaná struska.

Pokud je zvláštním kotoučem vymrštěna do vzduchu, takže k hašení dochází kombinací vody a vzduchu pak má ochlazená struska podobu víceméně sférických sbalků (pelet) a je obvykle označována jako peletizovaná struska. [16,17,20].



Obr. 7: Melilit, pevný roztok gehlenitu a akermanitu [20]

Dobře vyhašená struska neobsahuje žádné krystalicity. Chemické složení této strusky je definováno systémem $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ a je popsáno buď jako směs fází o složení podobné gehlenitu ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) a akermanitu ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), stejně tak jako

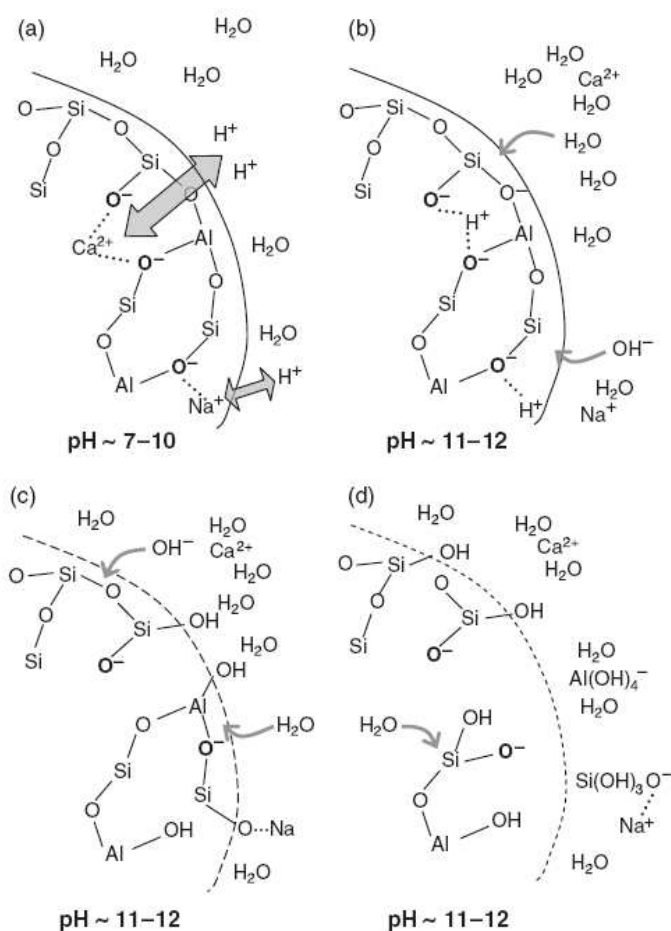
depolymerované kalcium aluminosilikátové sklo. Stupeň depolymerace (DP) je úzce spjat s reaktivitou strusky a je definován jako molární poměr volného Ca a Si. Pokud předpokládáme, že veškerý Mg je přítomný v akermanitu a Al v gehlenitu můžeme DP vypočítat následovně:

$$DP = \frac{n(CaO) - 2n(MgO) - n(Al_2O_3) - n(SO_3)}{n(SiO_2) - 2n(MgO) - 0,5n(Al_2O_3)} \quad (1)$$

Tento poměr je obvykle pro granulovanou vysokopecní strusku v rozmezí 1,3–1,5. Vyšší hodnota signalizuje více depolymerovaný, tedy více reaktivnější systém.

Reaktivitu strusky rovněž ovlivňuje i velikost částic. Například částice strusky > 20 µm reagují velmi pomalu, zatímco částice < 2 µm zreagují kompletně přibližně do 24 hodin. Z toho vyplývá, že pokud při geopolymerci bude kontrolována distribuce částic bude též řízen i vývoj pevností [45].

Na rentgenovém difraktogram u dobře vyhašené strusky můžeme pozorovat pouze jedno maximum, jehož střed odpovídá hlavnímu píku melilitu. Ze znalostí získaných ze syntézy zeolitů je známo, že hořčík vyskytující se v přírodních minerálech nemá za následek formaci zeolitů na bázi hořčíku. Z chemie geopolymérů tedy vyplývá, že gehlenit je reaktivní fáze s efektivním potenciálem pro vytvoření geopolymerního prekurzoru [17,20].



Obr. 8: Mechanismus rozpouštění aluminosilikátové skelné fáze [45]

Absolutní množství hliníku a míra jeho rozpustnosti upravuje vlastnosti konečného geopolymu. Termodynamické výpočty prokázaly, že vazby Al(IV)–O–Si jsou slabší než Si–O–Si vazby, stejně tak jako jsou slabší vazby v modifikovaném řetězci. Tyto modifikované řetězce jsou například aluminosilikátová skla obsahující kationty, které vyrovnávají záporný náboj hlinitanového tetraedru vázaného převážně s nevazebným kyslíkem křemičitanového tetraedru. Z toho plyne, že depolymerované skelné fáze ochotně poskytují Al během geopolymrace. Naopak, pokud náboj modifikovaného řetězce je neschopný plné koordinace s hliníkem, potom jeho rozpustnost této fáze značně klesá tím, že se hliník nachází v koordinaci 6. Obrázek 8 zobrazuje aluminosilikátové sklo obsahující jak jednomocně tak dvojmocně modifikující kationty. Primární rozdíl mezi přítomností Ca^{2+} a Na^+ ukazuje již první obrázek 8a, kde v systémech s dvojmocně modifikujícím kationtem dochází k větší míře rozrušení struktury. Ve druhém kroku (obr. 8b) probíhá hydrolýza Al–O–Si vazeb, zhroucení struktury depolymerovaného skla (obr. 8c) a uvolnění Si a Al jednotek (obr. 8d).

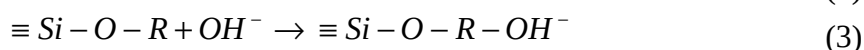
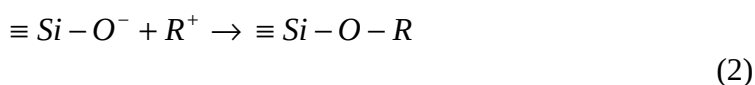
Přítomnost kovů alkalických zemin ve skelné struktuře vede k větší tendenci neuspořádanosti struktury, počínaje malou koncentrací Al–O–Al vazeb, stejně tak jako vysokým podílem nevazebných kyslíků v křemičitanových tetraedrech. Z těchto důvodů je jasné pochopitelné, proč strusky bohaté na Ca^{2+} a Mg^{2+} jsou výborné vstupní suroviny pro alkalickou aktivaci [45].

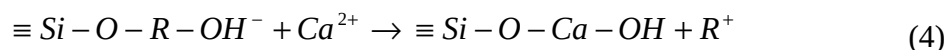
3.4.1.3 Alkalická aktivace vysokopecní strusky

Počátek vývoje alkalicky aktivovaných pojiv sahá až do roku 1940 prací Purdona [14], kdy byla využita vysokopecní struska aktivovaná hydroxidem sodným. Tyto zkoušky však zůstaly řadu let bez povšimnutí. Technicky významný výzkum a vývoj alkalicky aktivovaných aluminosilikátů se datuje do padesátých let, kdy v Kyjevě Glukhovský a následně Krivenko vyvinuli alkalicky aktivovaný systém na bázi strusky. Tyto kompozity byly nazvány „struskoalkalické betony“ [18].

Nejčastěji je vysokopecní struska aktivována NaOH, Na_2CO_3 nebo sodným vodním sklem. Přídavek aktivátoru se pohybuje kolem 2–7 hm.% oproti strusce. Do takto alkalicky aktivované strusky (AAS) mohou být přimíchány další materiály ovlivňující vlastnosti konečného produktu. Například popílky a mletý vápenec mají za následek lepší zpracovatelnost směsi, přídavek mikrosiliky vede k potlačení možných výkvětů a využití práškového železa zase zlepšuje chemickou odolnost.

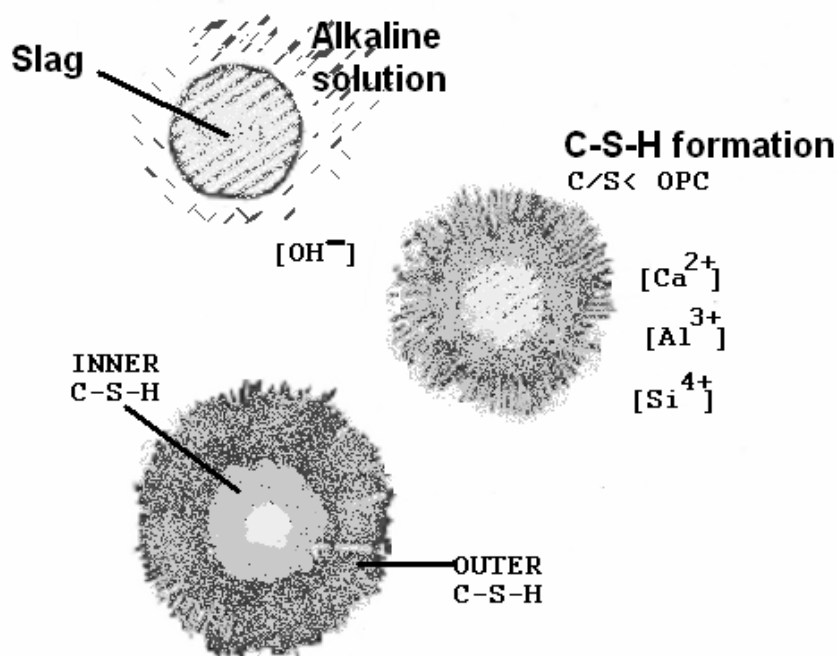
Hydratace C_3S a C_2S v portlandském cementu vede k vytvoření portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a amorfní CSH fáze, která je zodpovědná za konečné pevnosti materiálu. Reakční mechanismus v alkalicky aktivovaných systémech je poněkud odlišný. Pro materiály, bohaté na SiO_2 a CaO jako například vysokopecní struska, vzniklé alkalickou aktivací, navrhl Glukhovský [37] a Krivenko [36] model, ve kterém kation (R^+) funguje v prvních krocích hydratace jako katalyzátor, který umožňuje začlenění Ca^{2+} iontů do struktury:





Reakce tak dále postupuje a alkalické kationty tak formují konečnou strukturu. Hydratace v AAS probíhá velice rychle. Při pokojové teplotě je do jedné hodiny zhydratována zhruba jedna třetina strusky a do 24 hodin celá dvě třetina strusky.

Model AAS, který navrhl Fernández-Jiménez, je zobrazen na obr. 9 [34]. Vnitřní produkt KOH, nebo NaOH aktivované strusky obsahuje hydrotalcit společně s CSH fází podobné i tvořícímu se vnějšímu produktu, který má velký stupeň uspořádání. Struktura takto aktivované pasty vytváří, stejně jako na obr. 9, kruhový charakter složený s CSH gelu strukturálně podobnému tobermoritu. Hlavním hydratačním produktem AAS je tedy CSH fáze, která se liší od hydratačních produktů portlandského cementu nižší hodnotou poměru C/S a přítomností výrazné koncentrace hlinitanových a alkalických iontů. Poměr C/S v CSH je též ovlivněný pH, kdy klesá s jeho zvyšující se hodnotou a zvoleným typem alkalického aktivátoru, kdy rovněž klesá při aktivaci vodním sklem [15,43,44].

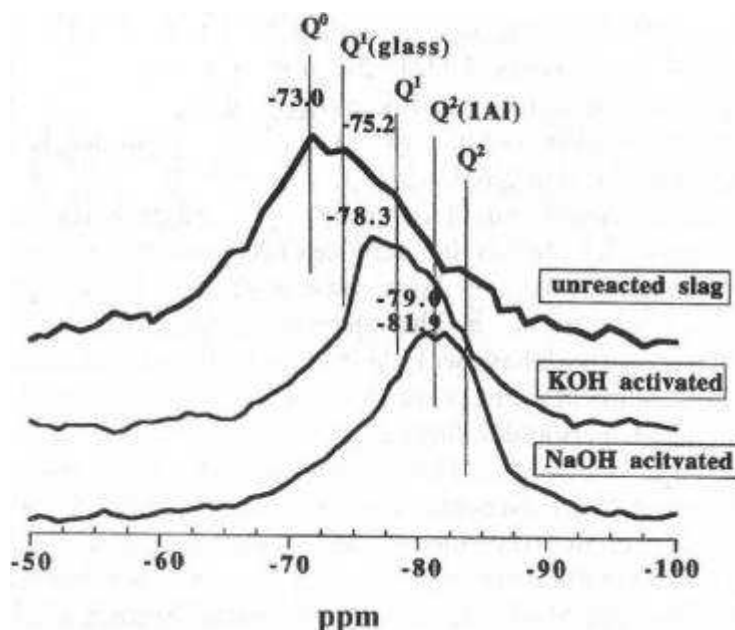


Obr. 9: Teoretický model reakčního mechanismu alkalicky aktivované strusky [34]

Wang a Scrivenerová ve své studii rovněž uvádějí, že hlavní hydratační produkt je CSH podobající se tobermoritu s různým stupněm krystalinity, kdy při použití vodního skla je stupeň krystalinity velice malý. Dalším možným produktem AAS je hydrotalcit ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), který se vytváří jak při alkalické aktivaci hydroxidem, tak i vodním sklem. Při použití hydroxidu může také docházet k tvorbě krystalických alumino-hydrátů typu C_4AH_{13} a C_2ASH_8 (strätlingit). V přítomnosti Na_2CO_3 se naopak vytváří karbonátaluminát $C_4A\bar{C}H_{11}$. Zajímavostí je, že Wang a Scrivenerová ve své studii v AAS nenalezli žádné fáze ze skupiny zeolitů jako například natrolit, analcit, paragonit a gismondit

a ani žádné krystalické fáze obsahující alkalický kation, zatímco Glukhovskiy ve svých pracích [16,19,30] udává sérii krystalických zeolitických sloučenin.

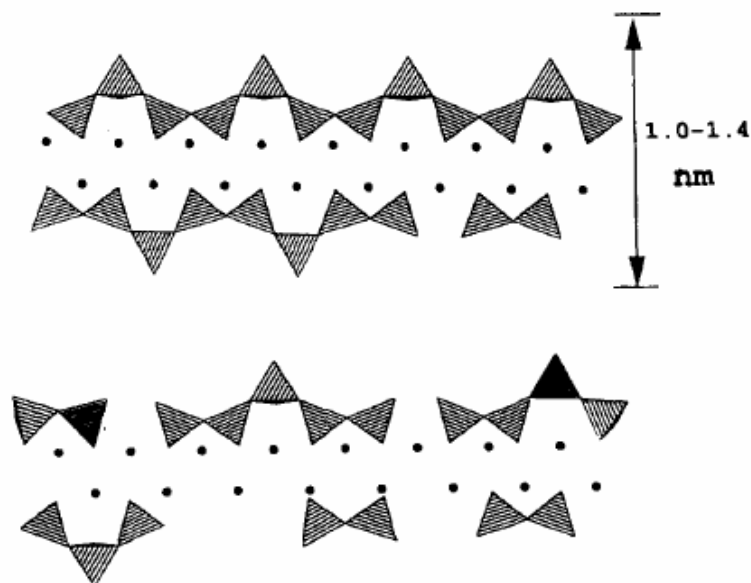
Velice účinnou metodou zkoumání mikrostruktury AAS je využití NMR analýzy (obr. 10).



Obr. 10: ^{29}Si NMR spektrum neaktivované a alkalicky aktivované strusky [16]

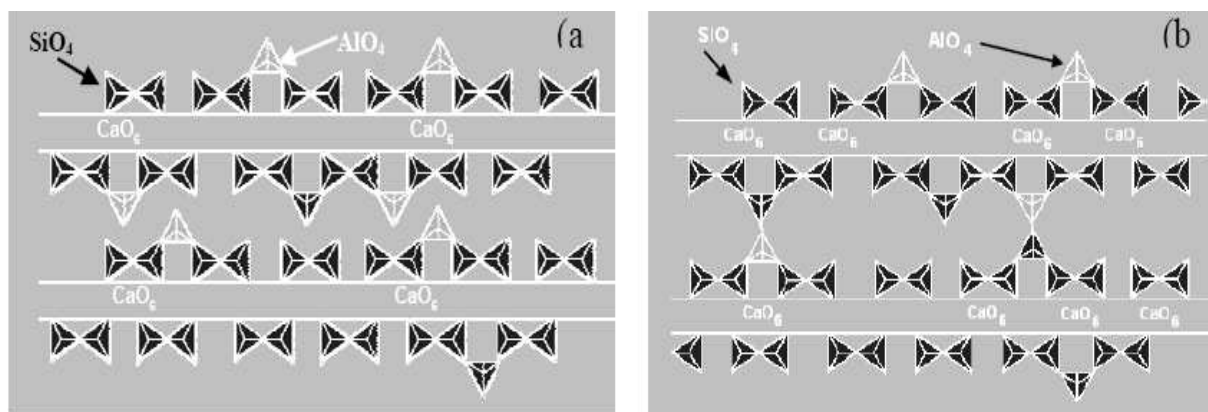
Silikátové minerály mohou být klasifikovány podle stupně polymerace. Symbol Q_n v obr. 10 reprezentuje počet vázaných atomů kyslíku ve čtyřstěnu, Q^0 (isolovaný), Q^1 (dimer a koncové skupiny), Q^2 (řetězce) a Q^3 (obsažený ve struktuře). To znamená, že chemický posun nezreagované strusky -73 ppm je připsán monomerním silikátovým aniontům Q^0 a posun -75,2 ppm zastupuje dimerní silikátové anionty Q^1 (skelná fáze). Naproti tomu struska alkalicky aktivovaná KOH a NaOH vykazuje chemické posuny -78,3; -79,0 a -81,9 ppm. U vzorků aktivovaných KOH můžeme pozorovat hlavní posun -78,3 ppm, který představuje dimerní Q^1 silikát. Překrývající se posuny v oblasti od -79 ppm do -84 ppm napovídají vysoký stupeň polymerace silikátů Q^1 , Q^2 . Symbol Q^2 (1Al) znázorňuje spojení silikátových řetězců substitucí hlinitanového čtyřstěnu. NMR analýza prokázala, že hlinitanový anion se do CSH fáze včleňuje velice brzo. Díky tomuto spojení dochází k prodloužení délky řetězců CSH oproti stejné fázi zastoupené v portlandském cementu [16].

Mechanismus začlenění hlinitanového tetraedru do struktury materiálu vychází z modelu struktury CSH gelu, tvořícího se při hydrataci PC, navrženého Congem a Kirkpatrickem [35]. Fáze CSH je velice podobná struktuře tobermoritu (obr. 11), která se skládá z vrstvy CaO mnohostěnů (černá kolečka), vložené mezi dva křemičitanové „dreierketten“ řetězce. V mezivrstvě jsou též přítomny ionty Ca^{2+} , OH^- a molekuly H_2O . Vrstva v horní části obrázku představuje ideální strukturu tobermoritu, kde chybí jen malá část křemičitanových tetraedrů. Řetězce jsou tak relativně dlouhé. Lineární řetězec je tedy tvořen sekvencí tří silikátových tetraedrů, kde dva jsou spojeny skrze kyslíky k mezivrstvě, zatímco třetí „přemosťující“ tetraedr má nesdílený atom kyslíku. Dolní část obrázku ukazuje strukturu CSH gelu, kde chybí mnoho silikátových tetraedrů, které by vytvářely přemostění, což by vedlo k prodloužení řetězců.



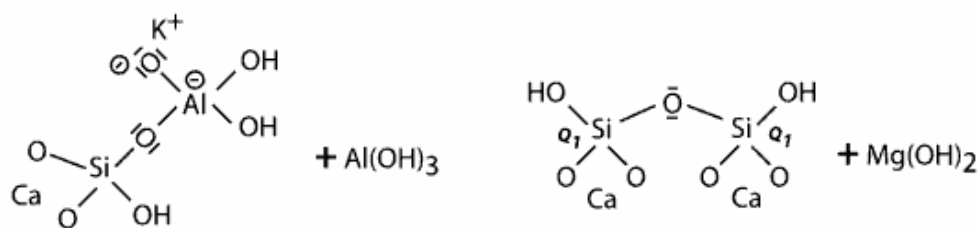
Obr. 11: Strukturální model tobermoritu (nahore) a CSH gelu (dole) [35]

Formace gelu alkalicky aktivované vysokopeční strusky vychází z modelu navrženého Fernándezem-Jiménezem [34], ve kterém se hlinitanové tetraedry včleňují do struktury a nahrazují tak křemičitanové „přemostňující“ tetraedry (obr. 12a), což vede k prodloužení lineárních řetězců stejně tak jako možné nahodilé meziřetězcové spojení („zesítnění“) skrze Si-O-Al vazby, kde výsledkem je planární struktura CASH gelu (obr. 12b).



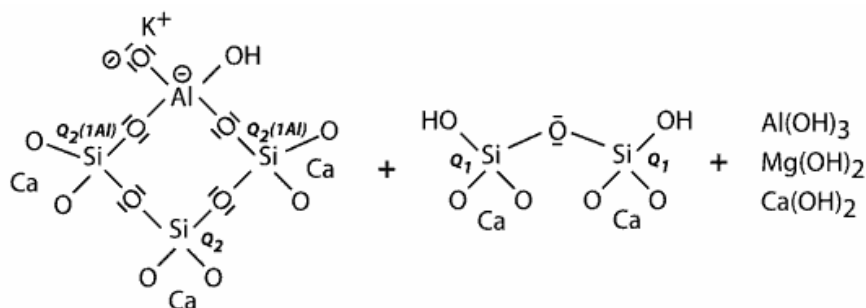
Obr. 12: Strukturální model CASH gelu: a) lineární řetězec; b) lineární řetězec s nahodilou vazbou vytvářející planární strukturu [34]

Davidovits interpretuje alkalickou aktivaci vysokopeční strusky následujícím způsobem. V prvním kroku dochází k rozštěpení melilitu obr. 13, kdy u gehlenitu dochází k vytvoření molekuly (K,Ca)-ortho-sialátu a uvolňování hydroxidu hlinitého, zatímco u akermanitu se vytváří molekula Ca-di-siloxonátu (CSH) a hydroxid hořečnatý. Třetí složka skelné fáze strusky, merwininit, podléhá stejnému rozštěpení jako akermanit, za uvolnění hydroxidu vápenatého.



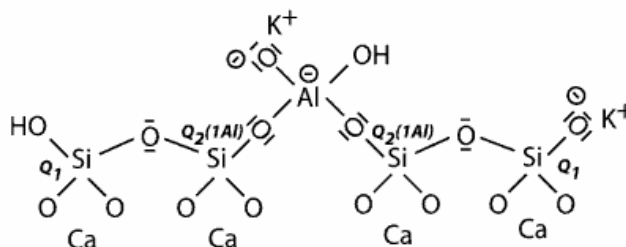
Obr. 13: První krok rozštěpení melilitu [20]

V druhém kroku molekula ortho-sialátu kondenzuje spolu s Ca-di-siloxonátem za vytvoření čtvercové ortho-(sialátu-disiloxo) molekuly $[\text{Si-O-Al-Si-O-Si-O}]$ s typickou jednotkou $Q^2(1\text{Al})$, viz obr. 14. (K,Ca)-cyclo-ortho(sialát-disiloxo) molekula má obecný vzorec C_3AS_3 . Volné hydroxidy $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ reagují s atmosférickým CO_2 za tvorby uhličitánů (CaCO_3 , MgCO_3) a hydrotalcitu.



Obr. 14: Tvorba čtvercové molekuly ortho-(sialátu-disiloxo) [20]

Ve druhém možném kroku alkalické aktivace strusky obsahující gehlenit se vytváří hydratační produkt, který je velice podobný CSH fázi hydratovaného portlandského cementu. Tento mechanismus je ve shodě s modelem navrženým Fernándezem-Jiménezem, který byl uveden na předchozí straně. Hlinitanový anion může totiž plnit i funkci můstku mezi dvěma dimerními molekulami Ca-di-siloxonátu, kdy vzniká výsledná struktura lineárního řetězce tobermoritu se substitucí hlinitanového tetraedru (obr. 15).



Obr. 15: Lineární řetězec tobermoritu s Al substitucí [20]

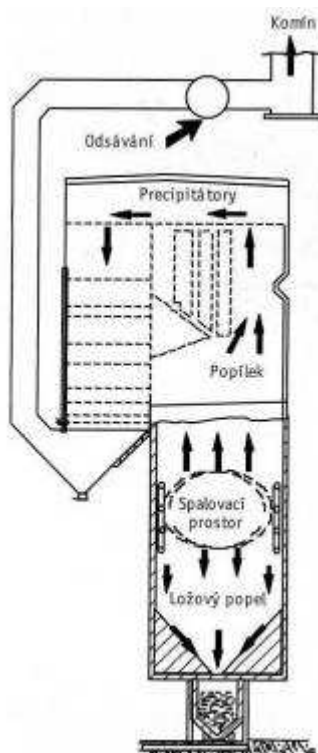
V geopolymerní terminologii se nazývá Al-přemostění sialátovým můstkem nebo sialátovým spojením Si-O-Al-O . Nicméně alumino-silikátové molekuly, geopolymerní prekurzory, mají tendenci vytvářet spíše cyklické struktury, proto chemický mechanismus

prvého a druhého kroku je pro alkalickou aktivaci strusky více typický, než alternativní krok, kdy vzniká lineární řetězec [20].

Na hydratační mechanismus, produkty a mikrostrukturu alkalicky aktivované strusky má tedy zásadní vliv jak chemické a fázové složení strusky, tak druh a koncentrace aktivujících alkalických roztoků. Lze konstatovat, že hlavní hydratační produkt AAS je CSH gel s nízkou hodnotou poměru C/S, kdy tvorba dalších minoritních produktů je závislá především na charakteru strusky a použitém aktivátoru [16].

3.4.2 Popílky a jejich produkce

Popílky jsou malé částice shromážděné v odlučovacím systému tepelných elektráren spalujících uhlí, jak je schematicky znázorněno na obr. 16. Popílky mohou mít různé chemické a fázové složení, protože jsou výlučně spjaty s typem spalovacího systému a typem minoritního podílu v něm obsažených. Uhlí z jednoho zdroje užívané ve stejné elektrárně bude poskytovat téměř stejný popílek, avšak chemické složení popílků z různých elektráren se značně liší. Po chemické stránce mohou být různé popílky zařazeny do širokých skupin, například ASTM (American Society for Testing and Materials) rozeznávají dva typy popílků, třídu F a třídu C [17].



Obr. 16: Schéma spalování a vzniku popílku [17]

3.4.2.1 Chemické vlastnosti popílků

Do třídy F patří popílky z tzv. „klasického“ způsobu spalování paliva při teplotách cca 1 400 °C až 1 600 °C. Zbývající materiál přítomný v uhlí jako jsou lupky a hlíny (převážně obsahující oxidy křemíku, hliníku a železa) se taví a následně rychle chladne. Sférické částice popílku jsou pak unášeny proudem kouřových plynů. Ostatní zbytky z uhlí padají na dno

kotle, kde se spékají a vytváří hrubší materiál, který se nazývá ložový popel. Složení popílku se vyznačuje hlavně obsahem β -křemene a mulitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a má obvykle nízký obsah CaO. Rovněž obsahuje amorfni fázi, jejíž množství je zpravidla vyšší než 50 %.

Popílký třídy C vznikají z elektráren a tepláren používající technologii fluidního spalování za atmosférického tlaku. Mleté palivo s přidavkem vápence, případně dolomitu, se spaluje při teplotě 850 °C. V průběhu disociačního procesu se váže z paliva uvolněný SO_2 na CaSO_4 , což má značný význam z ekologického hlediska, neboť v opačném případě v důsledku oxidu siřičitého v atmosféře vznikají velmi škodlivé tzv. kyselé deště. V těchto zmodernizovaných provozech vznikají pevné odpady v podobě ložového popele a popílků z elektrofiltrů (odlučovačů). Výsledným produktem je pak směs popela z původního paliva, nezreagovaného odsiřovacího činidla (CaO s případnými zbytky CaCO_3), síranu vápenatého, produktů reakce popelovin s CaO a nespáleného paliva. Vzhledem k tomu, že teploty spalování jsou při fluidních procesech nižší než při klasickém spalování, je nezreagovaný CaO přítomen ve formě tzv. měkce páleného vápna a je tedy reaktivní. Pro fluidní popílký je též charakteristický nízký obsah taveniny. V důsledku transportu kouřových plynů z prostoru ohniště dochází k separaci jednotlivých frakcí této směsi, jemné podíly jsou odnášeny spaliny ve formě úletu a hrubší zůstávají ve spalovacím prostoru. Úlet tuhých látek je z kouřových plynů odstraňován běžnými technologickými postupy (cyklóny, filtry). Každá fluidní spalovací jednotka proto zpravidla produkuje fluidní popílký dvojího druhu: popílek z prostoru ohniště (označovaný např. ložový) a popílek získaný z úletu (označuje se cyklónový, filtrový apod.). Vlastnosti obou těchto popílků se výrazně liší jak ve fyzikálních vlastnostech (granulometrie, měrný povrch, hustota, sypaná hmotnost), tak v chemickém a mineralogickém složení, i když pocházejí z téhož technologického procesu fluidního spalování a odsiřování [16,32].

Nehledě na výhody třídění dle ASTM, není vždy snadné zařadit daný popílek do určité kategorie a předpovědět tak jeho vlastnosti. Lze říci, že reaktivita popílků závisí na přítomnosti skelné fáze, která se mění s různým zdrojem uhlí a teplotě jeho spalování, viz tab.2 [17,20].

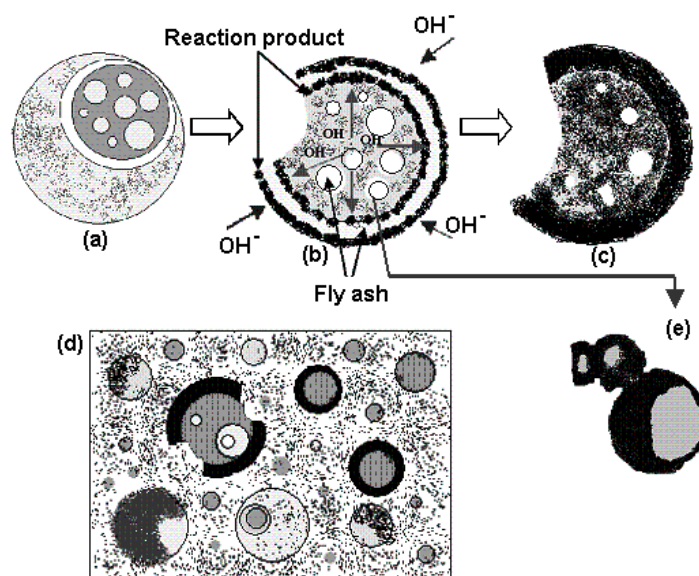
Tab.2: Fáze přítomné v popílcích po spalování uhlí

Nejběžnější minerály	Fáze vytvořené po spalování uhlí		
	850 °C	1 500 °C	1 800 °C
Křemen	křemen	krystobalit	skelná fáze
Kaolinit	metakaolin	skelná fáze + mulit	skelná fáze
Illit	illit	skelná fáze + mulit	skelná fáze
Pyrit	FeS/FeO	hematit + skelná fáze	skelná fáze
		magnetit + skelná fáze	
Kalcit	CaO	skelná fáze	skelná fáze

3.4.2.2 Alkalická aktivace popílku

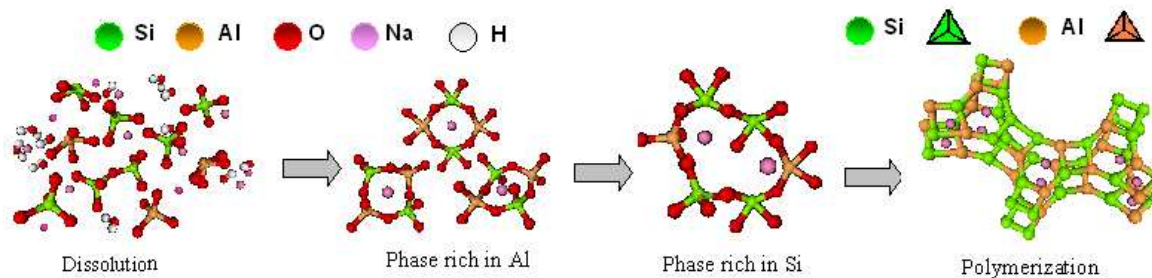
V roce 2005 navrhl Fernández-Jiménez dvou stupňový model alkalické aktivace popílku založeném na principu syntézy zeolitů. Prvním krokem je nukleace, při které dochází k rozpuštění aluminosilikátů za vytvoření iontových komplexů. Ve druhém kroku, kdy nuklei

dosáhnou kritické velikosti, začínají růst. Konečným produktem je tak amorfní matrice alkalického aluminosilikátového gelu (N(K)ASH gel), kterou můžeme nazvat „zeolitický prekurzor“. Model reakčního mechanismu alkalicky aktivované částice popílku zachycuje obrázek 17. V prvním kroku (obr. 17a) dochází ke vzniku díry ve slupce popílku způsobeného chemickým působením alkalického aktivátoru na částici popílku, což má za následek pronikání aktivátoru dovnitř zrna, kde přítomná menší zrnka popílku jsou rovněž vystavena působení alkálií (obr. 17b). Reakční produkty tak vznikají současně jak uvnitř, tak vně kulovité částice, dokud není zrnko popílku téměř celé zreagováno (obr. 17c). Morfologie takto vzniklé matrice je zobrazena na obr. 17d [38].



Obr. 17: Teoretický model reakčního mechanismu alkalicky aktivovaného popílku [38]

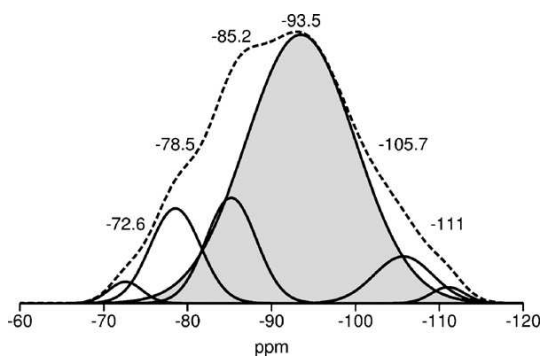
Strukturální model vzniku N(K)ASH gelu (obr. 18) můžeme popsat následovně. Základním předpokladem je rozpuštění vstupního aluminosilikátu tzv. alkalickou hydrolýzou (spotřebovává se voda). Tento krok vystihuje reakce na obrázku č. 1, která je uvedena již v první kapitole. Rozpouštění je podpořeno vyšším pH, což vede ke vzniku přesyceného aluminosilikátového roztoku. V takto koncentrovaném roztoku dochází díky kondenzaci vzniklých oligomerů k vytvoření rozsáhlého zesítení. Tento proces má za následek uvolnění vody, která se spotřebovávala při alkalické hydrolýze. Voda tedy hraje roli reakčního média, která se poté zadržuje uvnitř vytvořeného gelu [39].



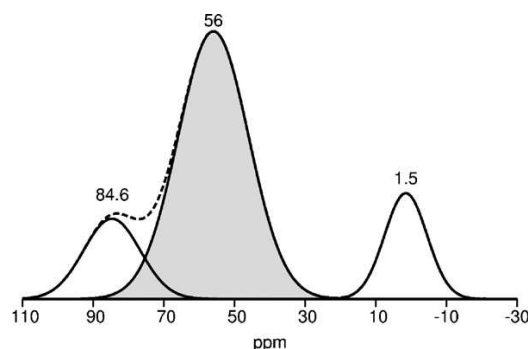
Obr. 18: Strukturální model vzniku N(K)ASH gelu [39]

Stejně jako u AAS je vhodnou metodou pro studium mikrostruktury geopolymérů na bázi popílků NMR analýza. Ve studiích F. Škváry [33,40], která se zabývají geopolymerními materiály na bázi hnědouhelného popílku alkalicky aktivovaným sodným typem aktivátoru byly identifikovány na ^{29}Si MAS NMR spektru (obr.19) jako majoritní chemické posuny -93,5; -85,2 a -78,5 ppm odpovídající koordinaci $\text{SiQ}^4(2-3\text{Al})$, která náleží mullitické fázi. Další chemický posun -105,7 ppm je přisuzován koordinaci $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$; tento fakt ukazuje na začleňování Al atomů do $[\text{SiO}_4]^{4-}$ struktury. ^{27}Al MAS NMR spektrum (obr. 20) zobrazuje hlavní posun 56 ppm odpovídající koordinaci $\text{AlQ}^4(4\text{Si})$ a minoritní posuny 84,6 a 1,5 ppm související s oktaedrickým Al, odhalující zbytky mulitické fáze z částic popílků včleněné do geopolymerní matrice.

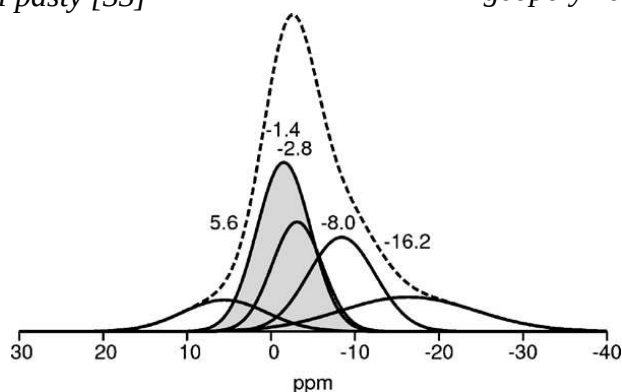
Ve spektrech ^{23}Na MAS NMR (obr. 21) byly nalezeny hlavní posuny -1,4; -2,8 a -8,0 ppm. Tyto údaje posunů Na odpovídají strukturám hydratovaných sodných aluminokřemičitých skel. Z těchto údajů lze soudit, že Na je ve struktuře slabě vázán ve formě $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^n$, $n=2-8$, než jako Na^+ . Tím vzniká předpoklad pro vyluhování Na ze struktury, a proto se vytváří tendence k výkvětům. Teprve po odstranění H_2O ze struktury (při výpalu) a přeměnou vazby Na se sníží výrazně vyluhovatelnost Na (až 100×) a zamezí se tvorbě výkvětů.



Obr. 19: ^{29}Si MAS NMR spektrum geopolymerní pasty [33]



Obr. 20: ^{27}Al MAS NMR spektrum geopolymerní pasty [33]



Obr. 21: ^{23}Na MAS NMR spektrum geopolymerní pasty [33]

3.4.2.3 Alkalická aktivace systému popílku s přidavkem strusky

Alkalická aktivace samotné vysokopecní strusky a popílku byla diskutována v předešlých kapitolách. Následně bude přiblížen systém, kdy část popílku bude nahrazena vysokopecní struskou.

Vlastnosti tohoto alkalicky aktivovaného systému jsou především závislé na druhu použitého aktivátoru. Dai a Cheng [47] zkoumali systémy NaOH-BFS-popílek a vodní sklo-BFS-popílek (BFS-blast furnace slag). Ve své metodě výzkumu měnili vždy různé přísady aktivátoru, strusky a popílku. Hlavní výsledek jejich studie prokázal, že v pojivech, kde bylo využito vodní sklo bylo dosaženo vyšších pevností oproti alkalické aktivaci NaOH. Naproti tomu Bijen a Waltje [46] udávají opačné výsledky. V jejich výzkumu totiž systém strusky a popílku aktivovaný sodným vodním sklem nevykazoval takových pevností, jako při aktivaci hydroxidem sodným. Z uvedených studií tedy plyne, že různé druhy vysokopecní strusky, popílků vyžadují aktivaci různými druhy aktivátorů.

Dalším vědeckým přínosem ve zkoumání systému struska-popílek bylo seřazení faktorů ovlivňující pevnost dle jejich důležitosti podle Tanga [48] : poměr struska/popílek > poměr voda/pojivo > přídavek vodního skla > přídavek NaOH.

Detailní mikrostrukturální charakteristikou systému popílku a vysokopecní strusky se zabývali Fernández-Jiménez, Puertas a Palomo [2,41], kteří definovali dva druhy reakčních produktů. Hlavní produkt je tak jako u samotné AAS nízko-krystalický CSH bohatý na hliník, který ve své struktuře obsahuje alkalické ionty. Lineární křemičité tetraedry jsou zde vázány s centrální vrstvou Ca–O, kdy důležitou součástí systému je spojení těchto lineárních řetězců tetraedrální Al jednotkou. Polymerační stupeň silikátů poté stoupá s reakčním časem. Reakční produkt vytvářející se kolem částic popílku naopak poukazuje na přítomnost amorfního alkalicky aluminosilikátového hydrátu s 3D strukturou podobající se zeolitickým sloučeninám.

Shrnutí možných reakčních produktů systému alkalicky aktivované vysokopecní strusky a popílku znázorňuje tab. 3 [34].

Tab.3: Možné produkty alkalické aktivace systému popílek/struska

	$\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (složení strusky)	$\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (složení popílku)
Hlavní produkty	CASH	N(K)ASH
Vedlejší produkty	hydrotalcit $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ C_4AH_{13} C_2ASH_8 $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$ $\text{C}_8\text{A}_2\text{CH}_{24}$	zeolity: chabazit, paranatrolit, faujasit, herschelit...
C = CaO S = SiO ₂ A = Al ₂ O ₃ N = Na ₂ O K = K ₂ O H = H ₂ O c = CO ₂		

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Přehled použitých surovin

Pro přípravu geopolymerních pojiv byly využity tři druhy sekundárních surovin, vysokoteplotní a fluidní popílků z českých tepelných elektráren koncernu ČEZ, vysokopecní struska a cementářské odprašky. K alkalické aktivaci byl využit hydroxid sodný a draselný. Elektrárenské popílků tvoří jednu z majoritních složek vzorků. Dávají tedy charakteristické zbarvení připraveným geopolymerním pojivům. Vizuální vzhled jednotlivých popílků byl proto zdokumentován metodou barevné fotografie.

4.1.1 Elektrárenské popílků

Chvaletice 	Počerady 2B; 5B 	Tisová 
Poříčí K7 	Mělník 	Pruněřov I 
Pruněřov II 	Tušimice 	Poříčí K8 

4.1.2 Struska

- Vysokopecní struska Ostrava 380

4.1.3 Alkalický aktivátor

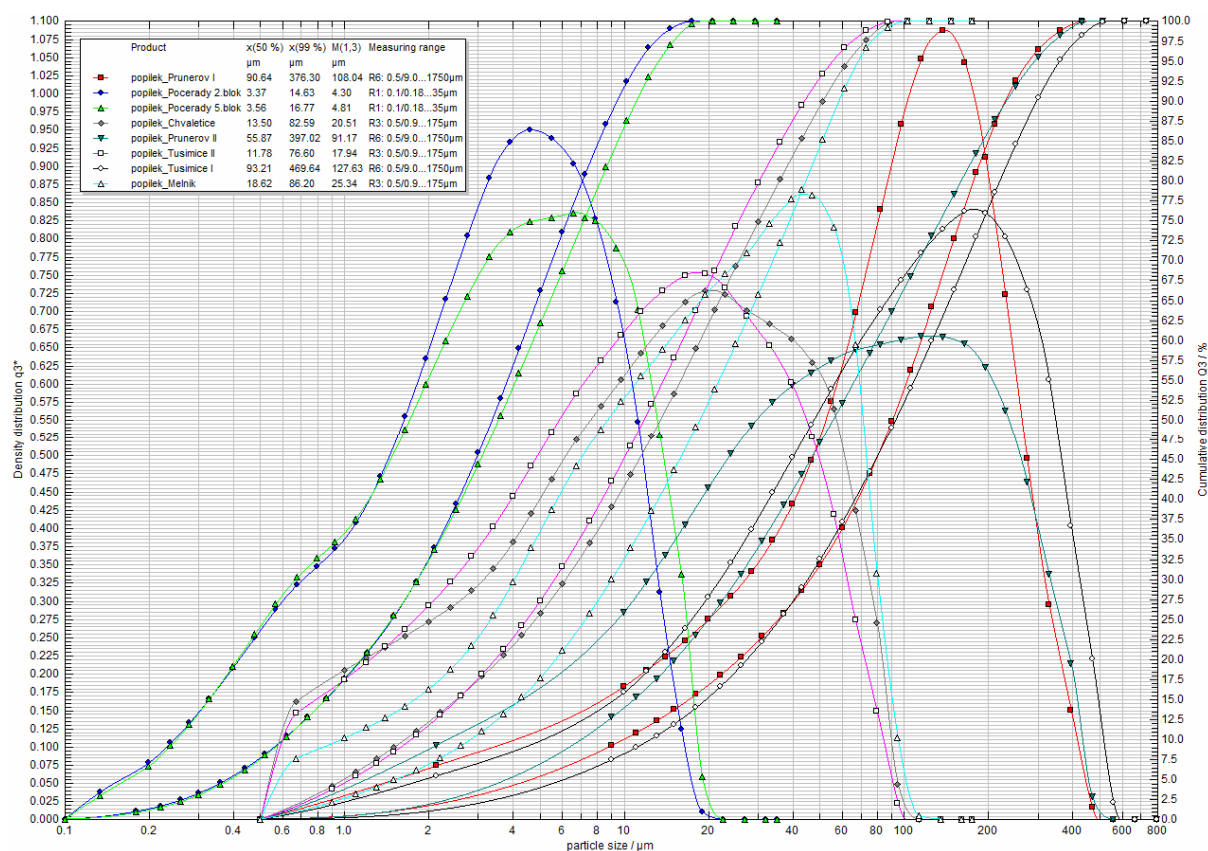
- hydroxid sodný
- hydroxid draselný
- cementářské odprašky (závod Mokrá, Českomoravský cement, a.s.)

4.2 Analýzy použitých surovin

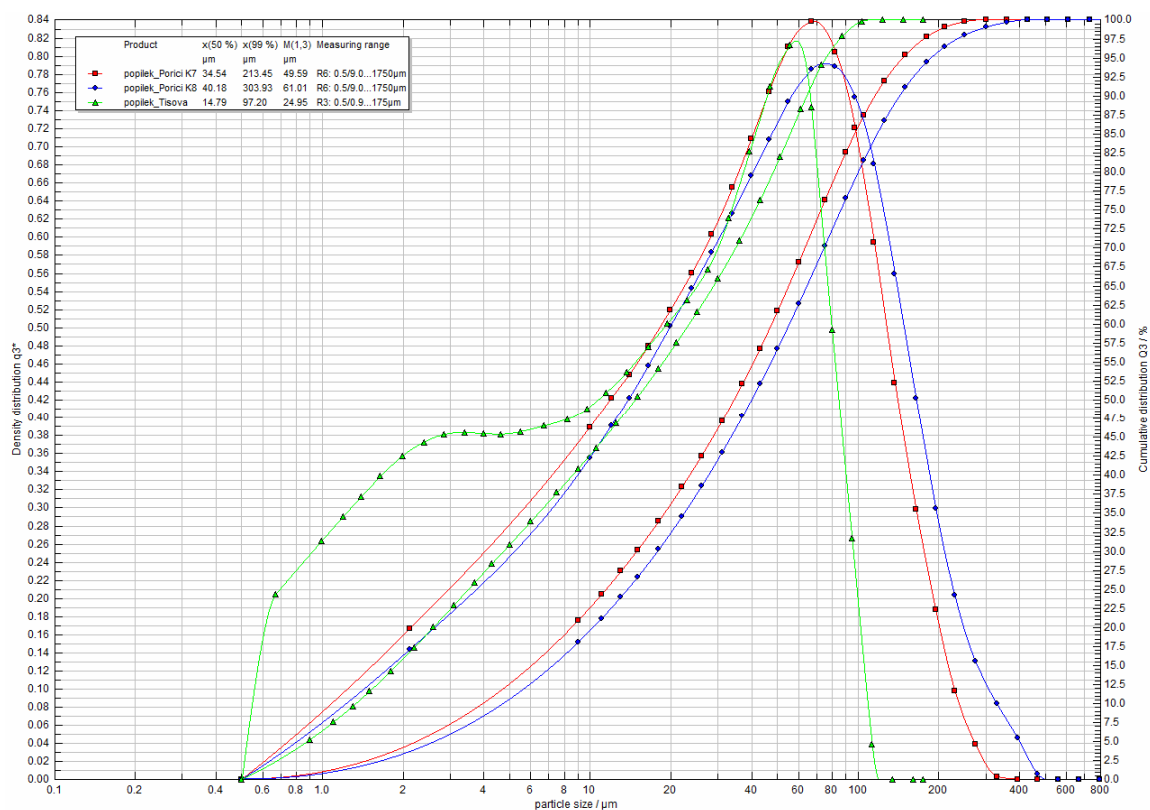
4.2.1 Laserová difrakce

Distribuce velikosti částic vysokoteplotních a fluidních popílků byla měřena pomocí laserového difraktometru Sympatec Helos/KR s měřicím rozsahem od 0,1 – 8 750 μm . Všechny vzorky byly měřeny suchou cestou.

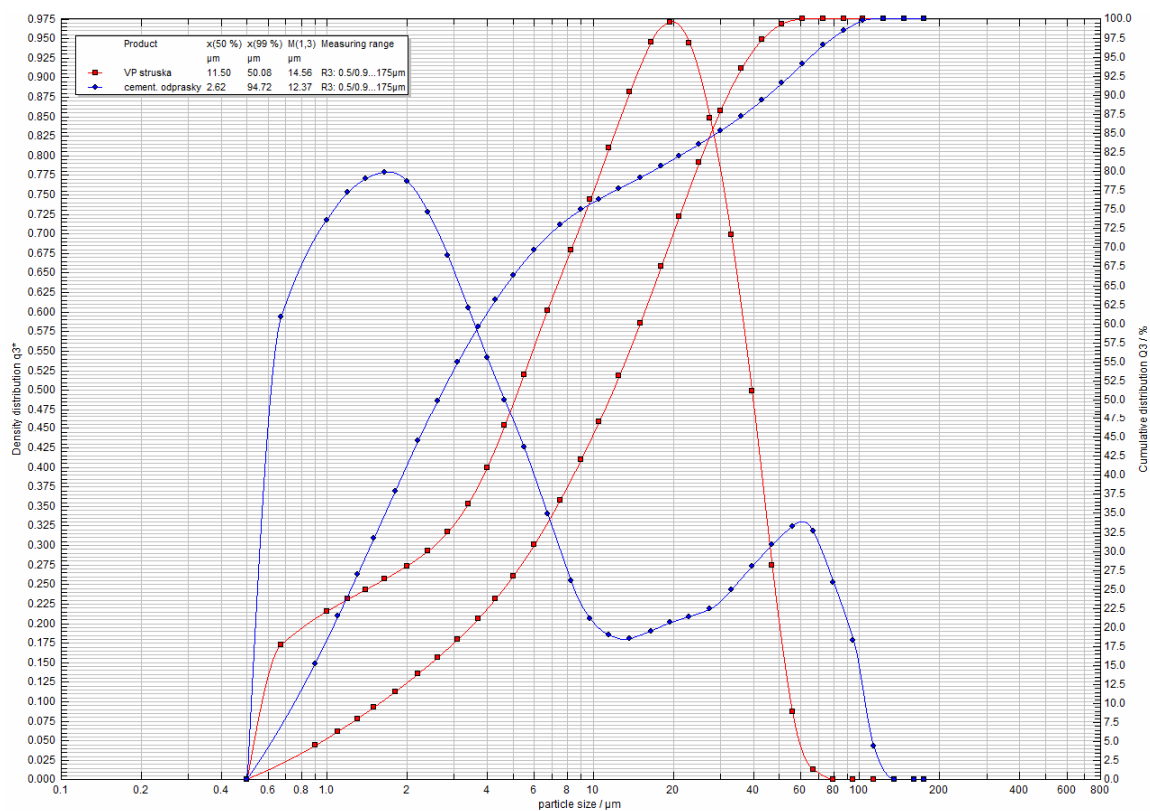
V grafech (obr. 22, 23 a 24) jsou zobrazeny distribuční funkce. Z dosažených výsledků vyplývá, že velikost částic popílků je velice variabilní, kdy hodnota mediánu x_{50} se pohybuje od 3,4 po 93,2 μm . Velikost částic by měla ovlivňovat rovněž reaktivitu jednotlivých částic popílků a mít tak vliv i na pevnosti alkalicky aktivovaných materiálů. Ovšem konečné pevnosti vzorků s příměsí popílků po 28 dnech tuto teorii potvrzují pouze částečně. Velmi dobrých pevností v tlaku bylo získáno při použití popílku Počerady 5B, který vyniká jistým podílem amorfnní fáze (viz příloha XRD, kapitola 7.2) a nejčtenější kategorií částic o velikosti 4,81 μm . Naproti tomu při použití popílku Počerady 2B, který má hodnotu velikosti modu přibližně stejnou ($x_M = 4,30 \mu\text{m}$), ale výrazně vyšší podíl amorfnní fáze než popílek Počerady 5B, se pevnosti vzorků nijak zvlášť nelišily od ostatních druhů. Naprosto opačný trend je v rámci využití fluidních popílků. Pevnosti totiž klesají s klesající velikostí částic, i když fázové složení naměřené metodou XRD je téměř totožné. Z uvedených výsledků tedy plyne, že zásadní vliv na konečné pevnosti alkalicky aktivovaných materiálů s využitím popílků má především jejich chemické složení.



Obr. 22: Distribuční funkce jednotlivých druhů vysokoteplotních popílků



Obr. 23: Distribuční funkce jednotlivých druhů fluidních popílků



Obr. 24: Distribuční funkce vysokopecní strusky a cementářských odprašků

4.2.2 Termická analýza druhotných surovin (TG-DTA, EGA)

Vlastnosti a složení jednotlivých druhotných surovin byly vyhodnoceny s použitím metody simultánní termogravimetrie (TG), diferenční termické analýzy (DTA) a termické analýzy s detekcí uvolněných plynů (EGA).

Pro termickou analýzu (simultánní TG-DTA-EGA) bylo použito termického analyzátoru (TG-DTA, TA Instruments SDT Q600) spojeného přes vyhřívanou kapiláru s infračerveným spektrometrem (FT-IR analyzátor Nicollet iS10). Kapilára i měřící cela infračerveného spektrometru byla vyhřívána na 200 °C. Uspořádání experimentu je patrné z obr. 25 a nastavení infračerveného spektrometru je uvedeno v tab. 4.



Obr. 25: Uspořádání termické analýzy

K vlastní analýze bylo do platinového kelímku naváženo ~30 mg vzorku, který byl rovnoměrně rozvrstven po dně kelímku a přenesen na horizontální držák vzorku. Vzorek byl zahříván rychlostí 20 °C·min⁻¹ na teplotu 1 500 °C. Stanovení bylo provedeno s použitím práškového korundu jako srovnávacího vzorku (standardu). Pec termického analyzátoru byla proplachována proudem argonu o průtoku 100 cm³·min⁻¹.

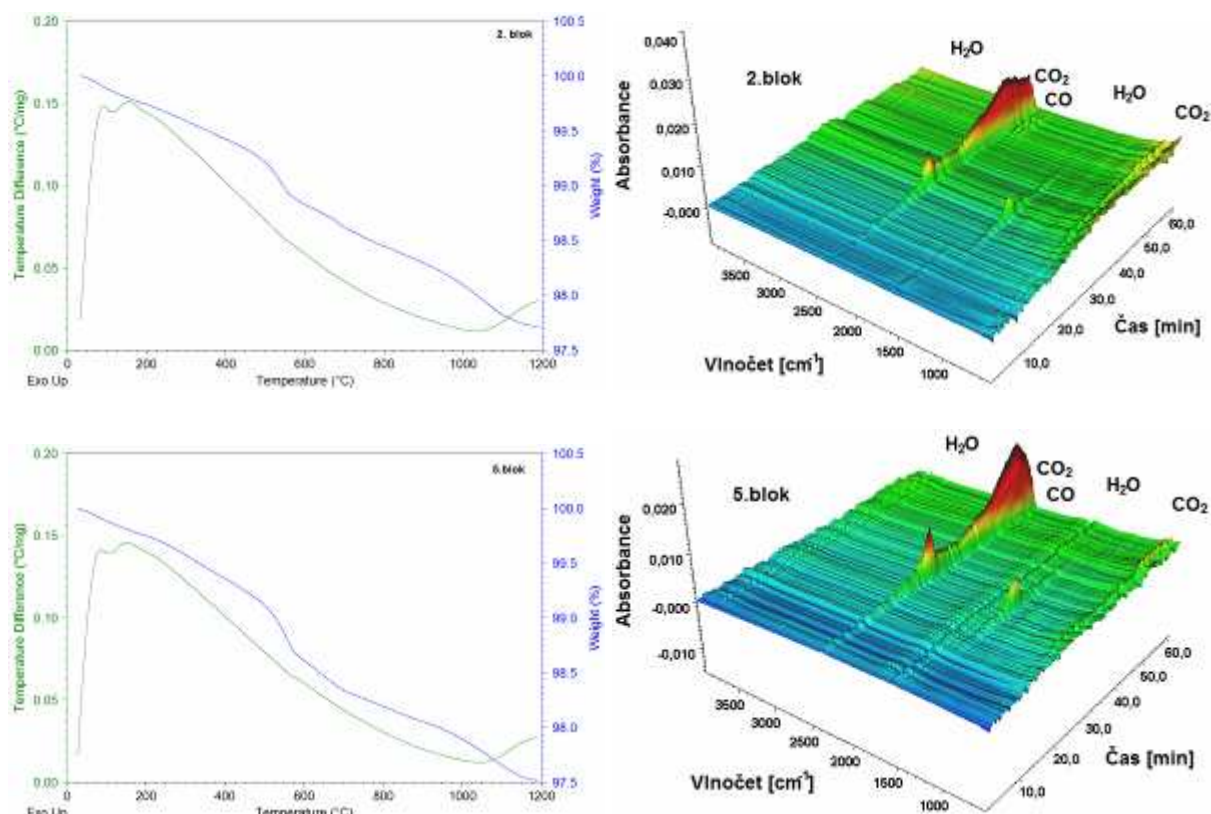
Tab.4: Použité nastavení FT-IR spektrometru

Parametr	Hodnota
Počet skenů:	32
Vzorkovací interval:	11,81 s
Rozlišení:	16 cm ⁻¹
Výstupní formát:	Absorbance
Korekce:	bez korekce
Zesílení:	1
Apodizace:	N-B Strong

4.2.2.1 Vysokoteplotní popílky

Počerady

Výsledky termické analýzy vzorků vysokoteplotního popílku Počerady z druhého a pátého bloku jsou na obr. 26.



Obr. 26: Simultánní TG-DTA vysokoteplotního popílku Počerady

Odpařením adsorbované vlhkosti, kterému přísluší nevýrazný endoterm s teplotou maxima píku 116 °C, se hmotnost vzorku sníží o 0,3 %. Další průběh termické analýzy vzorků vysokoteplotního popílku Počerady 2B poukazuje především na procesy spojené s pyrolýzou zbytků nespáleného paliva a oxidací tepelně odolných forem uhlíku ve vzorku. Oba tyto děje jsou na záznamu EGA dobře viditelné.

Pro hoření zbytků paliva je charakteristické, že vedle zvýšení koncentrace oxidu uhličitého lze v plynné fázi detekovat i rostoucí koncentraci oxidu siřičitého. Oba procesy dosahují maxima při shodné teplotě (540 °C) a je tak zřejmé, že pík oxidu siřičitého se objevuje v důsledku obsahu sirných látek v nespáleném palivu. Vyhořívání zbytků nespáleného paliva je zahájeno při teplotě 500 °C a probíhá na 62 °C širokém intervalu teploty. Hmotnost vzorku se v průběhu tohoto děje snižuje o 0,3 %. S ohledem na zanedbatelný podíl nespáleného paliva ve vzorku, není možné na DTA zachytit exotermní efekt uvedeného procesu zachytit.

Průběh oxidace tepelně odolných forem uhlíku, které vznikly karbonizací organických látek, nebyl při dosažení konečné teploty stanovení (1 200°C) stále ukončen. Proces nabývá maximální rychlosti při teplotě 1 020°C. Od teploty 920°C se v plynné fázi objevují pásy oxidu uhelnatého. Na celém teplotním oboru analýzy se hmotnost vzorku snížila o 2,3 %.

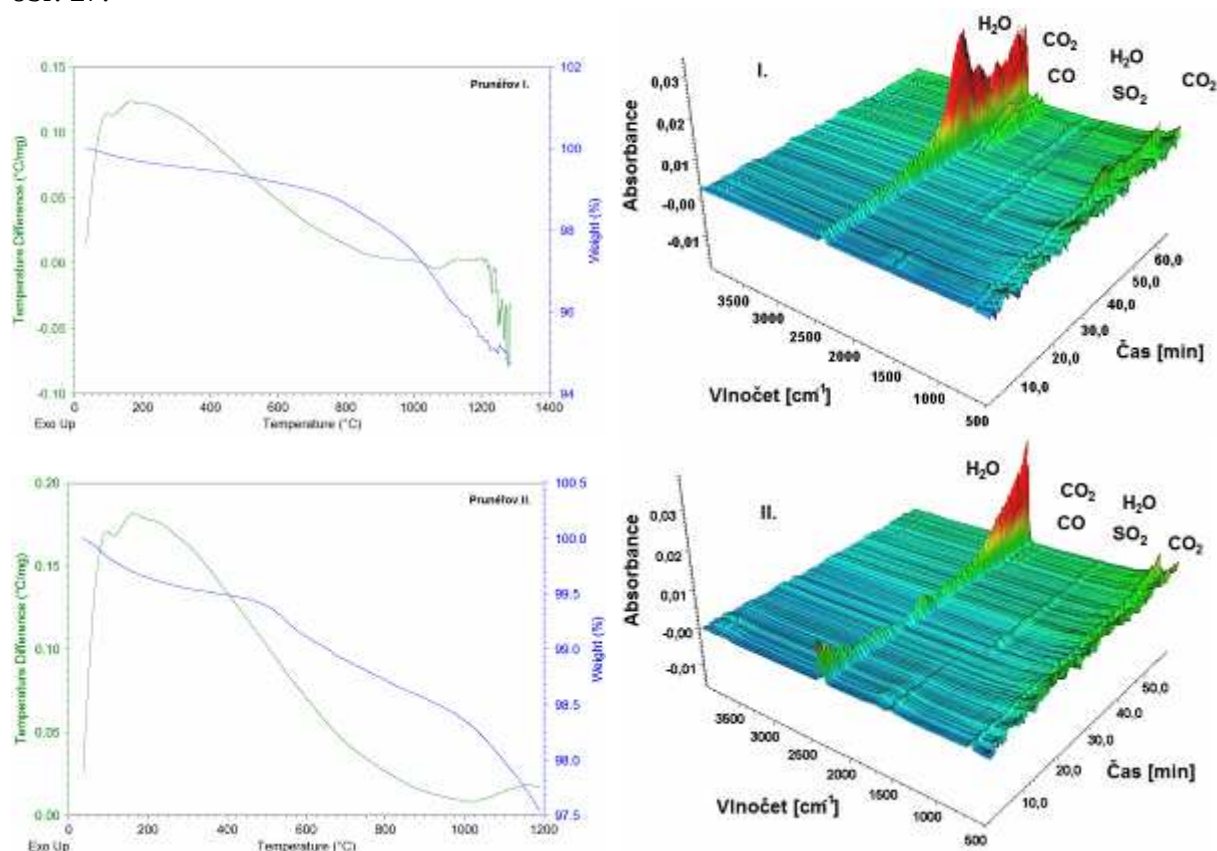
Porovnání výsledků termické analýzy pro vzorky vysokoteplotního popílku Počerady z druhého a pátého bloku je uvedeno v tab. 5.

Tab.5: Termická analýza vzorků vysokoteplotního popílku Počerady

Vzorek Proces	Odpařování vlhkosti [%]	Vyhořívání zbytků paliva [%]	Vyhořívání uhlíku [%]	TG do 1 200°C [%]
Počerady 2.blok	0,3	0,3	1,1	2,3
Počerady 5.blok	0,2	1,0	0,8	2,5

Pruněrov

Výsledky termické analýzy vzorků vysokoteplotního popílku Pruněrov I. a II. jsou na obr. 27.



Obr. 27: Simultánní TG-DTA vysokoteplotního popílku Pruněrov

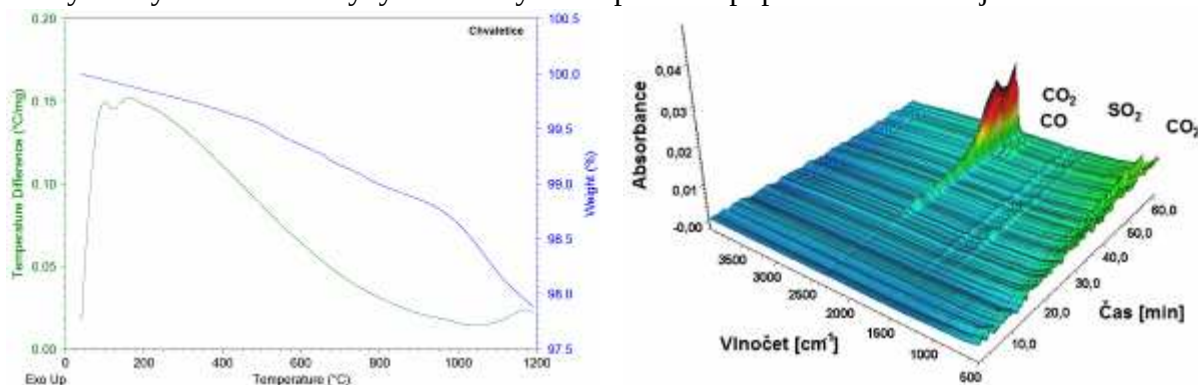
Termická analýza popílků ukazuje na nepřítomnost, respektive velmi malý obsah nespálených zbytků paliva ve vzorku. Ve srovnání s vysokoteplotním popílkem Počerady a Pruněrov II dosahuje celkový hmotnostní úbytek vzorku Pruněrov I téměř dvojnásobné hodnoty. Vyhořívání uhlíku je zahájeno při teplotě 500 °C a téměř současně lze v plynné fázi detekovat SO₂. Při teplotě 850 °C se na EGA popílku Pruněrov I objevují pásy oxidu uhelnatého, které nejsou u vzorku Pruněrov II tak výrazné. Porovnání výsledků termické analýzy pro vzorky vysokoteplotního popílku Pruněrov je uvedeno v tab. 6.

Tab.6: Termická analýza vzorků vysokoteplotního popílku Prunéřov

Vzorek Proces	Odpařování vlhkosti [%]	Vyhořívání zbytků paliva [%]	Vyhořívání uhlíku [%]	TG do 1 200°C [%]
Prunéřov I	0,3	–	3,9	4,6
Prunéřov II	0,3	–	1,8	2,4

Chvaletice

Výsledky termické analýzy vzorku vysokoteplotního popílku Chvaletice jsou na obr. 28.

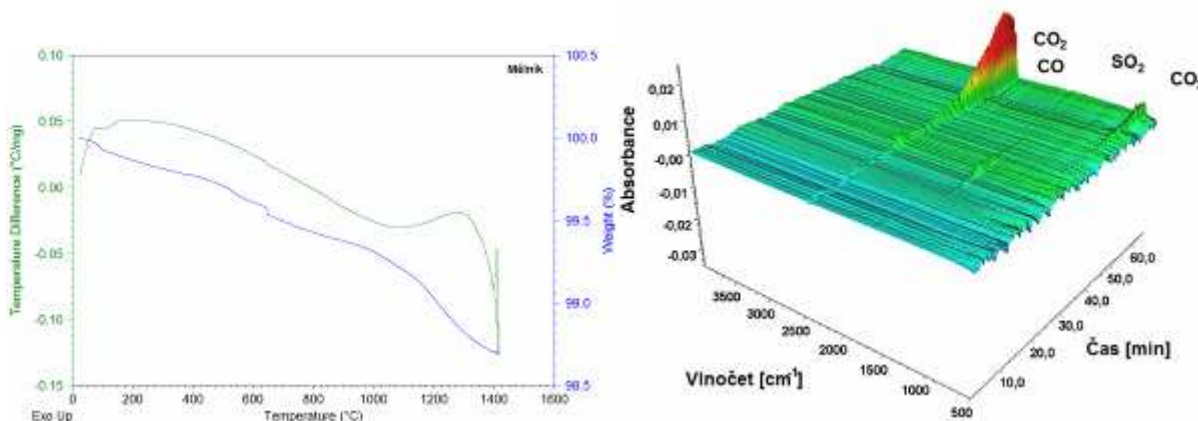


Obr. 28: Simultánní TG-DTA vysokoteplotního popílku Chvaletice

Průběh termické analýzy vysokoteplotního popílku Chvaletice je do značné míry analogický vzorku Prunéřov II. Nejprve dochází k odpařování adsorbované vlhkosti ze vzorku (122 °C), které jeho hmotnost sníží o 0,1 %. Od teploty 500 °C dochází k vyhořívání uhlíku a do 1 200 °C se hmotnost vzorku sníží o 1,7 %. Proces však není při dosažení konečné teploty stanovení ještě dokončen. Na celém teplotním oboru stanovení poklesne hmotnost vzorku vysokoteplotního popílku Chvaletice o 2,1 %.

Mělník

Výsledky termické analýzy vzorku vysokoteplotního popílku Mělník jsou na obr. 29.



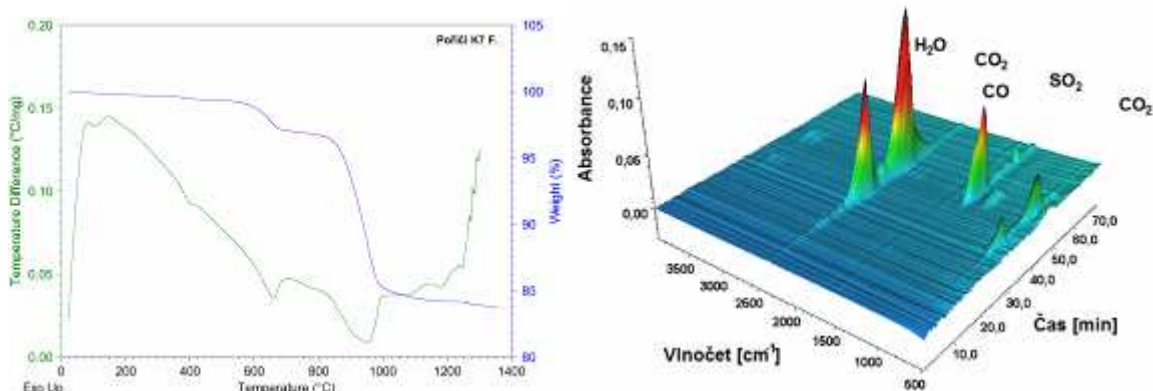
Obr. 29: Simultánní TG-DTA vysokoteplotního popílku Mělník

Na výstupu EGA lze zachytit malé množství nespáleného paliva, jehož hoření probíhá při teplotě 510 °C. Kromě zvýšení koncentrace oxidu uhličitého je pro proces charakteristický nárůst intenzity pásu SO₂ ve spektru plynné fáze. Vyhořívání tepelně odolných forem uhlíku dosahuje maximální rychlosti při teplotě 1 220 °C. V průběhu tohoto procesu se do teploty 1 400 °C hmotnost vzorku sníží o 1,0 %.

4.2.2.2 Fluidní popílky

Poříčí

Fluidní popílek Poříčí K7 obsahuje malé množství portlanditu zvýšené množství kalcitu. Ze vzorku je nejprve odstraněna adsorbovaná vlhkost (0,2 %). Dehydroxylací portlanditu, která probíhá při teplotě 391 °C, se hmotnost vzorku sníží o 0,2 %. Rozklad kalcitu dosahuje maximální rychlosti při teplotě 653 °C. Z hmotnostního úbytku 2,4 %, lze jeho obsah ve vzorku odhadnout na 5,5 %. Vyhořívání uhlíku probíhá od teploty 830 °C na 170 °C širokém intervalu teploty. Proces dosahuje maximální rychlosti při teplotě 950 °C a hmotnost vzorku během tohoto děje klesá o 12,8 %.



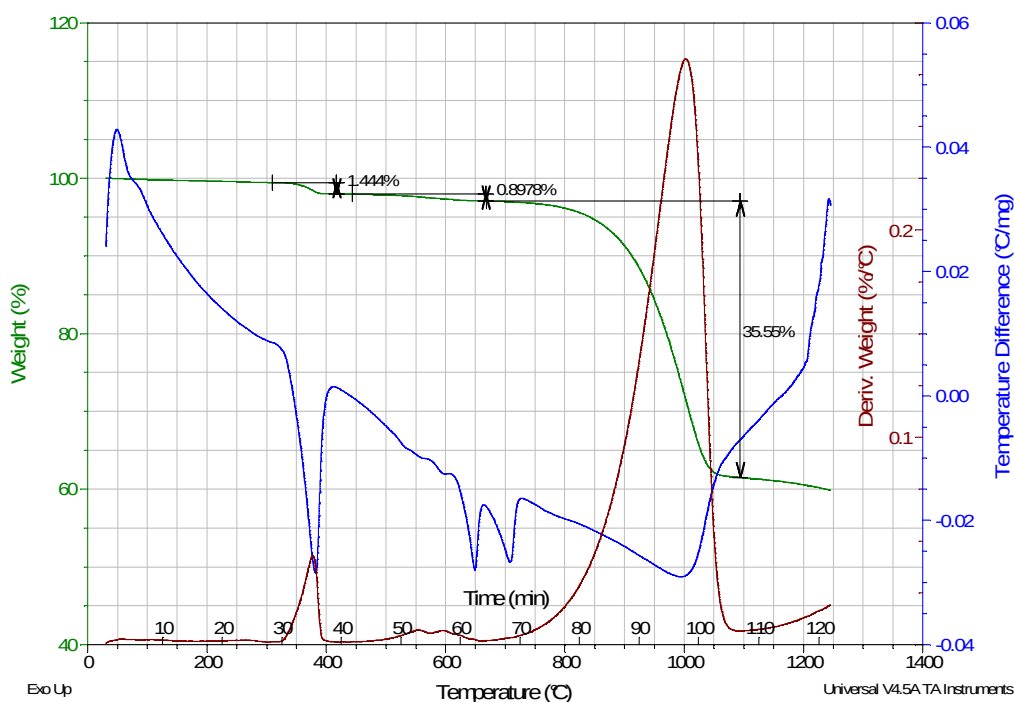
Obr. 30: Simultánní TG-DTA fluidního filtrového popílku Poříčí K7

Tato kapitola popisuje termickou analýzu surovin použitých popílků. Na průběhu stanovení se nejvíce podílí rozkladné procesy portlanditu, kalcitu a energosádrovce a také vyhořívání zbytků nespáleného paliva a tepelně odolných forem uhlíku. Vzorky vysokoteplotních popílků většinou obsahují malé množství zbytků nespáleného paliva.

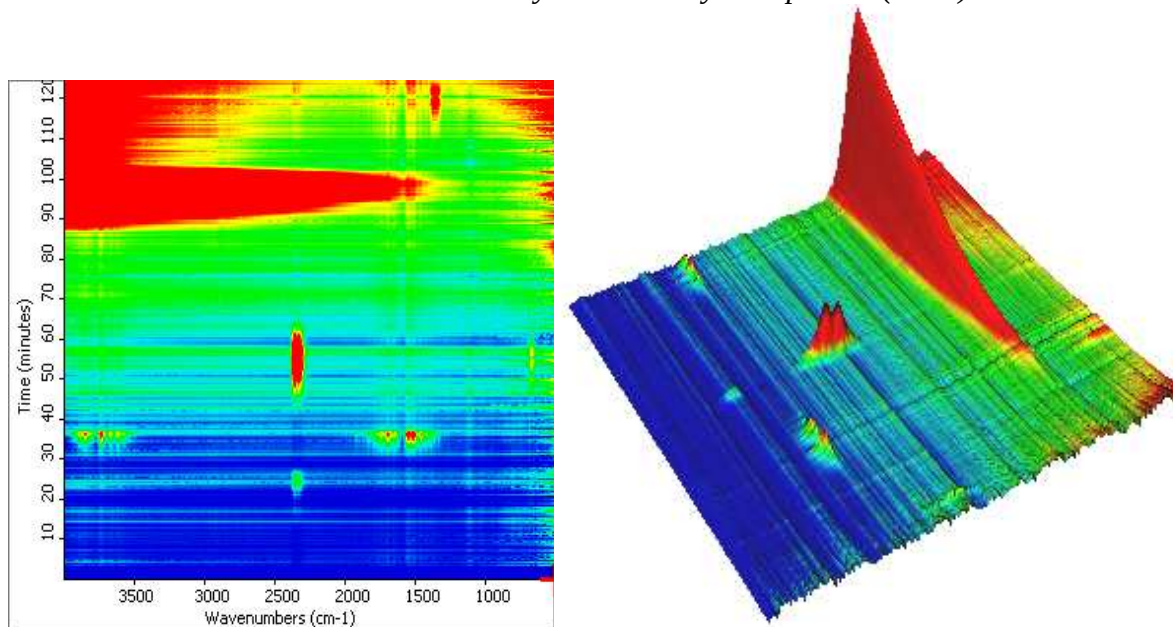
4.2.2.3 Cementářské odprašky

Na termogravimetrické křivce (TGA) na obr. 31 jsou patrné tři hmotnostní schodky. První schodek velikosti 1,44 hm. % s odpovídajícím endotermem na DTA křivce s maximem při teplotě 381 °C je způsoben dehydroxylací portlanditu. Schodku odpovídá obsah portlanditu 5,94 % hm. Následující schodek 0,90 % hm. odpovídá dekarbonataci menšího množství uhličitánů dvou typů jak je patrné z EGA (obr. 32). Nejvýraznější hmotnostní schodek s maximem na DTG křivce při 1 002 °C způsobuje rozklad KCl za současného vývoje chlóru. Velikost tohoto schodku 35,55 hm. % představuje 75,72 hm. % KCl v cementářských odprašcích. Na EGA se vznikající chlór projevuje jako široký pás, který do IR zasahuje z UV-VIS oblasti. Poté následuje postupný rozklad přítomných síranů, který lze na EGA

pozorovat na vlnočtu cca $1\,400\text{ cm}^{-1}$. Na DTA křivce lze pozorovat ještě dva endotermy, které nejsou spojeny s hmotnostní změnou vzorku. První z nich způsobuje modifikační přeměna α -KCl/ β -KCl, podstata druhého endotermu není vyjasněna.



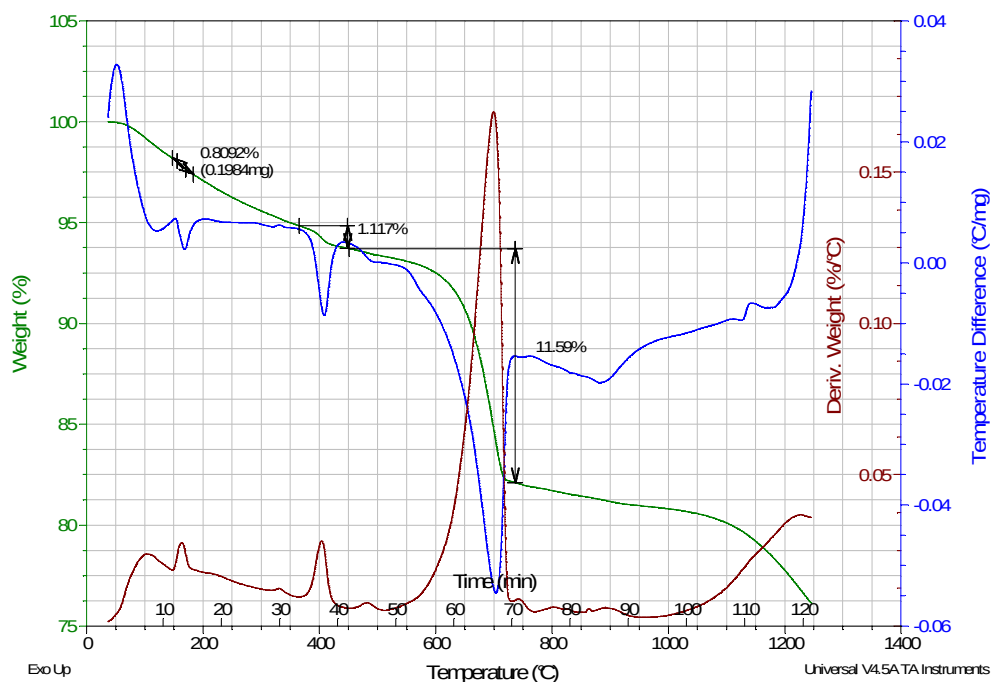
Obr. 31: TG-DTA křivky cementářských odprašků (CKD)



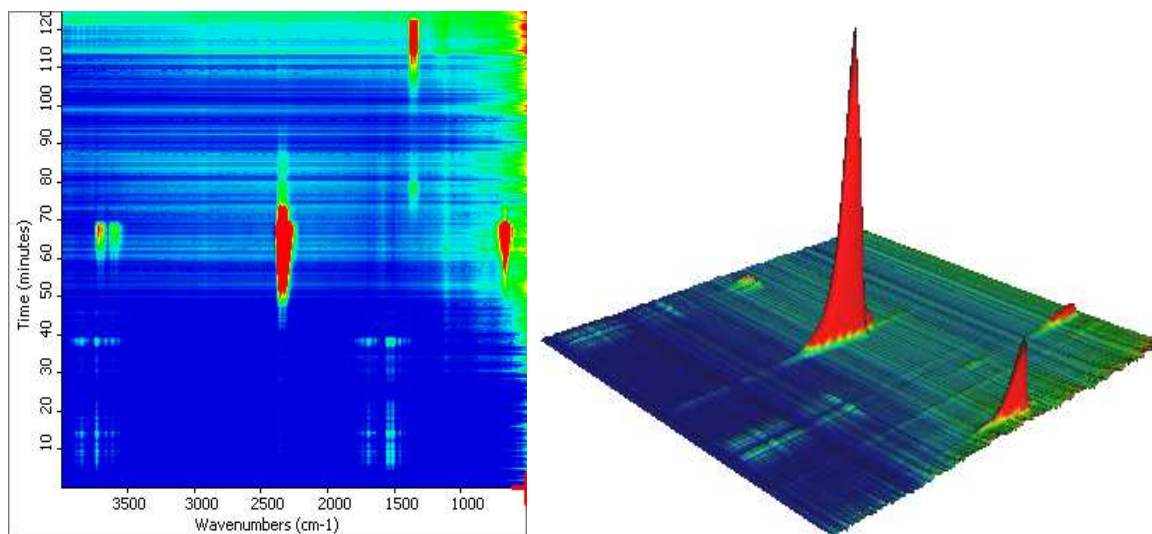
Obr. 32: EGA cementářských odprašků

Pro získání představy o chování cementářských odprašků ve styku s vodou při použití v pojivech byly termické analýze podrobeny také cementářské odprašky (1 g) smíchané se 100 ml vody a hydratované po dobu 24 hodin. Výsledek termické analýzy je uveden na

obr. 33. Díky rozpustnosti a reakcím přítomných sloučenin se složení odprašků hydratací výrazně změnilo. Především došlo k rozpuštění a vyplavení KCl, který už nebyl termickou analýzou detekován. Naopak se výrazně zvýšil obsah kalcitu postupnou karbonatací portlanditu vzniklého hydratací CaO přítomného v odprašcích. Odpovídající hmotnostní schodek 11,59 hm. % představuje 26,34 hm. % kalcitu. Obsah portlanditu je podle hmotnostního schodku 4,59 hm. %. Na DTA křivce je patrný také endoterm při teplotě 165 °C, kterému odpovídá hmotnostní schodek 0,81 hm. % a vývoj vodní páry (viz EGA na obr. 34). Z porovnání s příslušným difraktogramem (viz kapitola 7.2.3) je pravděpodobné, že se jedná o krystalovou vodu minerálu rustumitu.



Obr. 33: TG-DTA křivky hydratovaných cementářských odprašků (CKD)



Obr. 34: EGA hydratovaných cementářských odprašků

4.2.3 Rentgenová difrakční analýza druhotných surovin (XRD)

Fázové složení druhotných surovin bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy na rentgenech Siemens D-5005 a Empyrean PANalytical s 3D detektorem PIXcel^{3D}. Kromě kvalitativní analýzy přítomných fází bylo vyhodnoceno také jejich orientační přibližné zastoupení ve škále:

- (+++++) - fáze tvoří majoritní složku
- (++++) - fáze přítomna ve značném množství
- (++) - fáze přítomna ve středně velkém množství
- (+) - fáze přítomna v malém množství
- (?) - přítomnost fáze neprokazatelná

Jednotlivé vyhodnocené rentgenogramy jsou umístěny v příloze této práce v kapitole 7.2.

Vysokoteplotní popílký

	Poč. 2. blok	Poč. 5. blok	Pru. I	Pru. II	Tuš.	Měl.	Chval.
Mullit	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Křemen	++	++	+++	++	++	+	++
Hematit	+	+	++	+	+	+	+
Magnetit	+	+	++	+	+	+	+
Cristobalit	+	+	+	+	+	+	+
Anatas	+	+	+	+	+	+	-
Živce	+	+	+	+	+	+	+
Amorfní fáze	+++	+	++	++	++	++	++

Fluidní popílký

	Poříčí K7	Poříčí K8	Tisová
Portlandit	+	-	+
Anhydrit	+++	+++	+++
Křemen	+++	+++	+++
CaO	++	++	++
Magnetit	+	+	-
Hematit	+	+	+
Illit	+	+	+
Živce	+	+	++
Gehlenit	?	?	?
Kalcit	+	+	+
Anatas	-	-	+
Amorfní fáze	++	++	++

Cementářské odprašky

	CKD	CKD - hydratovaný
Portlandit	-	++
KCl	++++	-
CaO	+++	+
Larnit	+	++
Sírany	++	+
Rustumit	-	++
Kalcit	-	++
Amorfní fáze	-	+

VP struska Ostrava 380

	VP struska	AAS
Kalcit	+	++
Merwinit	+++	+++
Melilit	+++	+++
Křemičitany	+	+
Hydrotalcit	-	++
Amorfní fáze	+++	+++

Výsledky rentgenové difrakční analýzy vysokoteplotních popílků prokázaly, že složení množství přítomných krystalických fází je téměř totožné. Jediný rozdíl byl zaznamenán u popílku Počerady 5B, u kterého bylo zaznamenáno malé množství amorfní fáze oproti ostatním popílkům. Složení fluidních popílků je víceméně stejné.

Cementářské odprašky vynikaly vysokým obsahem chloridu draselného a volného vápna, což má velice pozitivní efekt pro alkalickou aktivaci popílků a vysokopecní strusky. Množství jednotlivých fází bylo zjištěno na základě použití kvantitativní rentgenové difrakční fázové analýzy Rietveldovou metodou (viz příloha, kapitola 7.2.3). Dále bylo detekováno jisté množství larnitu, který byl však v neaktivní γ -C₂S formě, jelikož následnou hydratací zůstával jeho podíl přibližně stejný.

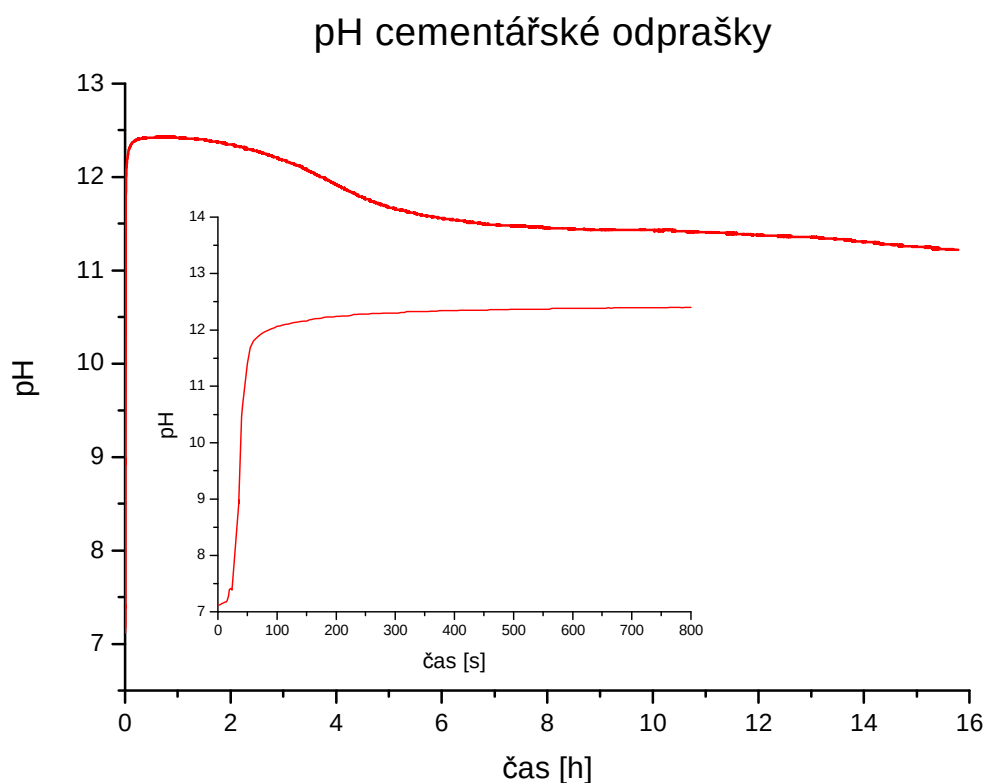
Díky reakci odprašků s vodou došlo k vytvoření hydroxidu vápenatého a kalcitu, který zřejmě vznikl karbonatací portlanditu. Ze systému naopak vymizel chlorid draselný, který byl ve vodě rozpuštěn, naopak byla zaznamenána přítomnost fáze rustumitu.

Ve vysokopecní strusce Ostrava 380 se objevovaly převážně fáze kalcitu, merwinitu a pevného roztoku melilitu složeného z akermanitu a gehlenitu. Alkalickou aktivací této VP strusky vznikla především nová fáze hydrotalcitu, která byla dále potvrzena řadou dalších analytických metod.

4.3 Příprava vzorků

Z ekonomického hlediska, které je uvedeno v kapitole 4.12 této práce, bylo třeba částečně nahradit alkalický aktivátor (hydroxid sodný, draselný) levnější surovinou, která by výrazně zlevnila produkci vyvíjených geopolymerních pojiv. Cementářské odprašky (cement kiln dust – CKD), díky vysokému množství alkálií, volného vápna a v podstatě zanedbatelnou cenou, se nabízejí jako možná alternativa.

Při nízkém pH, menším než 11,5, nedochází u latentně hydraulických látek, jako je například vysokopecní struska k jejímu rozpuštění z důvodu vytvoření vrstvy aluminosilikátu na povrchu zrn strusky, která zpomalí další hydrataci. Odprašky díky velkému množství sodných a draselných solí, které při kombinaci s vápnem reagují vzájemnou výměnou Ca^{2+} a OH^- iontů, vytvářejí sodné a draselné hydroxidy. Roztok tak vykazuje vysoké pH, což vede k rozložení depolymerovaného aluminosilikátového skla VP strusky. Pro zjištění pH CKD ve vodě bylo využito pH metru. 1 gram cementářských odprašků byl přidán k 100 ml H_2O a byl sledován vývoj pH v závislosti na čase. Z grafu na obrázku č. 35 je patrné, že již po 2 minutách roztok vykazuje pH větší než 12, což je způsobeno reakcí volného vápna a vody za vzniku hydroxidu vápenatého. Systém se stává nasyceným roztokem a pH je zhruba ustáleno na hodnotě 12,5. Po 2 hodinách však dochází díky karbonataci k postupnému vypařování uhličitanu vápenatého z roztoku, což je způsobeno poklesem hodnoty pH.



Obr. 35: Měření pH roztoku vody a cementářských odprašků v závislosti na čase

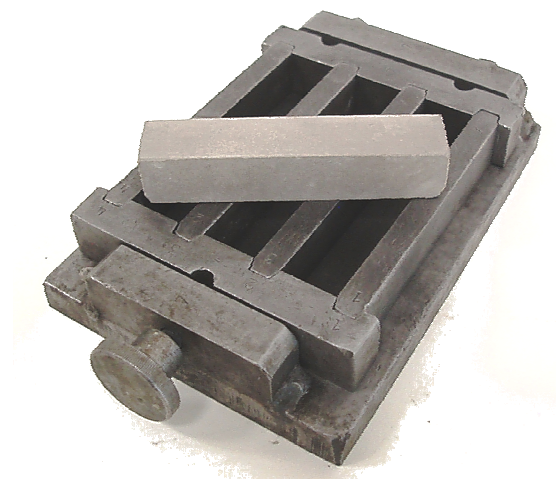
Obecně lze tedy říct, že použití a účinnost odprašků jako alkalického aktivátoru VP strusky se odvíjí od jejich fyzikálních a chemických vlastností, především tedy jejich obsahem alkálií a volného vápna.

Aby geopolymerní materiály mohly být využity ve stavebnictví, byla jejich příprava limitována jistými podmínkami:

- Jednotlivé pevné a kapalné složky byly míchány dohromady.
- Celkové míchání směsi trvalo maximálně tři minuty.
- Vytvrzení materiálu probíhalo za laboratorní teploty, kdy vzorky musely být odformovatelné již po 24 hodinách.

Všechna tato hlediska, která musela být dodržována, mají za cíl připravit co možná nejlevnější stavební materiál, který bude silnou konkurencí doposud vyráběného betonu na bázi portlandského cementu.

Samotná příprava vzorků probíhala tedy následovně. Vysokoteplotní popílek, vysokopecní struska a cementářské odprašky byly míchány společně v míchačce KitchenAid. Do vzniklé směsi byl zhruba po jedné minutě přidán roztok hydroxidu sodného, draselného. Vzniklá pasta byla míchána 3 minuty a následně vpravena do ocelové formy o rozměrech 2×2×10 cm. Forma byla dále vibrována na vibračním stole 1 minutu. Vzorky byly uloženy v otevřené atmosféře při laboratorní teplotě a odformovány po 24 hodinách.



Obr. 36: Vzorek geopolymerního pojiva po vytvrzení v ocelové formě

4.4 Mechanické vlastnosti geopolymerních matric

Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu byly měřeny za použití lisu DESTTEST 3310. Pevnostní zkoušky probíhaly na základě normy ČSN EN 196-1, ovšem z důvodu menšího množství surovin, byly testy prováděny na trámcích o rozměrech 20×20×100 mm.

Nejdříve byl stanoven vliv druhu a koncentrace alkalického aktivátoru na systém aluminosilikátu s cementářskými odprašky. Pevnosti ve všech grafech byly získány průměrem ze čtyř hodnot a byly měřeny po 1, 7 a 28 dnech. U obou grafů je vidět trend rostoucích pevností mající vždy své maximum, které je však při použití odlišného druhu aktivátoru jinak položené. U aktivace roztokem KOH je patrné maximum při koncentraci 40 % a poté dochází k poklesu pevností. Se zvyšující se koncentrací dochází k lepšímu rozkladu základního aluminosilikátu a převedení jeho podstatné části do roztoku. Výsledkem je vytvoření trojrozměrné amorfnní geopolymerní struktury. Zajímavý pevnostní trend mají vzorky

aktivované roztokem NaOH. Pevnostní maximum bylo zaznamenáno již při koncentraci 15 hm. % a dále se jen snižovalo. Důsledkem tohoto poklesu je vysoká koncentrace sodné složky, která není stejná jako složka hlinitá. Je-li totiž značně vyšší, dochází k bobtnání tuhnutí kompozitu tvorbou hydrátu křemičitanu sodného, což je podstatou destrukce běžných ztvrdlých betonů (tzv. alkalické rozpínání) [53]. Důsledkem jsou zcela neměřitelné pevnosti trámečků po 28 dnech při použití 50% roztoku NaOH. Jeden takový vzorek zachycuje obrázek č. 37. Tabulky 7; 8 uvádějí poměry hmotnostního procentuelního přídatku jednotlivých složek směsi. Z obou grafů (obr. 38; 39) závislosti druhu a koncentrace alkalického aktivátoru vyplývá, že jako nejvhodnější se jeví využití 15% roztoku NaOH a to vzhledem k jeho nižší ceně oproti KOH aktivátoru a vyšších pevností. Tyto vzorky rovněž splňují i podmínku jednodenních pevností, které musejí nabývat hodnot nad 10 MPa. U vzorků CKD N10;15 byl upraven přídatek alkalického aktivátoru na nižší hodnotu z důvodu dosažení podobné konzistence jako u ostatních vzorků, VP struska Ostrava a CKD jsou však i nadále ve shodném hmotnostním poměru.



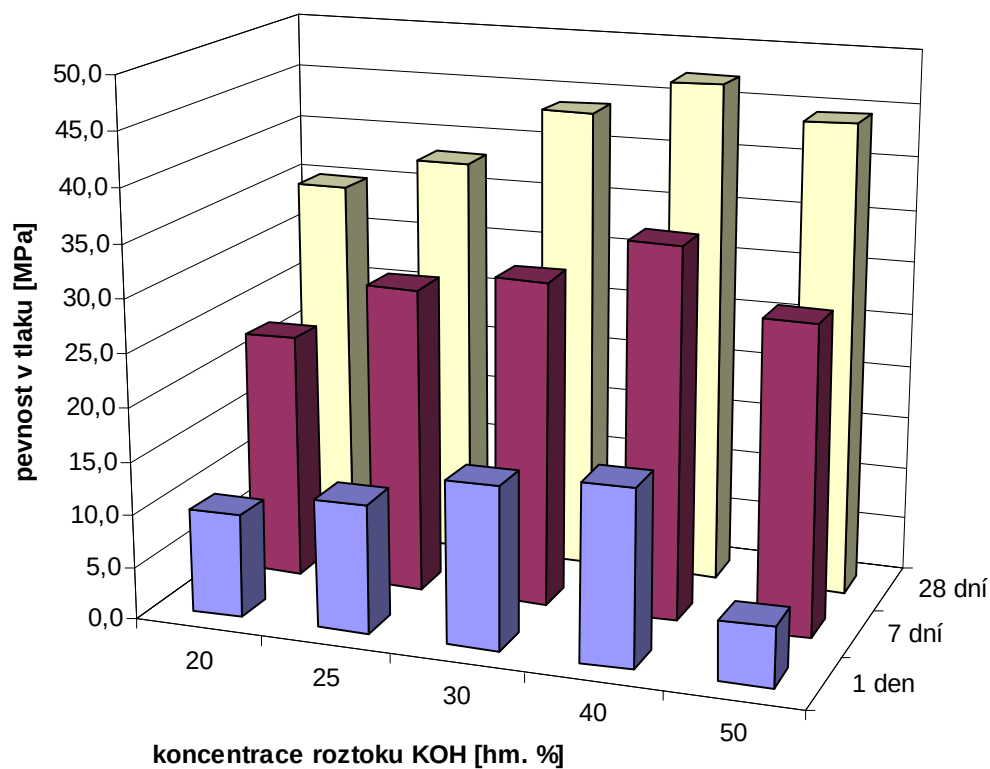
Obr. 37: Alkalické rozpínání vzorku CKD N50

Tab.7: Složení matric aktivovaných draselným aktivátorem

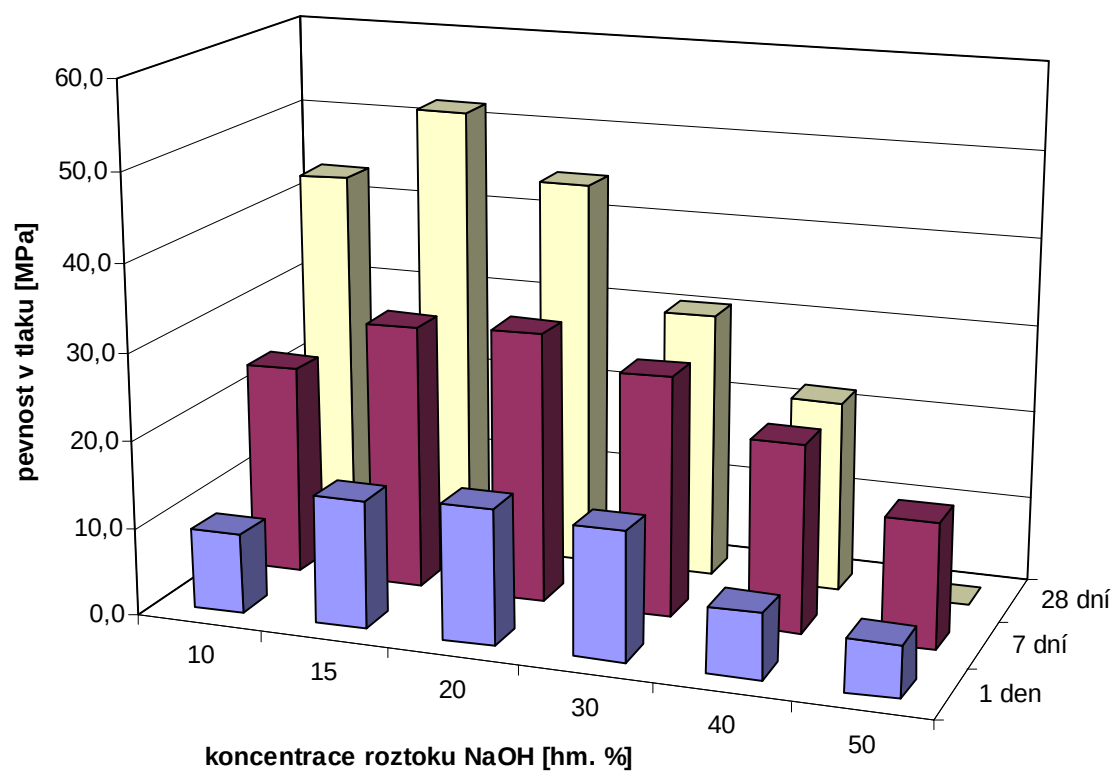
vzorek / suroviny [hm. %]	CKD K20	CKD K25	CKD K30	CKD K40	CKD K50
VP struska Ostrava	53,6	53,6	53,6	53,6	53,6
CKD	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9
KOH	5,7	7,1	8,5	11,4	14,2
H ₂ O	22,8	21,4	20,0	17,1	14,2

Tab.8: Složení matric aktivovaných sodným aktivátorem

vzorek / suroviny [hm. %]	CKD N10	CKD N15	CKD N20	CKD N30	CKD N40	CKD N50
VP struska	57,4	56,5	53,6	53,6	53,6	53,6
CKD	19,1	18,8	17,9	17,9	17,9	17,9
NaOH	2,4	3,7	5,7	8,5	11,4	14,2
H ₂ O	21,1	21,0	22,8	20,0	17,1	14,2



Obr. 38: Vliv koncentrace KOH na pevnosti připravených geopolymerních matric

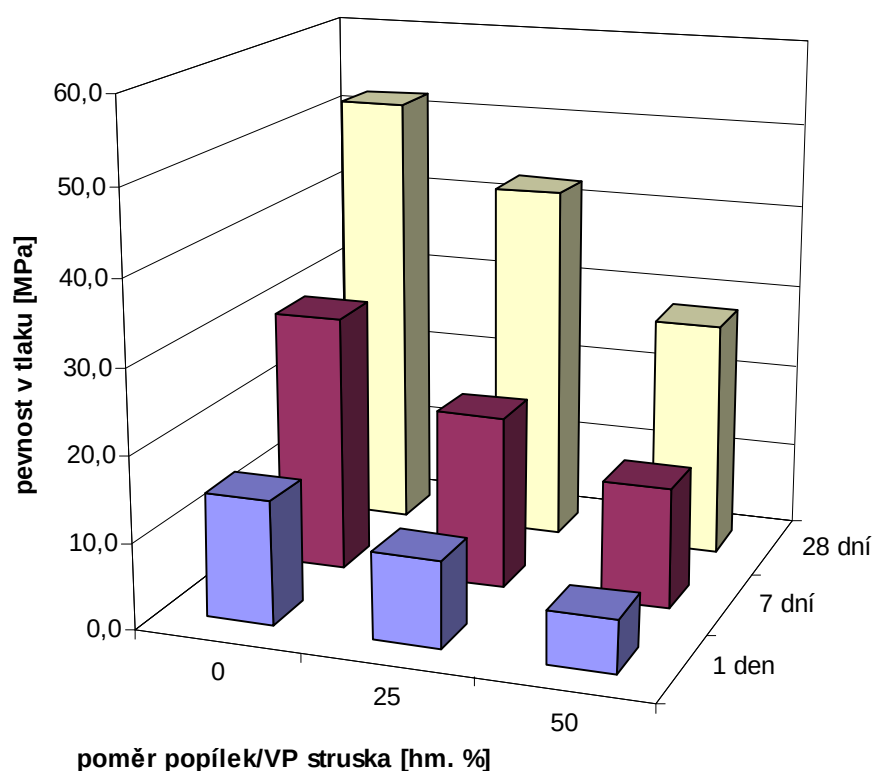


Obr. 39: Vliv koncentrace NaOH na pevnosti připravených geopolymerních matric

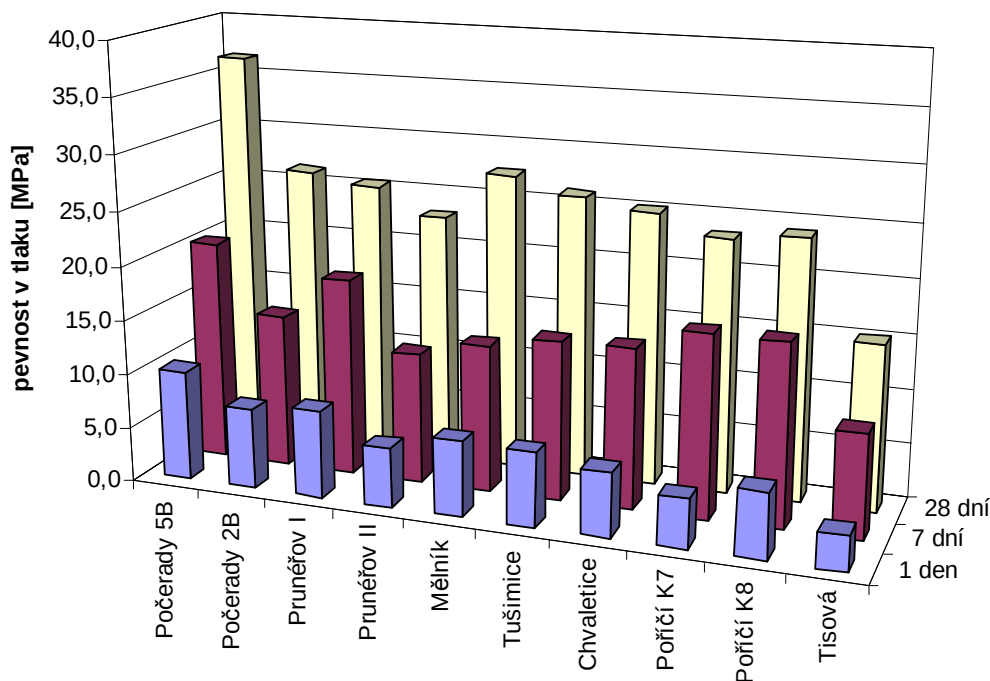
Do navrhnutých geopolymerních matric s cementářskými odprašky bylo následně zkoušeno přidávat určitý hmotnostní přírůvek popílků, který nahrazuje podíl VP strusky v pojivu a výrazně tak snižuje výslednou cenu materiálu. Bylo využito jak vysokoteplotních, tak fluidních popílků. Z výsledků měření pevností připravených trámů na obr. 40 byl zjištěn jejich maximální přírůvek. Tabulka 9 zobrazuje hmotnostní poměry složek v matricích. Je patrné, že nahrazování strusky popílkem vede podle očekávání k poklesu pevností. Pokud však nahradíme vysokopecní strusku v rozsahu 25-ti %, pevnosti po 1 dni přesahují stále hranici 10 MPa. Pro zjištění nejvhodnějšího druhu popílku byly testovány popílky s různých tepelných elektráren, nebo z jiných bloků téže elektrárny. Z výsledků, které jsou znázorněny v grafu 41, vyplývá jako nejvhodnější varianta využití popílku z Počerad 5B, kde pevnosti významně překračují ostatní popílky.

Tab.9: Složení matric aktivovaných sodným aktivátorem s různým přírůvkem popílku

vzorek / suroviny [hm. %]	CKD N15	CKD N15 P25	CKD N15 P50
VP struska Ostrava	56,5	42,4	28,3
CKD	18,8	18,8	18,8
popílek Počerady 5B	–	14,1	28,3
NaOH	3,7	3,7	3,7
H ₂ O	21,0	21,0	21,0



Obr. 40: Vliv přírůvku popílku na pevnosti připravených geopolymerních matric



Obr. 41: Vliv různých druhů popílků na pevnosti v tlaku připravených geopolymerních matric

4.5 Sledování tvorby výkvětů geopolymerních matric

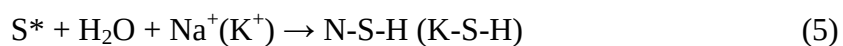
Použitý druh alkalického aktivátoru má rovněž vliv na tvorbu výkvětů. Sodík nebo draslík se v geopolymerních strukturách vyskytují ve formě $\text{Na}, \text{K}(\text{H}_2\text{O})^{\text{n}+}$ spíše než jako samostatné kationty Na^+ , K^+ . Vazba $\text{Na}, \text{K}(\text{H}_2\text{O})^{\text{n}+}$ je slabší než Na^+ , K^+ . Z tohoto důvodu tento fakt vede k vyšší vyluhovatelnosti Na ze struktury a tedy vytvoření výkvětů [8]. Výkvětům lze předcházet záměnou sodného za draselný alkalický aktivátor, protože K_2CO_3 nevytváří viditelné hydráty. Rozpustnost K_2CO_3 , který se tvoří na povrchu alkalicky aktivovaného materiálu je vyšší než u $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{n H}_2\text{O}$, proto v kontaktu s vodním prostředím se rozpouští prakticky bez tvorby viditelných výkvětů. Nevýhodou použití draselných aktivátorů je však vysoká cena. Geopolymerní pojiva s přídavkem cementářských odprašků jsou aktivována kombinací sodného a draselného aktivátoru. Zkoušky tvorby výkvětů byly prováděny na zkušebních vzorcích ponořené z poloviny do vody po dobu 1 týdne. Výsledky byly zdokumentovány pomocí barevné fotografie.

U všech vzorků uvedené v tab. 4. dochází k tvorbě méně, či více viditelných výkvětů. Nejméně viditelných výkvětů však vykazovalo pojivo aktivované VP strusky a popílku z Počerad 5B s přídavkem CKD, které prokázalo i velice dobré pevnosti.

AAS	CKD N15	CKD N15 P25 (Počerady 5B)
		
CKD N15 P25 (Poříčí K7)	CKD K50	CKD N30
		

4.6 Objemová expanze geopolymerních matric

Velmi nežádoucím jevem, který vede ke snižování konečných pevností materiálů s obsahem cementářských odprašků je objemová expanze zapříčiněná alkalicko-křemičitou reakcí (AKR). Hlavním důvodem vzniku AKR je vysoký obsah sloučenin obsahující alkalické kovy jako je například KCl či K_2SO_4 . Díky chemické reakci mezi alkalickými roztoky a částicemi obsahující reaktivní SiO_2 vzniká alkalicko křemičitý gel, který za současného zvětšování objemu způsobuje vysoké tlaky vedoucí k roztržení struktury připravených past. Obecně lze říct, že každá částice, která má amorfnní nebo špatně krystalický SiO_2 (S^*), se bude zvětšovat při kontaktu s vodou a alkáliemi (Na a K) za vytvoření sodného, či draselného křemičitého gelu:



Pokud nastává AKR, lze ji jen těžko zastavit, případně kontrolovat. Nejlepší možnost jak zmírnit AKR je využít správných materiálů tvořící konečnou záměs. Využití popílku, či vysokopecní strusky prokazatelně snižuje potenciál k AKR [51].

Při produkci malt a betonů založených na bázi portlandského cementu je známo, že hlavní pojivová fáze je C-S-H gel s vysokou hodnotou poměru C/S. Naopak materiály vzniklé alkalickou aktivací vysokopecní strusky mají tento poměr v C-S-H gelu nízký, což umožňuje příjem a tedy i navázání alkalických iontů do struktury gelu. Můžeme proto očekávat, že množství volných alkalických iontů se zmenšuje, a dochází tak k redukci AKR. Materiály na bázi alkalické aktivace vysokopecní strusky mohou tedy účinně zpracovávat významně větší množství cementářských odprašků než-li pojiva z portlandského cementu.

Pro zjištění maximálního množství přídavku cementářských odprašků, které budou částečně nahrazovat roli alkalického aktivátoru, ale nepovedou k objemové expanzi, byla využita metoda měření objemové roztažnosti založená na principu Archimédova zákona. Namíchaná pasta byla vpravena do elastické membrány, kterou v tomto případě představoval komerčně vyráběný prezervativ značky Primeros. Při plnění bylo dbáno na to, aby se zamezilo případným vzduchovým bublinám. Po naplnění cca 100 g záměsi byl kondom stažen rybářským vlasem, kleštěmi ustřižena jeho přebývajících vrchní část a následně zavěšen na váhy značky Kern KB 200-3N. Poté byla pomocí papírových ubrousků otřena svrchní část prezervativu od zbylého pojiva a lubrikačního gelu. Na vahách byla odečtena hmotnost vzorku na vzduchu (m_{vz}). Dále byl vzorek umístěn do kádinky naplněné destilovanou vodou a pomocí počítače připojeného na váhy byla zaznamenávána hmotnost (m_v) v určitých časových intervalech. Objem vzorku byl stanoven dle následující rovnice:

$$V = \frac{m_{vz} - m_v}{\rho_v(T)} \quad (6)$$

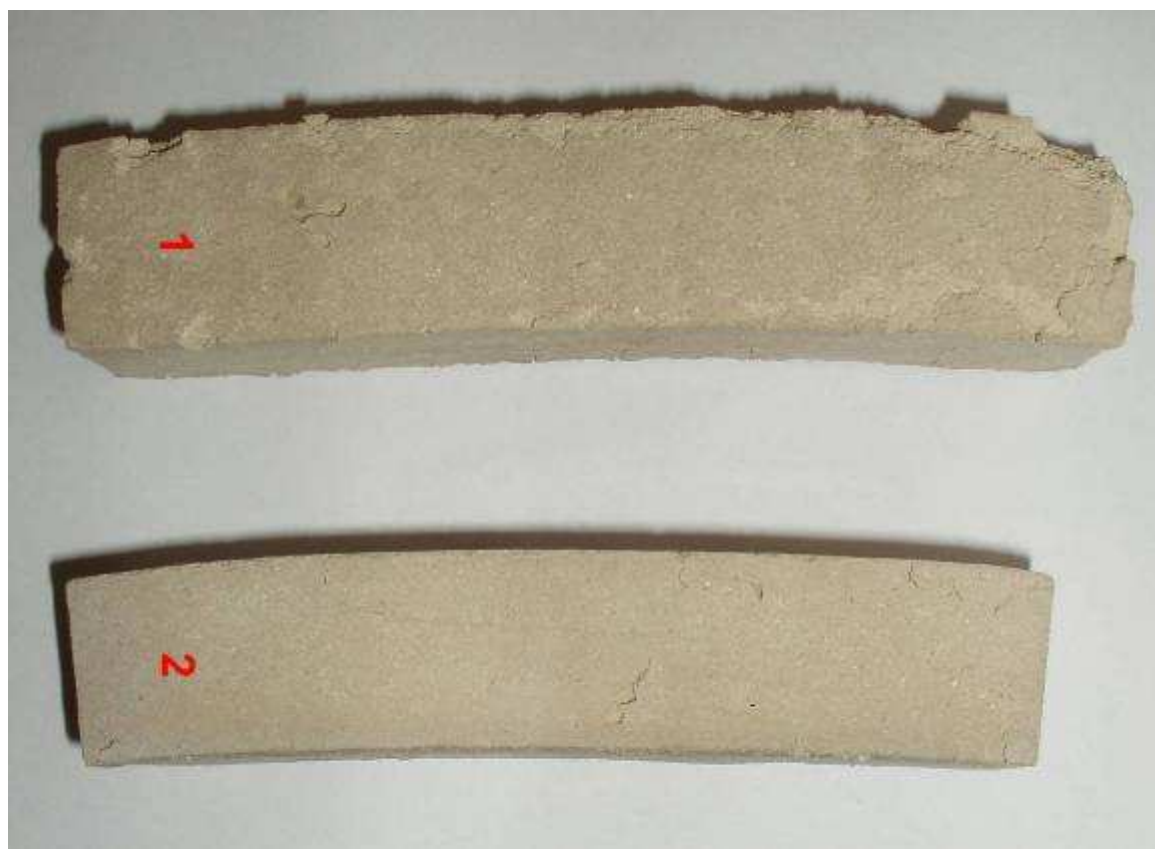
kde $\rho_v(T)$ je hustota vody v kádince za měřené teploty. Na základě zjištěného objemu na počátku měření a v jeho průběhu byla vypočítána procentuelní změna objemu, tedy objemová roztažnost.

První testovací záměs byla vytvořena alkalickou aktivací vysokopecní strusky Ostrava se shodným přídavkem CKD viz tab. 10. V ostatních vzorcích byl vždy zvýšen obsah strusky na úkor CKD. Alkalickým aktivátorem byl vždy 15% roztok NaOH. U vzorku č. 4 byl navíc využit i vysokoteplotní popílek Počerady 5B, který částečně nahrazuje VP strusku Ostrava, což vede ke snížení ceny konečného vyvíjeného geopolymerního pojiva. Jako referenční vzorek byla zvolena cementová pasta s vodním součinitelem 0,33, za použití portlandského struskového cementu CEM II/B-S 32,5 N Hranice.

Tab.10: Složení geopolymerních matric aktivovaných sodným aktivátorem s různým přídatkem cementářských odprašků

vzorek / suroviny [hm. %]	1	2	3	4	ref. vzorek
VP struska Ostrava	37,7	46,9	56,5	48,1	–
CKD	37,7	28,5	18,9	11,3	–
Počerady 5B	–	–	–	16,0	–
NaOH	3,7	3,7	3,7	3,7	–
cement	–	–	–	–	75,0
voda	20,9	20,9	20,9	20,9	25,0

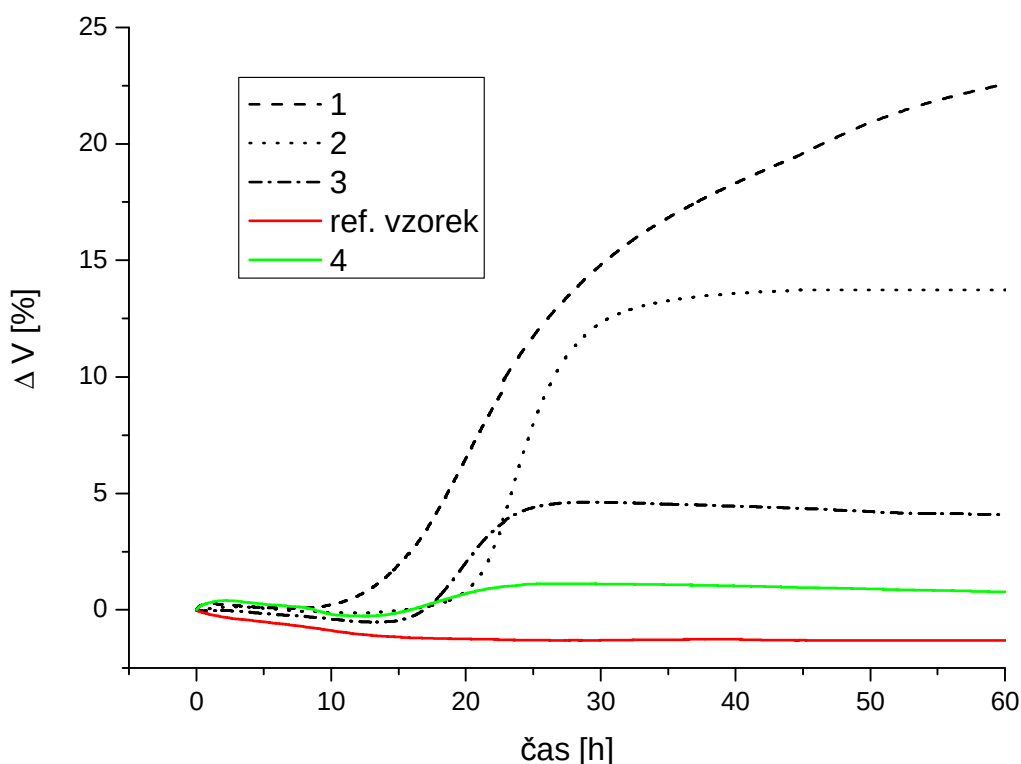
Z grafu na obrázku č. 43 závislosti změny objemu vzorků na čase je jasně patrné, že při namíchání záměsi, kde poměr mezi CKD a VP struskou Ostrava je 50 %, dochází po 60 hodinách k velmi vysoké objemové roztažnosti, a to až o 22 %. Testovací trámečky o složení odpovídající v tabulce vzorku 1 i 2 mají velké množství viditelných prasklin, viz obr. 42, které samozřejmě velice negativně ovlivňují konečné pevnosti. U vzorku č. 3 nebyla pouhým okem zaznamenána viditelná změna objemu ani praskliny, avšak na grafu objemové expanze je jasně patrné, že dochází ke změně objemu až o 4 %, což má vliv i na konečné pevnosti materiálu.



Obr. 42: Objemová expanze vzorků 1; 2

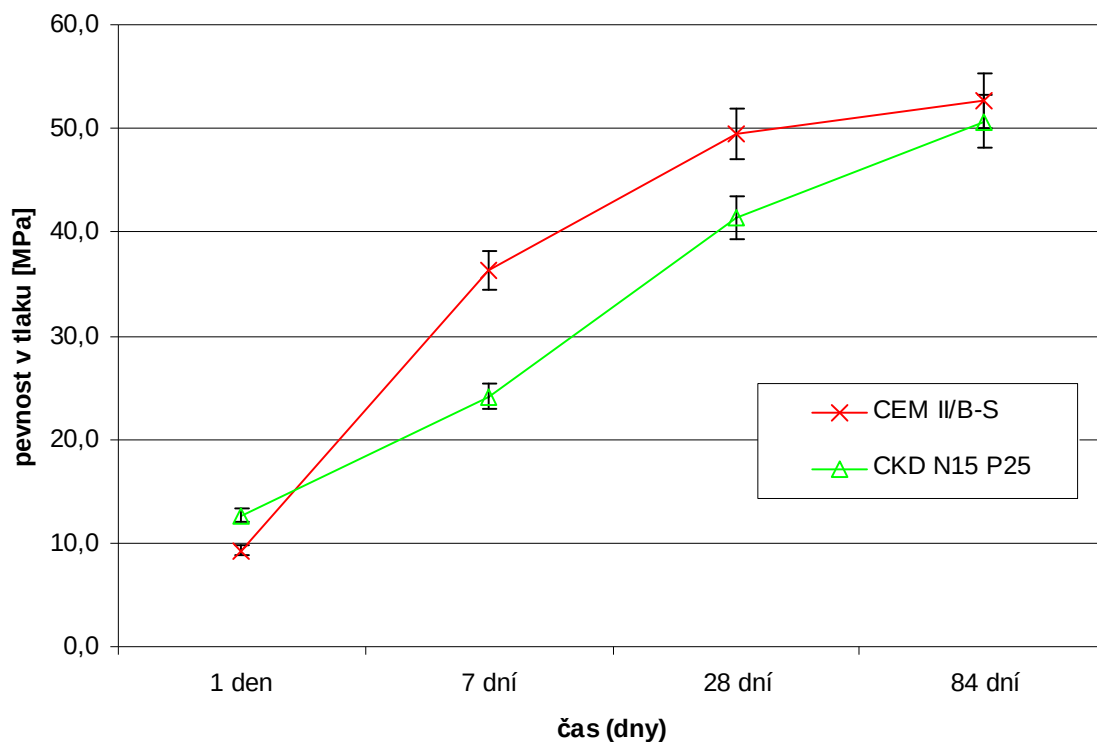
U červené křivky představující referenční vzorek můžeme zaznamenat smrštění. Jelikož v průběhu pokusu nemohlo dojít k odpařování vody a zároveň nemohla být tuhnoucí cementová pasta ošetřena vodou, docházelo k tzv. samovysychání. Při hydrataci cementu došlo k odčerpání vody z větších kapilár, čímž dochází v kapilárním systému k tvorbě menisků. Ty se objevují ve stále užších kapilárách, mají menší poloměr a silněji přitahují stěny kapilár k sobě. Výsledné smrštění je podobné, jako když beton vysychá. Z tohoto důvodu došlo u referenčního vzorku ke smrštění a klesl tak zdánlivý objem vzorku.

Zelená křivka zaznamenává průběh objemové expanze pojiva s přidavkem popílku z Počerad 5B, který dosahuje maximální roztažnosti do 1,1 %.



Obr. 43: Vývoj objemové expanze připravených testovacích vzorků

Vzájemný poměr jednotlivých surovin pro přípravu CKD pojiva s přidavkem vysokoteplotního popílku z Počerad 5B (CKD N15 P25) byl tedy upraven snížením podílu cementářských odprašků způsobujících objemovou expanzi pojiva. Díky této úpravě vzájemných hmotnostních poměrů rovněž došlo ke zlepšení mechanických vlastností, které byly následně porovnány s referenční cementovou pastou (obr. 44).



Obr. 44: Vývoj pevnosti v tlaku připravených testovacích vzorků

4.7 Isoperibolická kalorimetrie pojiv

Jednou z možností, jak měřit tepelné procesy hydratace portlandského cementu a zároveň sledovat teplotní změny probíhající díky alkalické aktivaci strusky, popílku a jiných aluminosilikátů, je využít isoperibolický kalorimetr. Touto jednoduchou metodou lze odhadnout počátek tuhnutí či tvrdnutí a rovněž také vlivy přísad různých přísad, které se projeví na množství uvolněného hydratačního tepla [52].

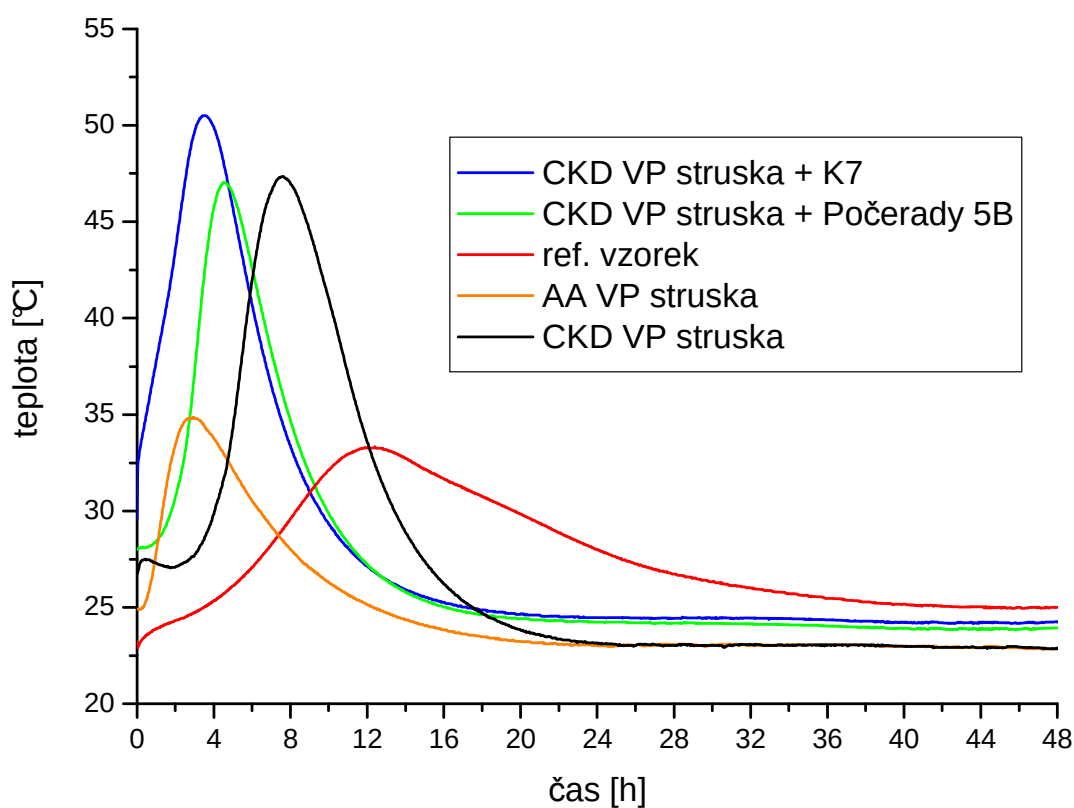
Měření probíhalo následovně. Do polystyrénových kelímků o objemu 200 ml bylo vždy dáno přibližně 300 g vzorku. Kelímek se vzorkem byl poté umístěn do termoizolačního obalu. Aby byly maximálně eliminovány okolní vlivy během měření, byl termoizolační obal uzavřen polystyrénovým víčkem. Do měřené směsi byl zasunut termočlánek připojený k počítači a zaznamenávající teplotu jednotlivých vzorků v intervalu 2 minut.

Isoperibolický kalorimetr netestuje jen reaktivitu cementu, ale může být využíván k měření rychlosti reakcí ve směsích o odlišném složení a zaznamenávat tak vlivy různých složek, druhu a množství organických a anorganických přísad, vodního součinitele atd.. Této metody bylo využito i pro studium alkalicky aktivovaných pojiv. Díky této metodě mohl být tedy pozorován efekt přísady vysokoteplotního popílku Počerady 5B a fluidního popílku Poříčí K7 do systému alkalicky aktivované vysokopecní strusky roztokem 15% NaOH a cementářskými odprašky. Kalorimetrické křivky geopolymerních pojiv byly rovněž porovnány s referenčním vzorkem cementu CEM II/B-S 32,5 N Hranice o vodním součiniteli 0,33.

Kalorimetrické křivky (obr. 45) všech vzorků nemají na počátku měření pozorovatelný pík, který souvisí s rozpouštěním zrn slínku, popílku, strusky a formací ettringitu, což se obvykle projevuje zvyšující se teplotou, tedy i uvolňováním tepla. Tento tepelný efekt

nemohl být zaznamenán z důvodu míchání směsi v laboratoři a následnému přemístění pojiva do kalorimetrovny, což trvá několik minut.

Vývin tepla u portlandského struskového cementu má zcela typický průběh. Po indukční periodě trvající zhruba 2 hodiny dochází k vytvoření píku podmíněného hydratací C_3S na C-S-H gel. Zhruba po 18 hodinách po smíchání cementu s vodou se ettringit stává nestabilní složkou a dochází k jeho rekrystalizaci za vzniku monosulfátu, což je spojeno s dalším generováním tepla. Teplota po maximu, které bylo zaznamenáno po 12 hodinách od namíchání směsi, jen velice pomalu klesá. Křivky geopolymerních pojiv mají odlišný průběh než referenční vzorek. Indukční perioda je kratší a končí daleko dříve, zhruba po 1 hodině, dokonce u vzorku s fluidním popílkem nebyla ani zaznamenána. Následně dochází k vývinu velkého množství tepla.



Obr. 45: Kalorimetrické křivky připravených pojiv

4.8 Rentgenová difrakční analýza pojiv (XRD)

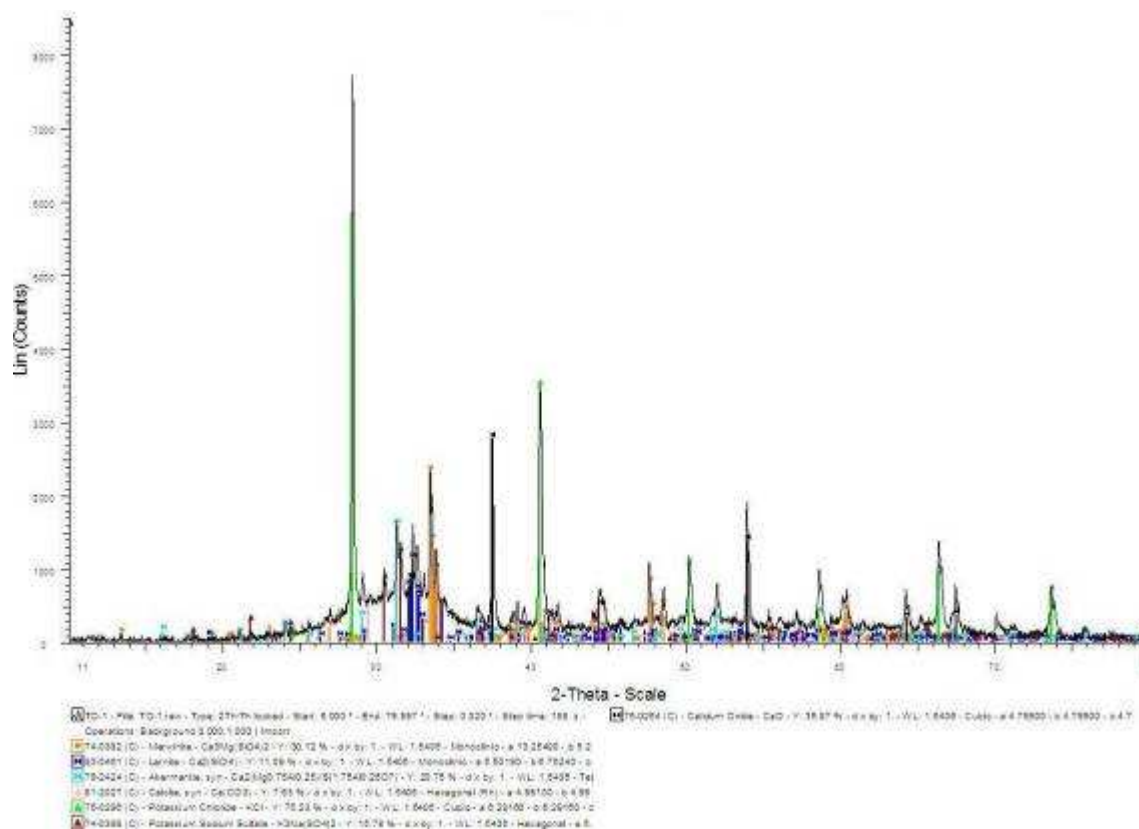
Fázové složení připravených vzorků bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy na rentgenu Siemens D-5005 v oblasti mezi difrakčními úhly 10 – 80 °2θ. Kromě kvalitativní analýzy přítomných fází bylo vyhodnoceno také jejich orientační přibližné zastoupení v testovaných matricích (tab. 11) a to ve škále:

- (++++) - fáze tvoří majoritní složku
- (+++)- fáze přítomna ve značném množství
- (++) - fáze přítomna ve středně velkém množství
- (+) - fáze přítomna v malém množství
- (?) - přítomnost fáze neprokazatelná

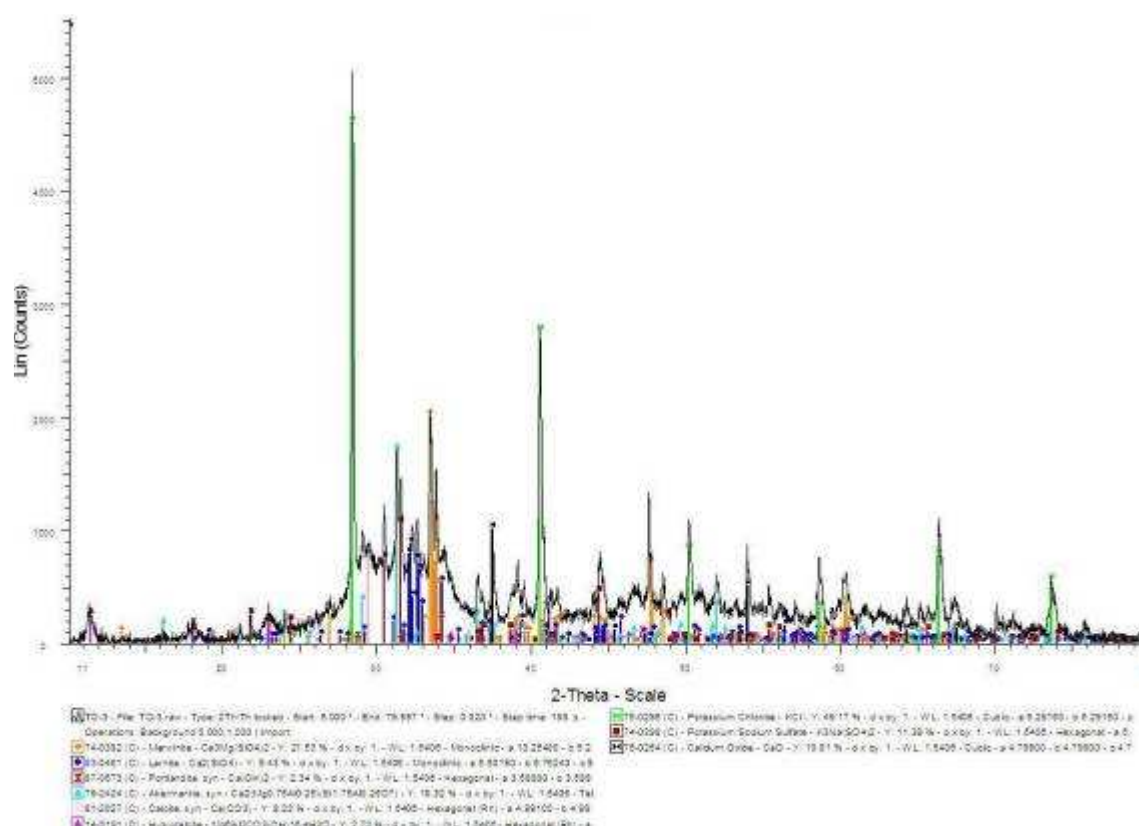
Tab.11: Přibližného zastoupení jednotlivých fází v geopolymerních matricích

	CKD N15 (TO1)	CKD N15 (TO2)	CKD N15 (TO3)	CKD N15 P25 (Počerady 5B)	CKD N15 P25 (Poříčí K7)
KCl	+++	+++	+++	+++	+
NaCl	-	-	-	-	++
CaO	++	++	+	-	-
křemen	-	-	-	-	+++
larnit	++	++	++	++	++
kalcit	+	+	+	+	+
merwinit	++	++	++	++	++
akermanit	++	++	++	++	++
hydrotalcit	-	+	++	++	++
portlandit	?	?	+	?	+
$K_3Na(SO_4)_2$	+	+	+	+	++
mulit	-	-	-	++	-
amorf. fáze	++	++	+++	+++	+++

Pro bližší pochopení procesu tvrdnutí alkalicky aktivovaného pojiva na bázi cementářských odprašků byla provedena rentgenová difrakční analýza vzorků pojiva, u něhož bylo tvrdnutí zastaveno ve zvolených stádiích. Zastavení hydratace bylo provedeno promytím vzorku acetonem a methanolem s následnou filtrací a vysušením při 40 °C. Složení vzorku odpovídalo směsi CKD N15, tedy alkalicky aktivované VP strusky s přídavkem cementářských odprašků. Tvrdnutí bylo zastaveno ve třech významných stádiích vzhledem ke kinetice tvrdnutí pozorované při isoperibolické kalorimetrii – TO-1 indukční periody; TO-2 hydratační maximum; TO-3 24 hodin po zamíchání. Jednotlivé rentgenogramy jsou si velmi podobné, liší se však ubývajícím množstvím volného vápna, které reaguje s vodou za vzniku hydroxidu vápenatého, což dále vede k nastartování pucolánové reakce s VP struskou a vzniku amorfního CSH gelu viz TO3. Jako zcela nová fáze byl identifikován hydrotalcit. Systémy s přídavkem vysokoteplotního a fluidního popílku nevykazovaly zásadní změny v mineralogické složení, pouze v případě fluidního popílku docházelo k přednostnému vykrystalizování chloridu sodného namísto draselného.



Obr. 46: Rentgenogram pojiva CKD N15 v průběhu indukční periody



Obr. 47: Rentgenogram pojiva CKD N15 v hydratačním maximu

4.9 Termická analýza poživ (TG-DTA, EGA)

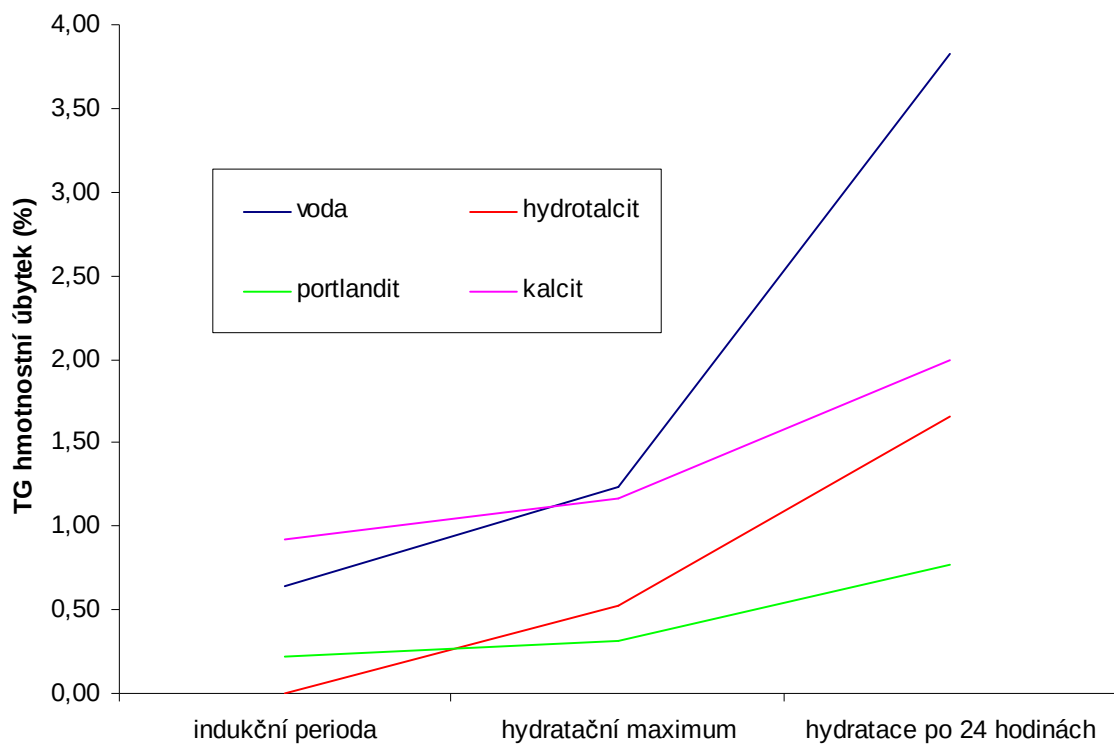
4.9.1 Termická analýza CKD pojiva v průběhu tvrdnutí

Procesy v průběhu tvrdnutí byly rovněž zaznamenány termickou analýzou. Termická analýza vzorku TO 1 je uvedena na obr. 52, vzorku TO 2 na obr. 53, a vzorku TO 3 na obr. 54. Pro snazší interpretaci jednotlivých termických efektů byla u vzorků TO 1 a 3 také provedena EGA.

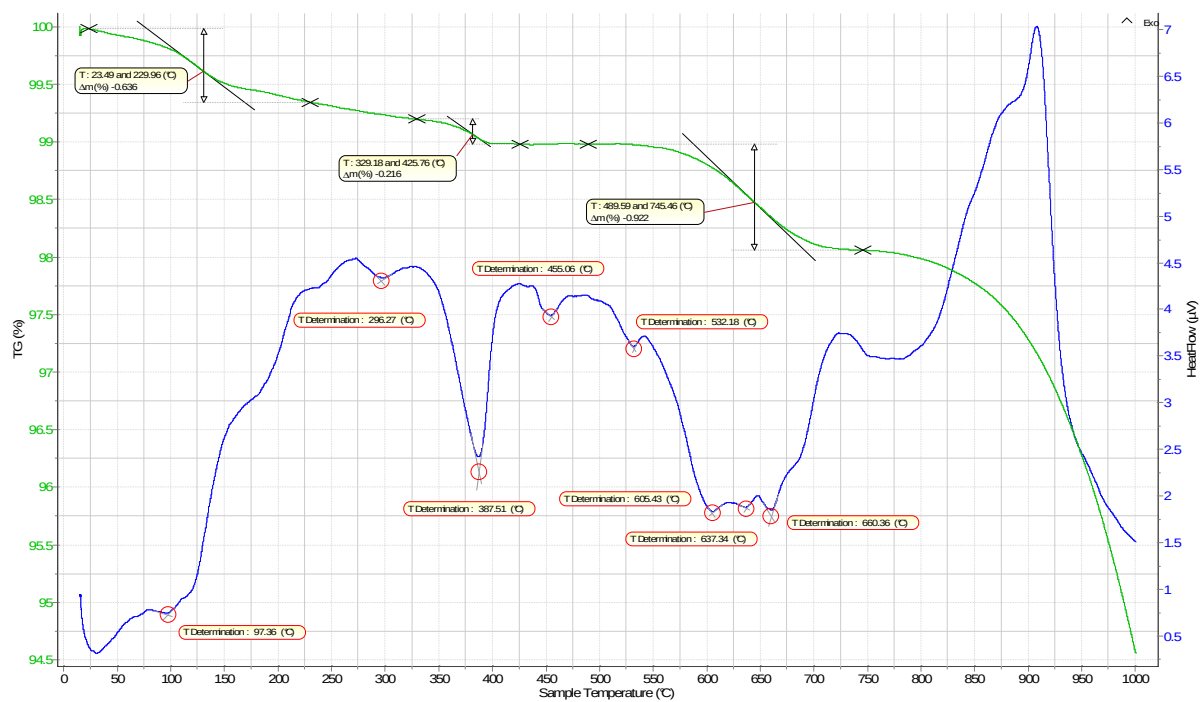
Tab.12: Výsledky TG-DTA spolu s komentářem předpokládaných dějů

PROCES	VZOREK	DTA peak T [°C]	TGA		
			min. [°C]	max. [°C]	m [%]
odpařování gelové vody	TO 1	97,4	23,5	230	0,636
	TO 2	134,3	29,9	229,8	1,234
	TO 3	150,7	24	244,5	3,83
dehydroxylace a dekarboxylace hydrotalcitu	TO 1	296,3	0	0	0
	TO 2	308,9	230	351,6	0,519
	TO 3	325,3	244,5	379	1,656
dehydroxylace portlanditu	TO 1	387,5	329,2	425,8	0,216
	TO 2	398,11	351,6	450,4	0,311
	TO 3	419,6	379,6	467,6	0,774
dekarbonatace kalcitu	TO 1	660,4	489,6	745,5	0,922
	TO 2	660,9	450,7	745,6	1,171
	TO 3	676,5	467,3	731,3	1,992

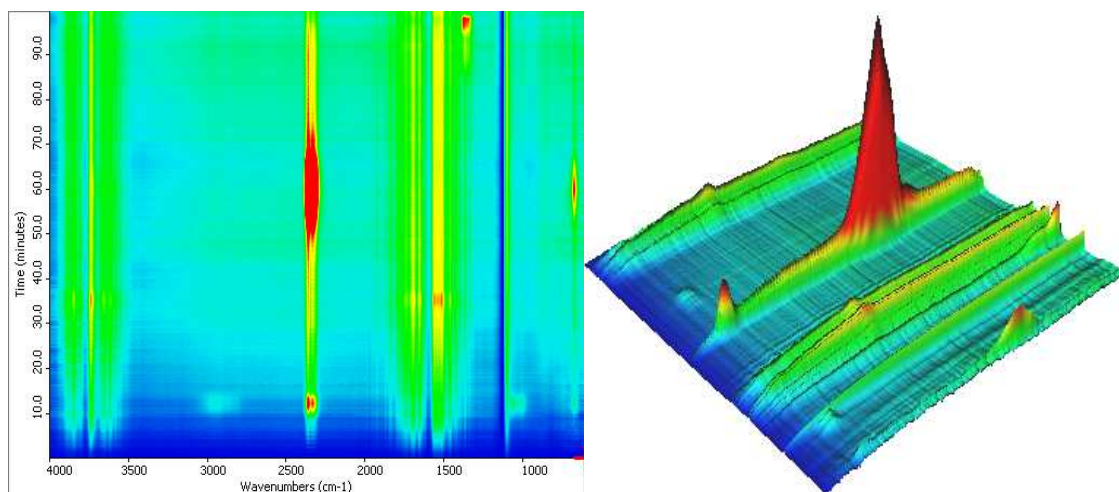
Hodnoty maxim jednotlivých efektů a odpovídající hmotnostní schodky jsou shrnuty v tab. 12. U všech třech vzorků lze pozorovat stejné efekty ovšem v různé míře. Nejprve dochází k odpařování gelové vody vázané v CSH gelu a geopolymerních strukturách. Teplota maxima rychlosti tohoto procesu se s dobou tvrdnutí posouvá k vyšší hodnotě v důsledku zvyšujícího se množství pevněji vázané gelové vody. Samozřejmě se množství odpařené gelové vody s dobou tvrdnutí zvyšuje, a to od 0,64 hm. % po 3,83 hm. %. Následuje současná dehydroxylace a dekarbonatace hydrotalcitu kolem 300 °C (viz EGA na obr. 53), který byl identifikován pomocí XRD. Odpovídají hmotnostní schodek se zvyšuje s dobou tvrdnutí, kdy ve vzorku TO 1 není ještě měřitelný, ve vzorku TO 2 je to 0,52 hm. % a ve vzorku TO 3 1,66 hm. %. Při 380 až 420 °C se projevuje dehydroxylace portlanditu, jehož množství také roste s dobou tvrdnutí od 0,88 do 3,18 hm. %. Posledním efektem ve sledovaném teplotním intervalu je dekarbonatace kalcitu, která má maximum při cca 660 °C. V průběhu tvrdnutí opět dochází k růstu jeho obsahu, a to od 2,25 do 4,52 hm. %. Rostoucí obsah portlanditu a kalcitu souvisí s postupnou hydratací tvrdě páleného vápna přítomného v cementářských odprašcích. Naopak klesající obsah volného vápna byl potvrzen XRD. Hlavní hydratační pík na kalorimetrické křivce tohoto typu pojiva lze tedy spojit právě s aktivací tvrdě páleného vápna v cementářských odprašcích a jeho hydratací, která má výrazné tepelné zabarvení. S postupnou hydratací roste i podíl vytvářejících se fází. Trend jejich nárůstu je zobrazen na obr. 51.



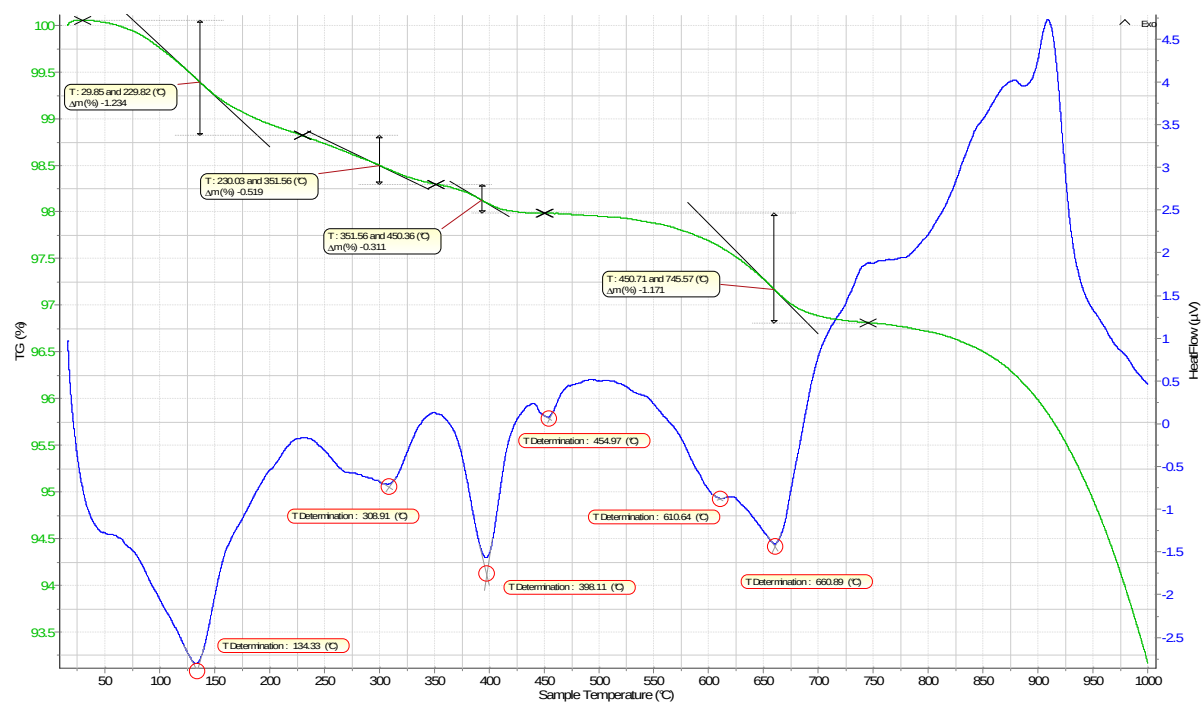
Obr. 51: Trend nárůstu vytvořených fází v tuhoucím geopolymerním pojivu



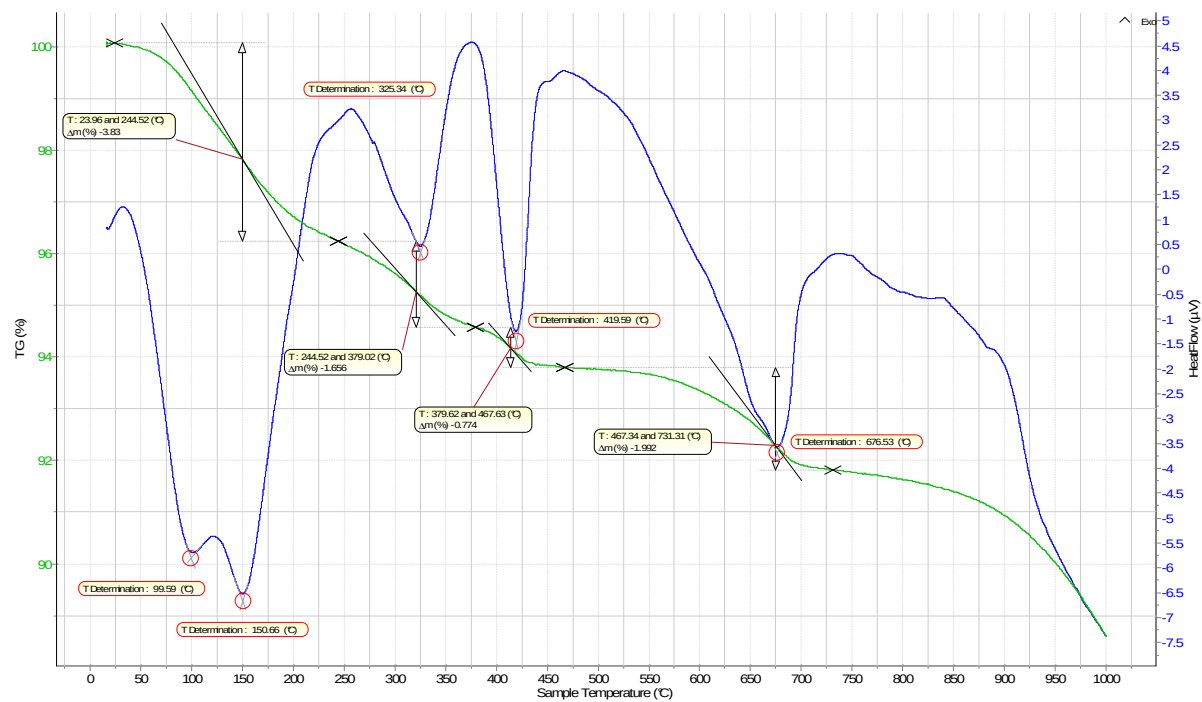
Obr. 52: TG-DTA křivky TO-1



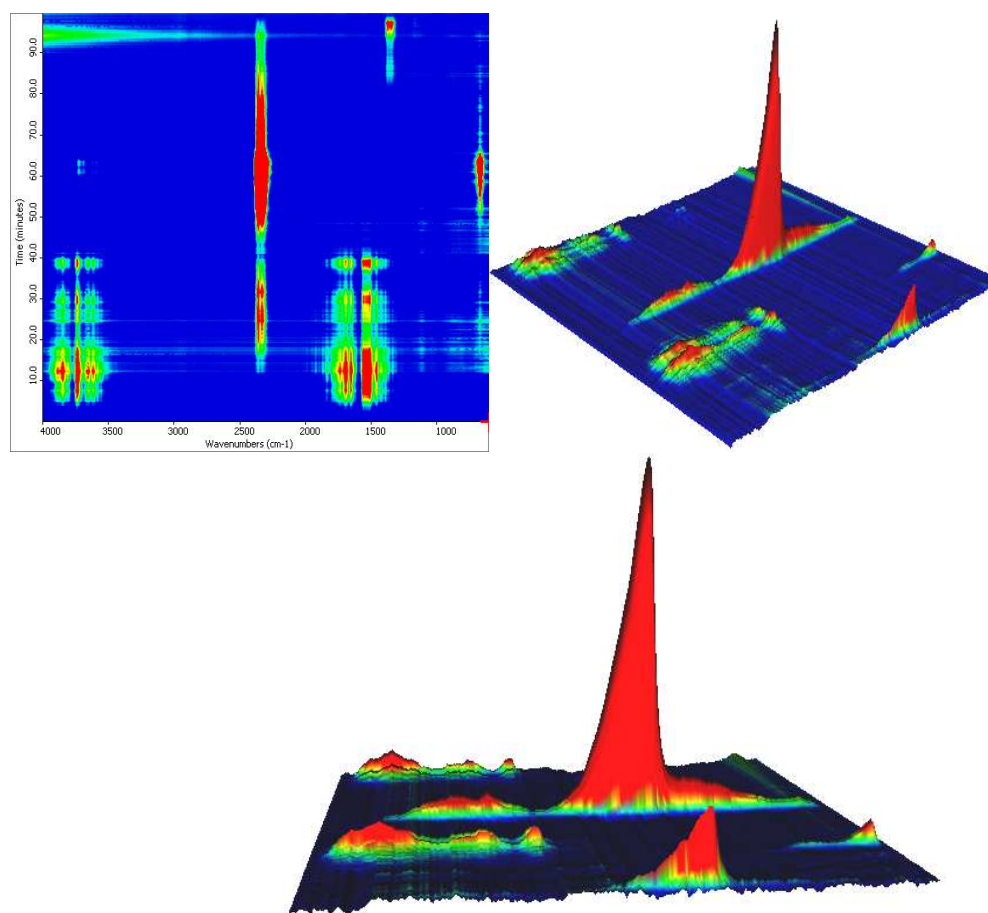
Obr. 53: EGA vzorku TO-1



Obr. 54: TG-DTA křivky TO-2



Obr. 55: TG-DTA křivky TO-3



Obr. 56: EGA vzorku TO-2

4.9.2 Termická analýza CKD pojiva

TG-DTA výsledky CKD pojiva s přidavkem vysokoteplotního popílku Počerady 5B (CKD N15 P25) byly po 28 dnech tuhnutí porovnány s výsledky alkalicky aktivované strusky (CKD N15) a systému s použitím fluidního popílku Poříčí K7. Srovnání těchto tří pojiv aktivovaných v obou případech 15 hm. % roztokem hydroxidu sodného vede k nalezení vztahu mezi množstvím a charakterem jednotlivých fází mající vliv i na mechanické vlastnosti, které jsou v případě CKD N15 P25 Poříčí K7 výrazně nižší. Naopak TG-DTA křivky pojiv CKD N15 a CKD N15 P25 Počerady 5B si byly velice podobné viz tab. 13.

Tab.13: Výsledky TG-DTA spolu s komentářem předpokládaných dějů

PROCES	VZOREK	DTA peak T [°C]	TGA		
			min. [°C]	max. [°C]	m [%]
odpařování volné a gelové vody	CKD N15	137,3	21,9	262,9	10,335
	CKD N15 P25 (Počerady 5B)	129,6	22	262,9	9,943
	CKD N15 P25 (Poříčí K7)	112,1	21	250,4	5,905
dehydroxylace a dekarbonatace hydrotalcitu	CKD N15	323,3	262,1	388,1	2,595
	CKD N15 P25 (Počerady 5B)	312,3	263,1	395	1,897
	CKD N15 P25 (Poříčí K7)	321,9	251,2	388,5	1,884
dehydroxylace portlanditu	CKD N15	433,4	387,8	501	1,439
	CKD N15 P25 (Počerady 5B)	441,8	395,6	501,2	0,963
	CKD N15 P25 (Poříčí K7)	448,2	387,8	501,5	2,037
dekarbonatace kalcitu	CKD N15	641,9	501	749,8	1,505
	CKD N15 P25 (Počerady 5B)	638,2	500,7	749,6	1,297
	CKD N15 P25 (Poříčí K7)	712,43	501,7	750,7	4,037
rozklad sylvitu	CKD N15	1045,8	749,9	1200	8,329
	CKD N15 P25 (Počerady 5B)	1039,3	749,7	1199,8	7,899
	CKD N15 P25 (Poříčí K7)	1070,4	750,9	1200,4	11,638

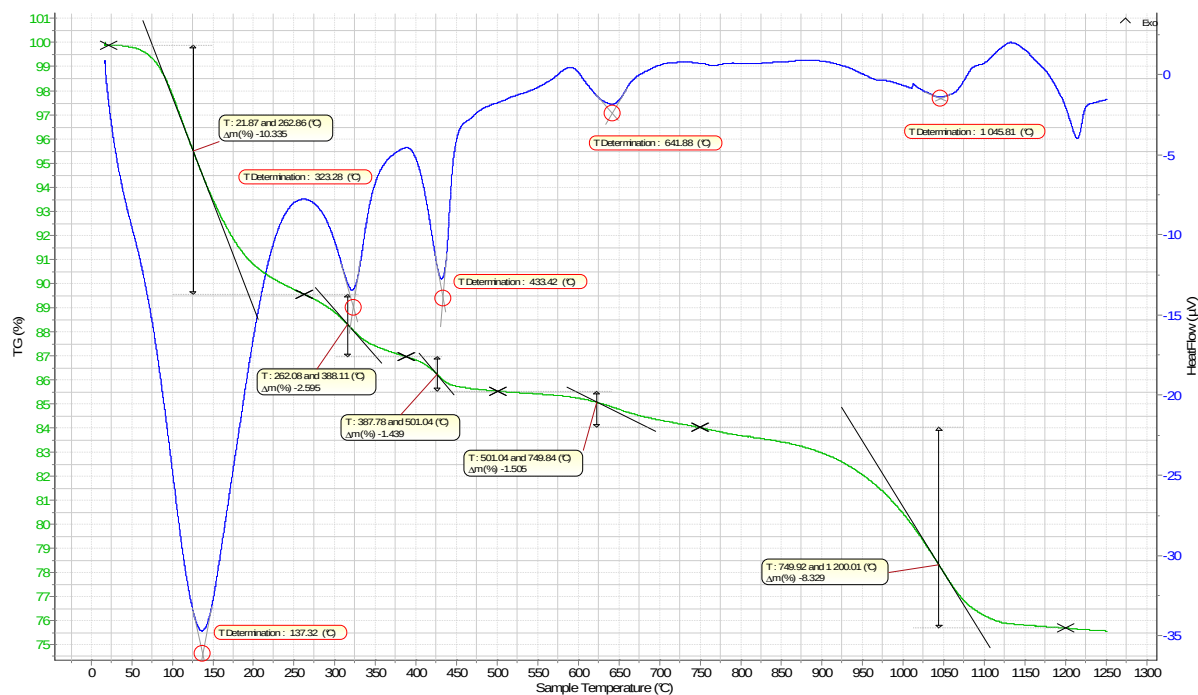
První rozdíl je patrný již v množství odpařené vody, které je v případě pojiva s vysokoteplotním popínkem vyšší (9,94 hm. %) než u pojiva s fluidním popínkem (5,91 hm.%). Tento rozdíl nesouvisí pouze s odpařením volné vody, ale rovněž v případě vyšších teplot (do ~200 °C) i s přítomností gelové vody pojivové fáze CSH gelu.

V rozmezí teplot od přibližně 250 °C do 390 °C probíhá v systémech dehydroxylace a dekarbonatace hydrotalcitu. Z TG analýzy je zřejmé, že hmotnostní ztráta je u aktivované

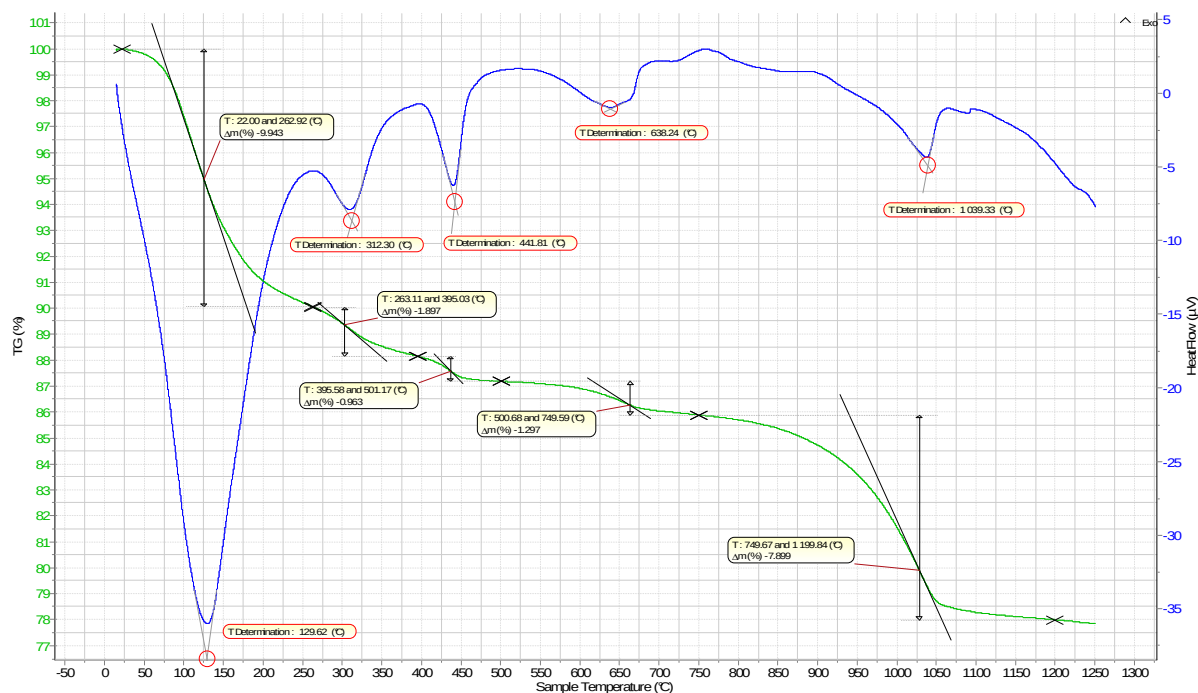
strusky (CKD N15) vyšší než u pojiv s přidavkem popílků, z důvodu vyššího obsahu VP strusky na úkor popílku. Hydratacit ve všech třech typech pojiv vytváří kolem zrn konstatní vrstvu, jejíž tloušťka je průměrně 0,3 μm [54]. DTA křivka ukazuje i různá maxima v procesu dehydroxylace a dekarbonatace hydratacitu oproti „čisté“ fázi. Tyto odlišnosti jsou zřejmě spojeny s různým obsahem kationtů železa ve struktuře hydratacitu ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Za zvýšené hodnoty pH může docházet k částečnému nahrazení dvojmocných kationtů kovů Mg^{2+} za Fe^{2+} , ale i trojmocných Al^{3+} za Fe^{3+} , kdy výsledná fáze může být vystižena obecným vzorcem: $\text{M}^{2+} \text{M}^{3+} (\text{OH}) \text{A}^{n-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M^{2+} a M^{3+} jsou dvojmocné a trojmocné ionty kovů, A je aniont s n záporným nábojem a y označuje proměnlivé množství vody v mezivrstvě. Typický poměr $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ v hydratacitu se pohybuje od 2:1 po 3:1 [55]. Rovněž vzájemný poměr $\text{Mg}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$, stejně tak $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ může být rozličný, což má vliv i na chování fází v průběhu procesu zahřívání [56]. Díky kratší vazbě $\text{Mg}-\text{OH}$, která je silnější než-li delší $\text{Fe}-\text{OH}$ dochází v procesu dehydroxylace k posunu teplotních maxim ($\sim 330^\circ\text{C}$ u čisté fáze a $\sim 312; 322; 323^\circ\text{C}$ u CKD pojiv). Obdobná situace poté nastává při dekarbonaci, kdy zvyšující se množství iontů železa v hydratacitu vede ke snížení teploty tohoto procesu. Z naměřených teplotních maxim, v porovnání s čistou fází hydratacitu [57], je zřejmé, že všechny tři vzorky obsahují ve struktuře hydratacitu ionty železa, ale s různým molárním poměrem vůči hořčíku respektive hliníku. Díky jisté přítomnosti železnatých iontů jsou tak lomové plochy vzorků zabarveny do zelena.

DTA endotermie v intervalu od 433 do 448°C souvisí s dehydroxylací portlanditu, kde výraznější úbytek hmotnosti TG schodek byl detekován u pojiva s fluidním popílkem, což je způsobeno přítomností volného vápna v popílkem. Obdobná situace byla zaznamenána i u DTA endoterm ($642; 638; 712^\circ\text{C}$) souvisejících s dekarbonací uhličitánů.

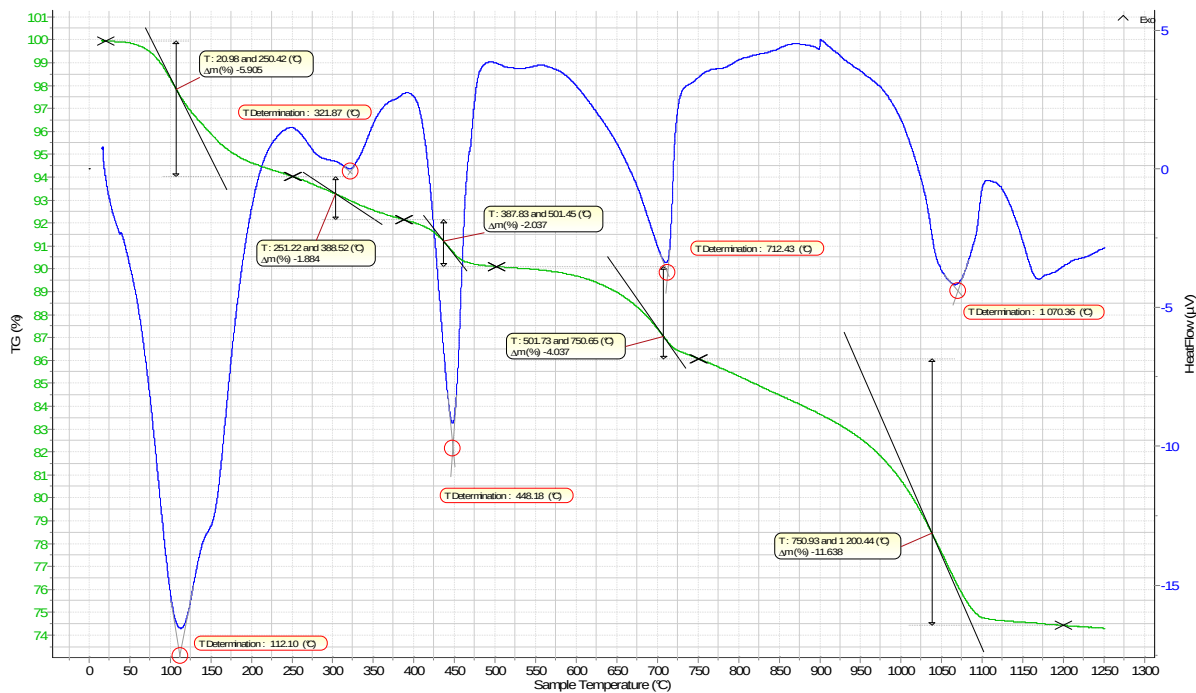
Vzhledem k tomu, že byla termická analýza provedena až do teploty 1250°C , je možno pozorovat i proces rozkladu KCl s maximem kolem 1050°C .



Obr. 57: : TG-DTA křivky CKD N15



Obr. 58: TG-DTA křivky CKD N15 P25 (Počerady 5B)

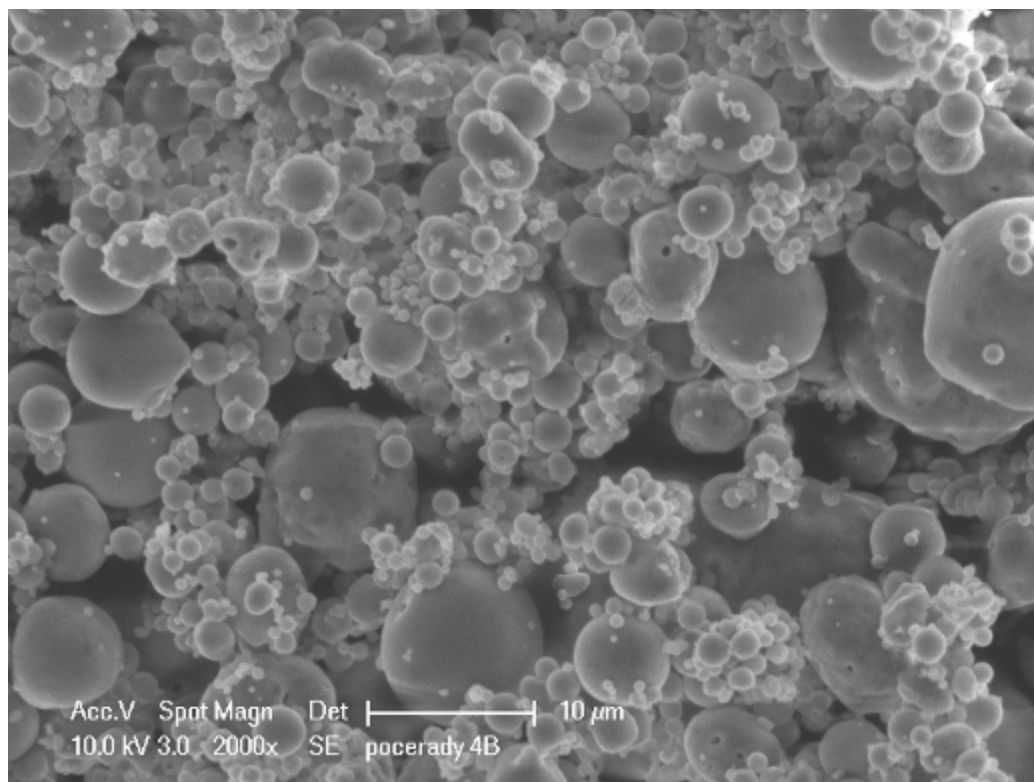


TG-DTA křivky CKD N15 P25 (Poříčí K7)

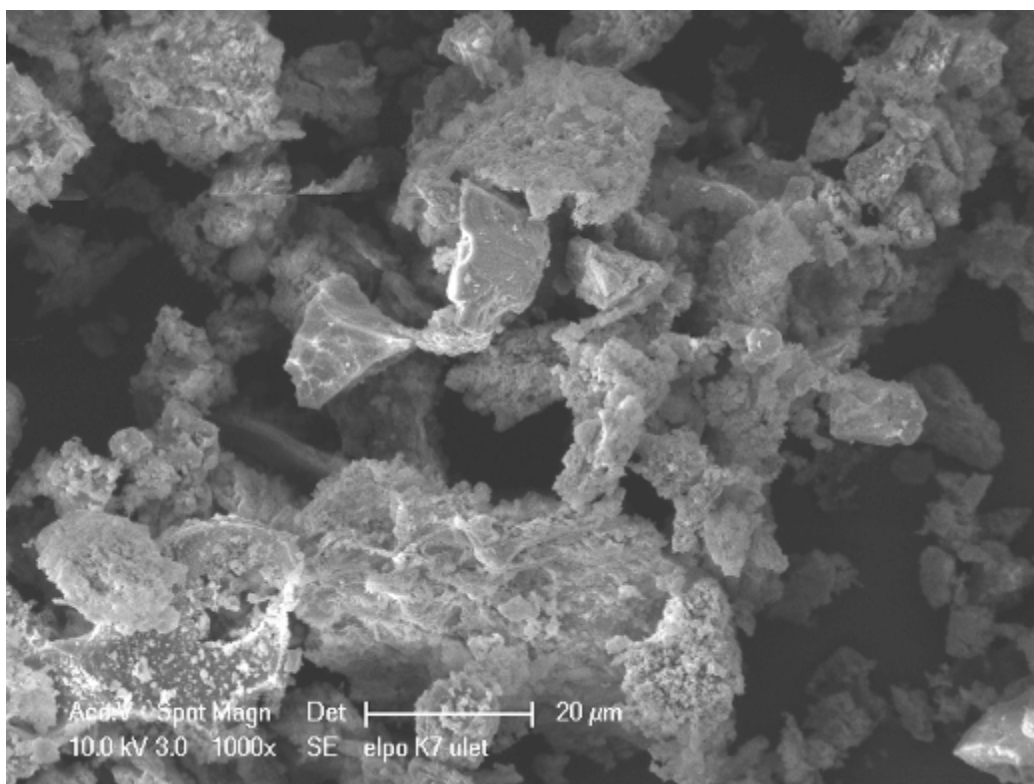
4.10 Studium mikrostruktury geopolymerních pojiv

Nejnázornějším způsobem studia mikrostruktury alkalicky aktivovaného systému popílek/struska/cementářské odprašky, je skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energodisperzním analyzátozem rentgenového záření (EDX). SEM analýza mikrostruktury popílků byla provedena na elektronovém mikroskopu Philips XL 30, pro studium geopolymérů byl naopak využit mikroskop JEOL JSM-7400F s detektory sekundárních i zpětně odražených elektronů. Hloubka průniku elektronů do vzorku činila přibližně 0,5 μm . Bodová EDX analýza detekuje zastoupení prvků v kruhové oblasti s průměrem 1 μm . Samotné vzorky geopolymérů a cementové ztuhlé pasty měly velikost 1×1×0,2 cm. Před vložením do analytické komory systému SEM byly vzorky zbroušeny pomocí iontové leštičky JEOL a následně pozlaceny. Výsledky z energodisperzní analýzy rentgenového záření byly získány na vybraných místech díky použití systému Oxford Instruments INCA.

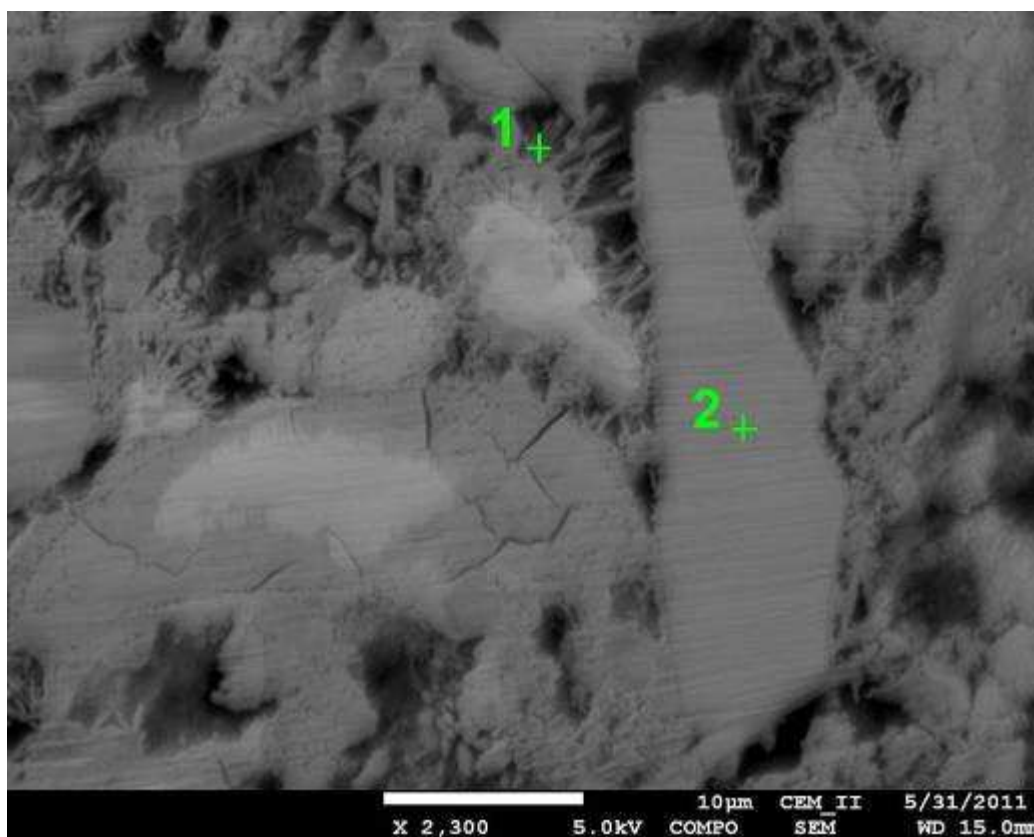
Obr. 59 ukazuje morfologii neaktivovaného popílku z Počerad zobrazeného pomocí sekundárních elektromů. Samotný vysokoteplotní popílek je charakteristický svými kulovitými částicemi o průměru maximálně 10 μm . Pro tento popílek je typické i přítomnost menších kulovitých částic popílků, které jsou umístěny ve větších zrnech, což je velice dobře patrné na vybroušených plochách alkalicky aktivovaných vzorků. Vysoký obsah amorfnní fáze a malá velikost částic tak dělá tento popílek velmi výhodným vstupním materiálem pro alkalickou aktivaci. Na obrázku 60 jsou zachyceny částice fluidního úletového popílku z elektrárny Poříčí, které mají zcela odlišný tvar zrn, ale i jejich velikost. Pevnosti alkalického systému s využitím fluidních popílků byly v porovnání s vysokoteplotními popílků nižší, proto tento typ popílku byl uznán jako nevhodný.



Obr. 59: Částice vysokoteplotního popílku Počerady 4B



Obr. 60: Částice fluidního popílku Poříčí K7



Obr. 61: Mikrostruktura hydratovaného směsného portlandského cementu CEM II B-S

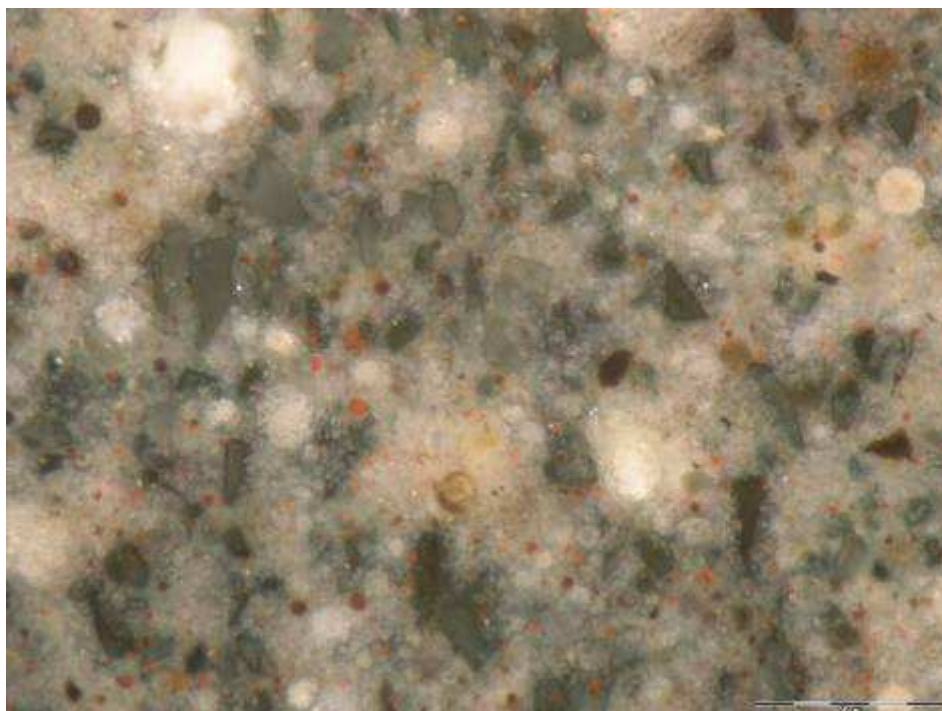
Cílem této kapitoly je zjistit a porovnat jednotlivé typy pojivové fáze, které se utváří hydratací směsného struskového portlandského cementu, alkalicky aktivované vysokopecní strusky a systému s cementářskými odprašky.

Obrázek č. 61 zachycuje strukturu ztuhlé pasty portlandského cementu CEM II/B-S, ve které jsou dobře patrné jehlicovité krystalky ettringitu (místo 1) a podlouhlé (místo 2) zrna strusky. Jako hlavní produkt hydratace tohoto cementu je C-S-H fáze s hodnotou poměru Ca/Si nižší než v případě „čistého“ portlandského cementu. Hodnota poměru v blízkosti slínkových minerálů obvykle klesá s rostoucím přídatkem strusky a pohybuje se obvykle v rozmezí 1,6–1,8 [58]. Naopak u zrn strusky hodnota tohoto poměru bývá nižší, a to 0,9–1,3. Pojivová fáze rovněž obsahuje stejně tak jako u alkalicky aktivované strusky hlinitanové „přemostňující“ tetraedry [59]. Mikrostruktura hydratovaného portlandského struskového cementu se nejvíce liší od běžného portlandského cementu menším množstvím portlanditu [15].

Obrázek č. 64 zachycuje vybroušenou plochu alkalicky aktivované strusky (AAS), která je zobrazena pomocí zpětně odražených elektronů. Struktura AAS je složena ze zrn strusky (místo 1) a pojivové fáze (místo 2). Je patrné, že jednotlivé částice strusky jsou zabarveny různými odstíny šedé barvy. Světlejší barva reprezentuje místa s vysokým obsahem vápníku. Naopak tmavě šedé části strusky jsou bohaté na hořčík. Z jednotlivých atomárních zastoupení získaných metodou EDX (tab. 14) lze tedy dopočítat ve světlé části zrna strusky přítomnost majoritní fázi akermanitu s menším zastoupením gehlenitu a merwinitu. Tmavší oblasti (místo 3), které jakoby obklopovaly zrna strusky a tvořily tak vnější obal, jsou zřejmě díky vysokému obsahu hořčíku krystalické fáze hydratalcitu prokázaného i rentgenovou difrakcí. Pojivová fáze je tvořena úzkými vzájemně propletenými lamelami budící dojem až krystalické struktury (obr. 65). Hodnota poměru Ca/Si~1 (tab. 14) je velice podobná pojivové fázi ve směsném PC. Ve výpočtu byla zohledněna jistá míra karbonatace C-S-H gelu, z tohoto důvodu byla atomární procenta vápníku počítaného pro hodnotu poměru Ca/Si ponížena o příspěvek v CaCO_3 . Další podobnost s C-S-H fází směsného struskového PC je přítomnost hlinitanových tetraedrů tvořící mikrostrukturu pojivové fáze viz obr. 15. Přítomnost hořčíku nebyla v pojivové fázi metodou EDX vůbec zaznamenána. Z toho lze usuzovat, že se hořčík v žádném případě nepodílí na vzniku konečné struktury C-S-H gelu.

Dobrou vypovídající hodnotu má i obrázek č. 66, který byl získán EDX mapováním leštěného povrchu AAS. Červeně zobrazená místa zastoupená hořčíkem jsou zaznamenána v jednotlivých zrnech strusky, kdy vyšší koncentrace hořčíku (tmavě červená barva) postupuje spíše k okrajům => vnější obal částic strusky tvořený hydrotalcitem. Pojivová fáze je naopak zabarvena modrozeleně, kdy zelená barva indikuje zastoupení vápníku a modrá sodíku.

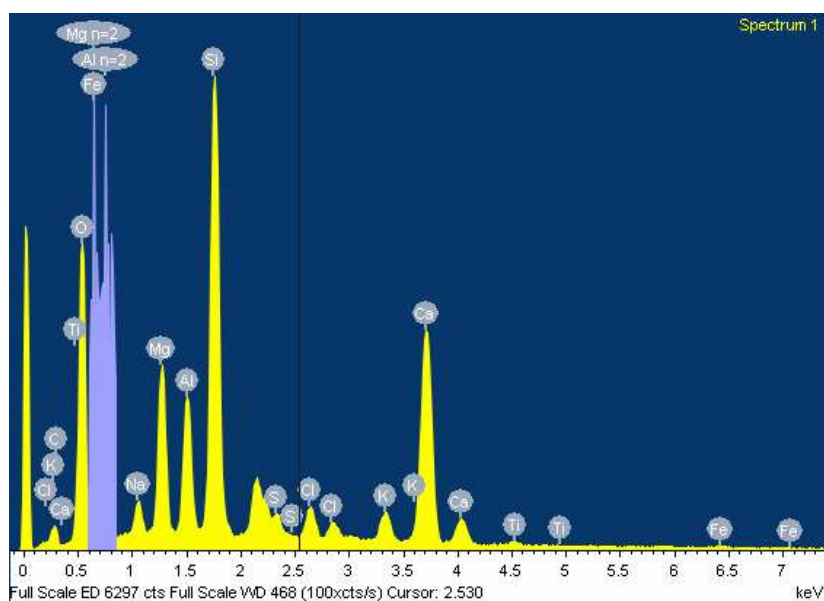
EDX, ale i WDX bodová analýza okraje zrn strusky prokázala i jisté množství železa (místo 3) (obr. 62), které jak již bylo zmíněno v kapitole termických analýz, vytváří fázi hydrotalcitu, kde určité množství hořečnatých iontů je nahrazeno ionty železa. Lomové plochy alkalicky aktivovaných systému VP strusky jsou tak zabarveny do zelena viz obr. 62. Snímek pořízený světelným mikroskopem Olympus BX 50 v polarizovaném odraženém světle jasně prokazuje, že jediná zeleně zabarvená místa jsou právě kolem zrn strusky.



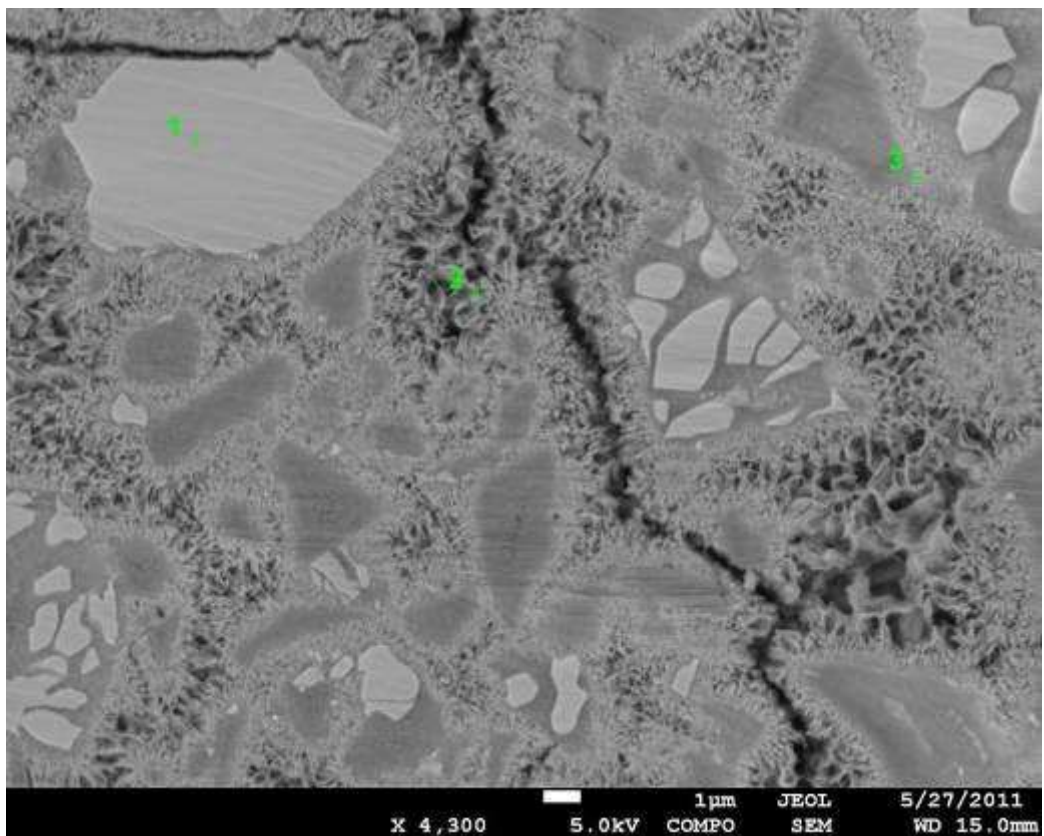
Obr. 62: Snímek alkalicky aktivovaného systému popílku a strusky pořízený pomocí světelného mikroskopu (zvětšeno 500 ×)

Tab.14: EDX analýza geopolymerní matrice AAS

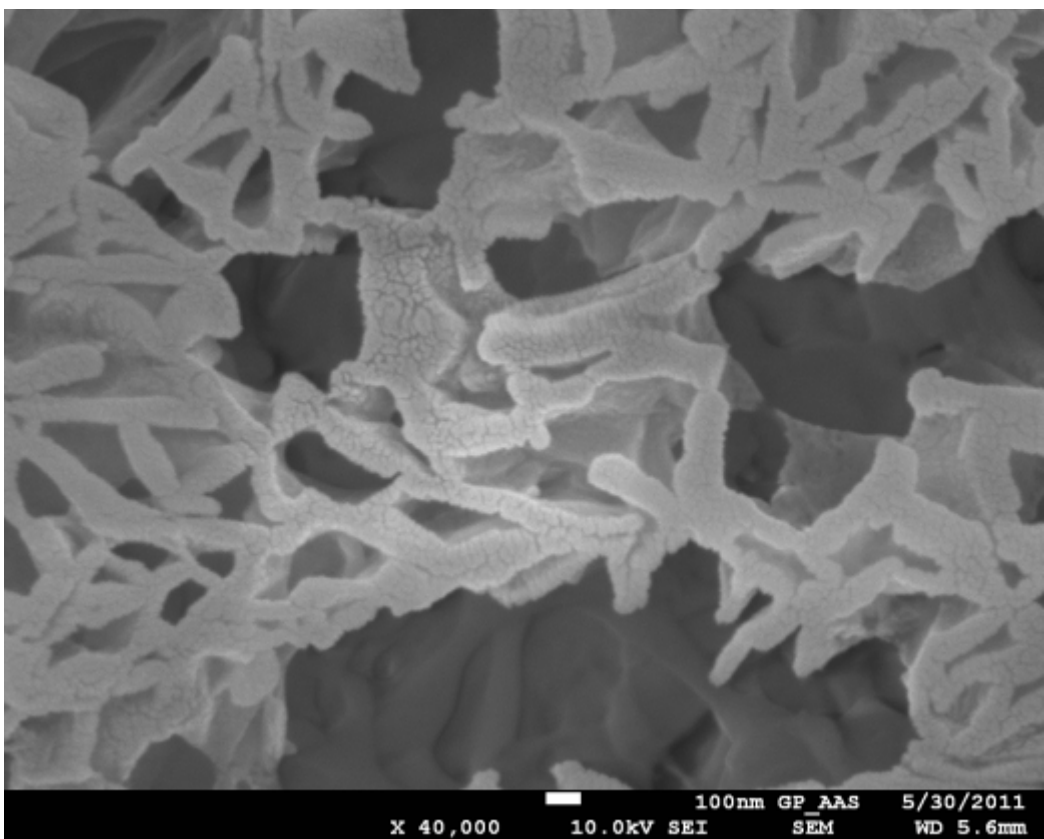
místo / at. [%]	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
1	–	58,7	–	8,5	4,7	13,7	14,4	–
2	3,9	54,2	3,8	–	2,1	16,2	19,9	–
3	10,1	49,4	1,53	6,38	4,49	13,7	11,2	0,24



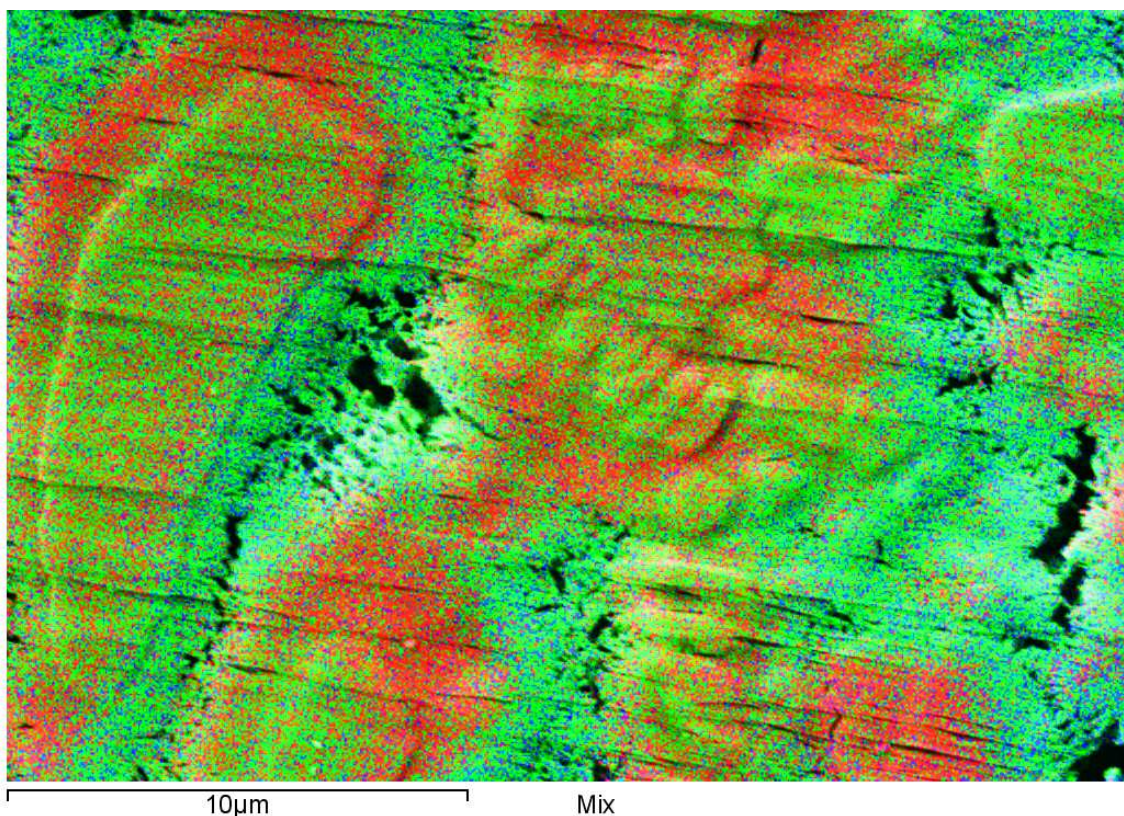
Obr. 63: EDX; WDX analýza okraje zrna alkalicky aktivované strusky



Obr. 64: Mikrostruktura alkalicky aktivované strusky AAS



Obr. 65: Mikrostruktura pojivové fáze v AAS

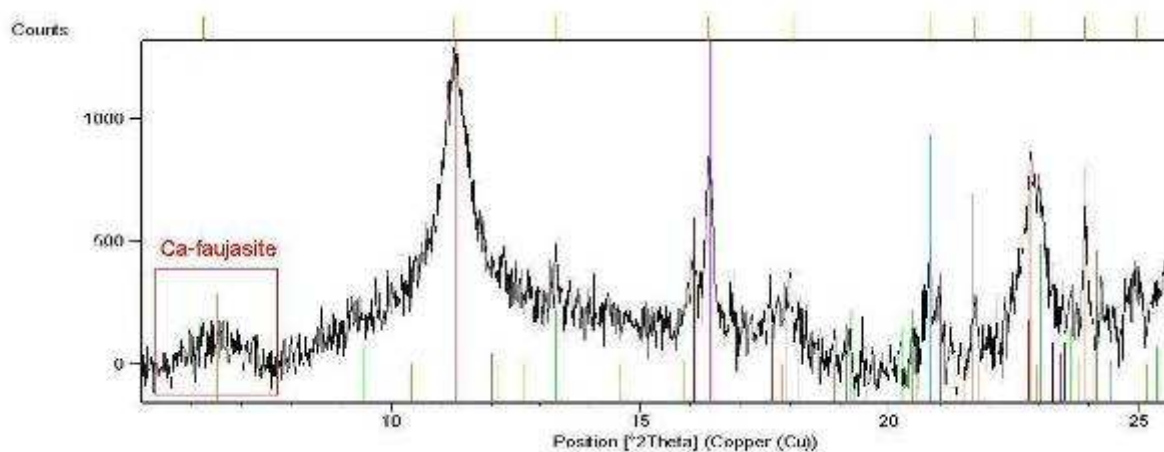


Obr. 66: EDX mapa vzorku AAS
(červená – hořčík; zelená – vápník; modrá – sodík)

Stejně tak jako v předchozích dvou systémech je hlavní pojivovou fází alkalicky aktivovaného systému vysokoteplotního popílku a vysokopeční strusky s cementářskými odprašky (CKD) C-S-H gel. Tato fáze se nachází v blízkosti zrn strusky a vyznačuje se hodnotou poměru $\text{Ca/Si} \sim 1,1$ (tab. 15; obr. 68). Hodnota tohoto poměru se téměř shoduje jak s C-S-H gelem tvořícího se ve směsném cementu, tak i v alkalicky aktivované strusce. Nanostruktura C-S-H gelu není stále ještě zcela objasněna, nicméně je známo, že se tato fáze velice podobá struktuře tobermoritu a jennitu. Obecně jsou předpokládány dva druhy C-S-H fáze, C-S-H(I) a C-S-H(II) [35]. C-S-H(I) se vyznačuje malou hodnotou poměru Ca/Si , která je obecně $< 1,5$ a předpokládá strukturu odvíjející se od 1,4-nm tobermoritu. C-S-H(II) s poměrem $> 1,5$ má pravděpodobně strukturu jennitu [60]. Z výsledků EDX analýzy tedy vyplývá, že ve všech třech systémech je jako pojivová fáze zastoupen druh C-S-H(I) podobný tobermoritu. Nicméně i tento druh lze dále rozdělit podle odlišného prostorového uspořádání. Tento typ pojivové fáze se přes shodnou hodnotu poměru Ca/Si liší vyšším číslem poměru Al/Ca , které je u vzorku alkalicky aktivované strusky rovno $\sim 0,1$, naproti tomu v systému s popílky a CKD dvakrát tak vyšší $\sim 0,2$. Tato skutečnost směřuje k většímu stupni polymerace řetězců skrze tzv. Al-přemostění, což má výrazný vliv na konečné pevnosti materiálu. Díky zesílení skrze vazbu Si-O-Al tak vzniká pojivová fáze CASH gelu.

Druhý typ pojivové fáze se nachází v okolí, ale i uvnitř částic vysokoteplotního popílku. Tvarově je tento produkt odlišný od prvního typu pojivové fáze, vyznačuje se navzájem srostlými lupínkovitými útvary (obr. 71). Chemické složení této fáze je také různé. Hlavním rozdílem je hodnota poměru $\text{Ca/Si} \sim 0,6$, která je výrazně nižší oproti předchozí fázi. Naopak vysoký podíl hliníku $\text{Al/Ca} \sim 1,1$ a přítomnost hořčíku může napovědět, že se zřejmě jedná o

fázi podobné zeolitům (tab. 16, místo 3). Díky vyššímu obsahu vápníku, který v zeolitických strukturách není majoritním prvkem a jistým podílem sodíku lze usuzovat strukturu pojivové fáze odvíjející se od Ca-faujasitu. Tato zeolitická fáze byla rovněž prokázána XRD (obr. 67). Z důvodu nevýrazné a málo ostré hlavní difrakce bude mít tak tato pojivová fáze spíše semikrystalický charakter.



Obr. 67: Detailní zobrazení hlavní difrakce Ca-faujasitu v rentgenogramu geopolymery s CKD

Mechanismus rozkladu částic popílku a vznik nové pojivové matrice je výstižně zobrazen na obrázku 17. Výsledky EDX analýzy tento model zcela potvrzují. Vnitřek nezreagovaného popílku je velmi bohatý na alkálie (tab. 16; místo1), které se přes narušenou slupku popílku dostávají dovnitř zrna a vytváří tak reakční produkty viz obr. 69; 70. Obal částic popílku se skládá převážně z oxidů hliníku a křemíku (tab. 16; místo 2) a tvoří tak krystalickou fázi mulitu potvrzenou i XRD analýzou. Některá zrnka popílku mají svůj obal složený i z oxidů železa (obr. 72), což lze velice dobře pozorovat na snímku s použitím detektoru zpětně odražených elektronů, kdy železo oproti ostatním prvkům v matici vykazuje mnohem vyšší protonové číslo, tudíž je zobrazeno světle šedou až bílou barvou.

Mikrostruktura zrn strusky je v tomto pojivovém systému velmi podobná AAS. EDX mapování (obr. 74) trvající 18 hodin bohužel vykazuje mírný posun v detekci prvků na pravou stranu. Nicméně i přes tuto drobnou odchylku lze pozorovat obklopená zrna strusky fází hydrocalcitu (červená barva) a přítomnost alkálií uvnitř a kolem částic popílků (modrá barva).

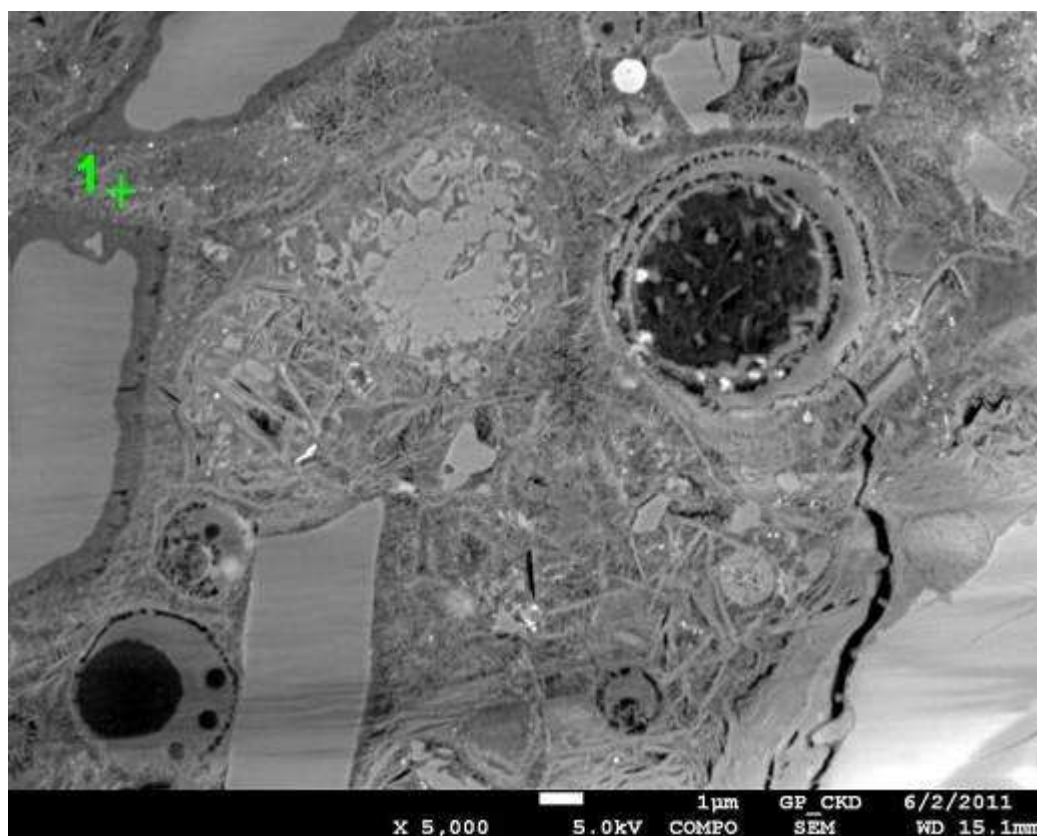
V pórech můžeme též identifikovat malé krystalky KCl (obr. 73), což potvrzují atomární procenta draslíku a chlóru (tab. 15). Systém s CKD obsahují rovněž značný podíl volného vápna, které po smíchání s vodou vytváří portlandit (CH). Díky pucolánové reakci mezi amorfni fází zrn strusky a CH nebyla tato fáze pozorována, i když výsledky z TG-DTA analýzy jistý obsah CH deklarují.

Tab.15: EDX analýza geopolymerní matrice s CKD

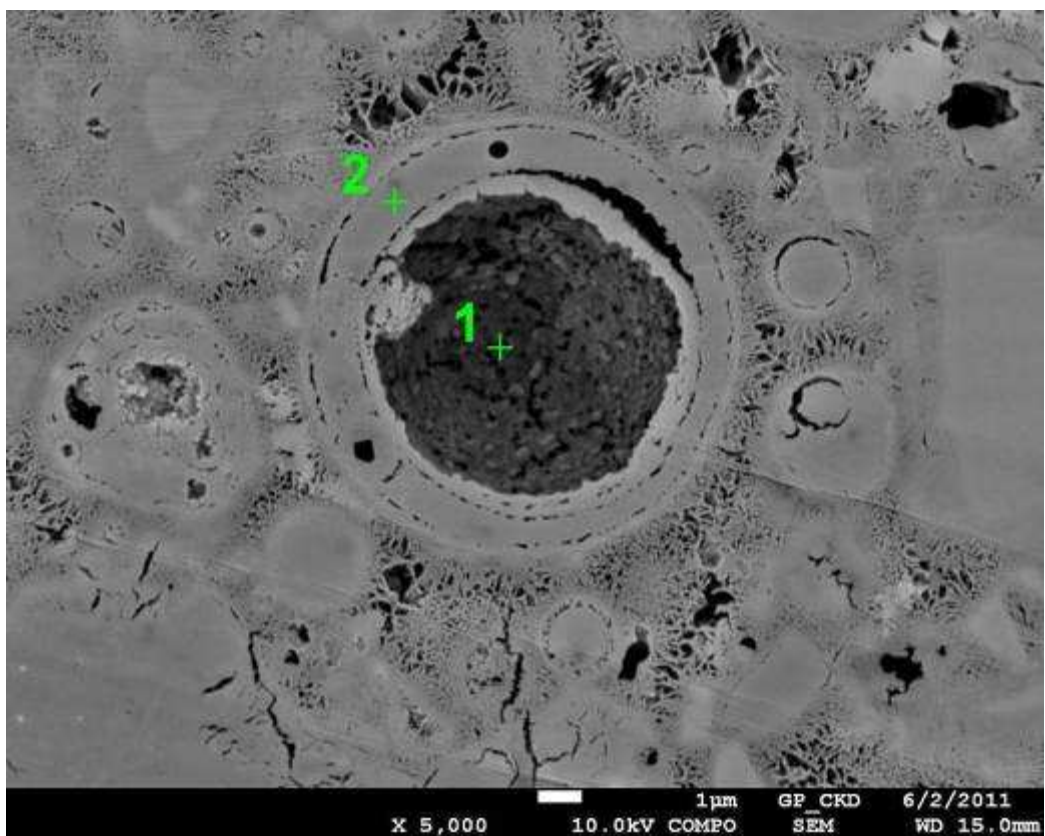
místo / at. [%]	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
1	38,3	3,2	1,7	4,6	20,4	4,5	4,5	22,7

Tab.16: EDX analýza geopolymerní matrice s CKD

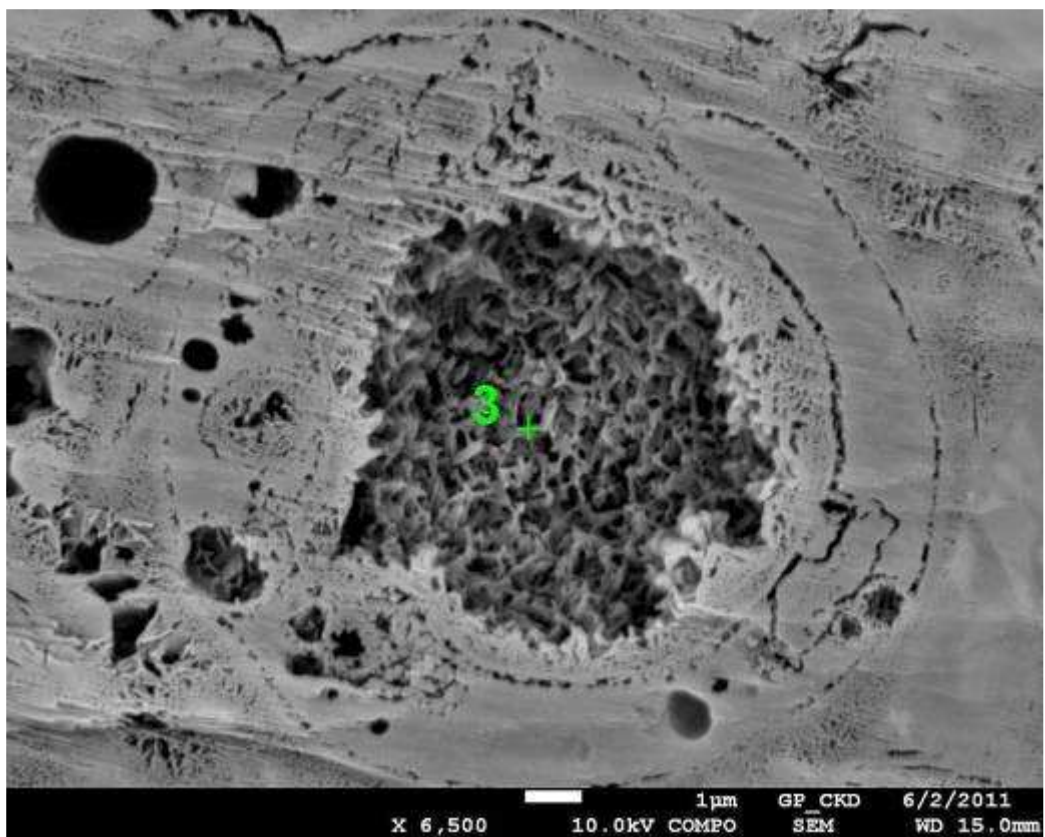
místo / at. [%]	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
1	24,2	1,7	0,8	20,4	35,2	2,2	10,4	3,1
2	54,0	0,9	0,9	11,8	29,5	–	2,2	0,8
3	47,0	4,5	1,6	12,3	18,3	1,5	3,7	11,3



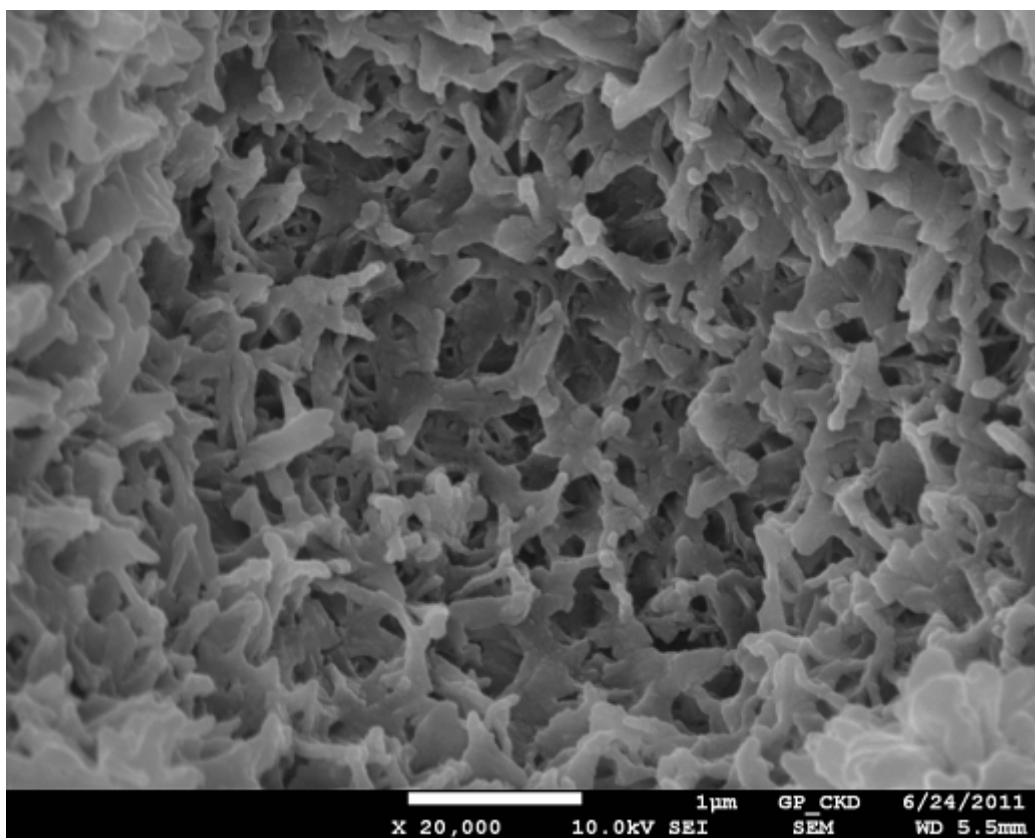
Obr. 68: Mikrostruktura geopolymerní matrice s CKD



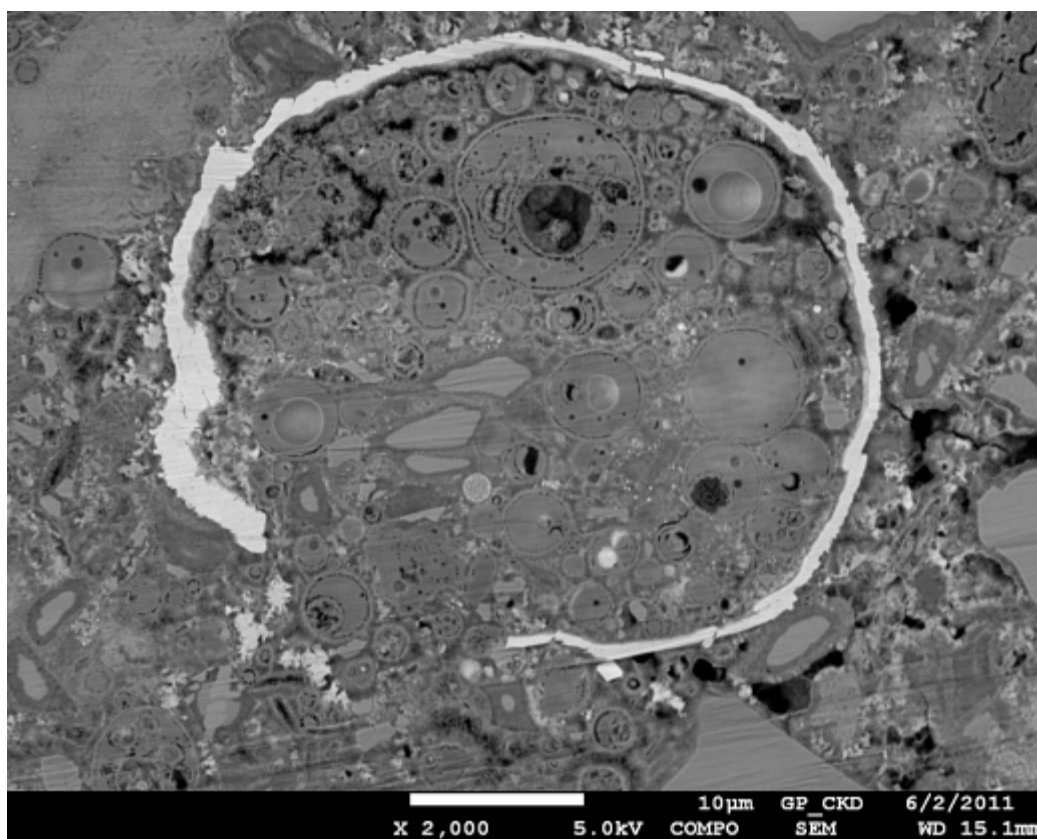
Obr. 69: Mikrostruktura částice popílku v geopolymerní matrici s CKD



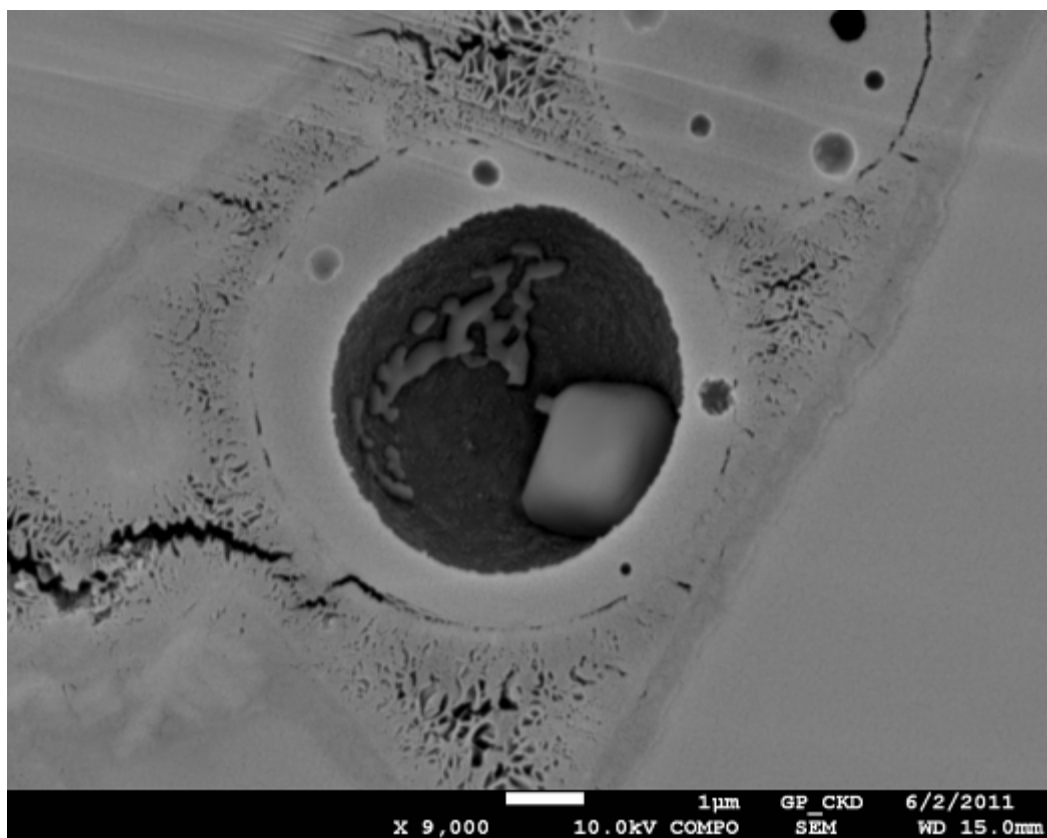
Obr. 70: Mikrostruktura pojivové fáze v částici popílku v geopolymerní matrici s CKD



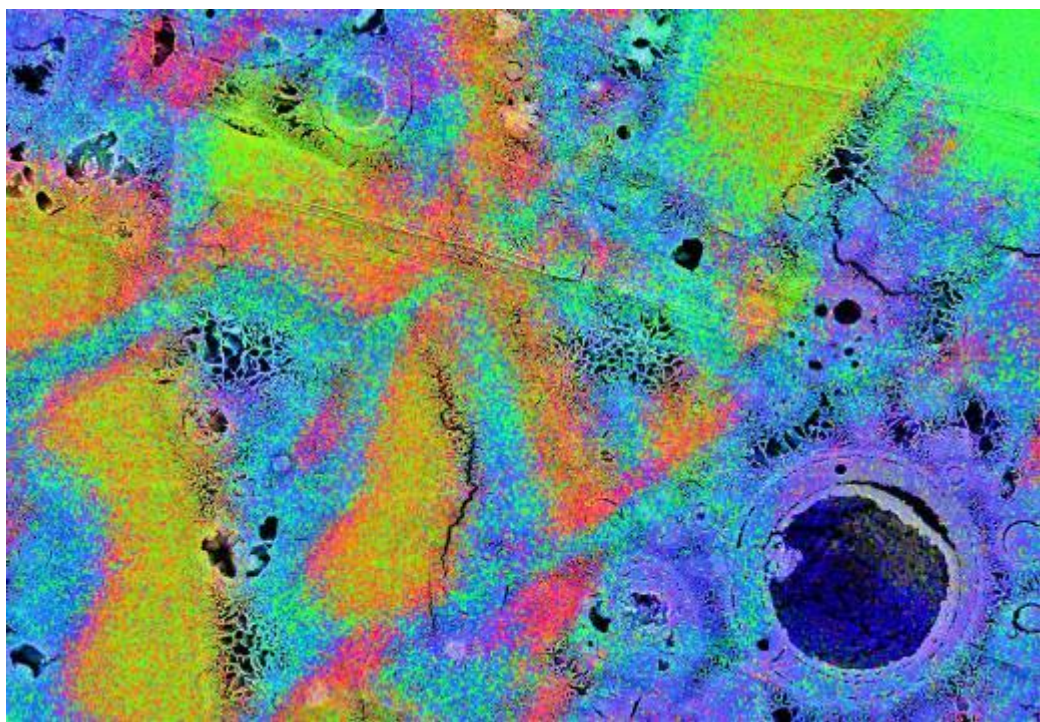
Obr. 71: Mikrostruktura pojivové fáze v částici popílků v geopolymerní matrici s CKD



Obr. 72: Mikrostruktura obalu částice popílků v geopolymerní matrici s CKD



Obr. 73: Krystal KCl zachycený uvnitř zrna popílků



Obr. 74: EDX mapa vzorku geopolymery s CKD
(červená – hořčík; zelená – vápník; modrá – sodík)

4.11 Trvanlivost geopolymerních matric

Výraz trvanlivost bývá používán jako obecný termín, kterým se myslí odolnost betonu vůči působení fyzikálních nebo chemických agresivních vlivů. Podstata, intenzita a mechanismus působení každého z těchto vlivů se může velmi výrazně lišit. Proto řada pracovníků požaduje, aby vedle termínu „trvanlivost“ byl specifikován konkrétní agresivní vliv, který máme na mysli. Vlivy ovlivňující trvanlivost betonu mohou být rozděleny do dvou základních kategorií: vnější a vnitřní [17].

Vnitřní vlivy u geopolymerních pojiv s CKD odprašky byly diskutovány již v kapitole o Objemové expanzi, kdy vysoký podíl cementářských odprašků obsahující převážně KCl vedl k alkalicko křemičité reakci. Při výrobě betonových výrobků je tedy velice důležité sledovat kvalitu použitého kameniva, aby k této nežádoucí reakci vedoucí k rozrušení stavebních prvků nedocházelo.

Z vnějších vlivů byly probírány trvanlivosti alkalicky aktivovaného pojiva s CKD odprašky z hlediska typů koroze, kterým může být pojivo vystaveno nejčastěji. Toto geopolymerní pojivo a případně i beton z něho vyrobený může být napaden fyzikálně a mechanicky prostřednictvím zmrazovacích cyklů, může být atakován chemicky síranovými ionty, kyselinami. K chemickému napadání může dojít také prostřednictvím plynů, například oxidem uhličitým.

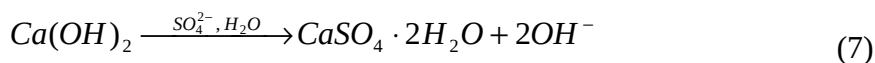
Zkoušky byly provedeny na základě tzv. zrychlených zkoušek trvanlivosti, při kterých jsou vzorky vystaveny buď extrémním nebo koncentrovaným agresivním vlivům. Zkoušky byly provedeny sice na základě platných ČSN norem, které se však týkaly převážně betonových vzorků. U některých zkoušek, jako byla například odolnost proti působení kyselin a síranová odolnost byla dodržena pouze koncentrace agresivního činidla a byl tak sledován jen trend vývoje pevností po expozici v korozním prostředí. Nicméně všechny tyto zkoušky měly jako hlavní cíl stanovit pouze to, zda-li má vůbec smysl pojivovou geopolymerní matici využít pro výrobu betonu a na co si při produkci betonových dílců dávat pozor. U každé zkoušky trvanlivosti CKD pojiva bylo vždy provedeno srovnání s cementovou pastou založenou na hydrataci struskoportlandského cementu CEM II/B-S.

4.11.1 Odolnost CKD pojiva proti síranové korozi

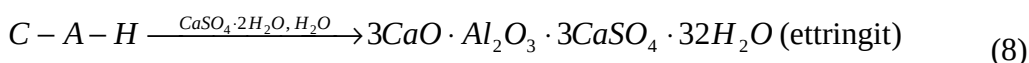
Síranová koroze je způsobena expanzivním charakterem ettringitu, jehož tvorba je vyvolána reakcí vnitřních síranů (vyskytujících se v betonech), nebo vnějších síranů (které do betonu pronikly z okolního prostředí) s hydratovanými kalciumalumináty z hydratované ztvrdlé cementové pasty. Existují dva rozdílné typy síranové koroze, které se dělí podle zdroje síranů na vnější nebo vnitřní síranovou korozi. Vnější síranová koroze nastane, pokud ji způsobují vnější sírany, pocházející z okolního prostředí (vody nebo zeminy), které pronikají do betonové konstrukce. Vnitřní síranová koroze nastane bez působení vnějších síranů, díky dodatečnému uvolňování síranů buď z kameniva kontaminovaného sádrovcem, nebo jako důsledek teplotního rozkladu ettringitu [51].

V alkalicky aktivovaných pojivech s CKD odprašky hrozí především vnější síranová koroze, jelikož obsah síranů v matici je velice malý. Aby nastala situace iniciující vnější síranovou korozi, musí být splněny následující podmínky: permeabilita (kapilární pórovitost, mikrotrhliny), prostředí bohaté na sírany, přítomnost vody.

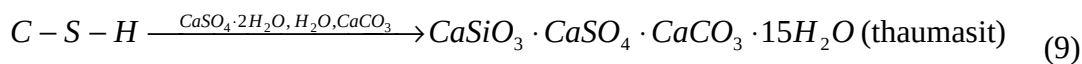
U hydratovaného PC vzniká v první fázi síranová koroze díky působení iontů SO_4^{2-} z vnějšíku, čímž dochází k transformaci portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jak ukazuje rovnice:



Tento proces je provázán růstem objemu, protože sádrovec má nižší hustotu než portlandit. Rovněž v případě geopolymerního pojiva s CKD odprašky může nastat obdobná situace, protože hydratací volného vápna v CKD odprašcích vede k tvorbě portlanditu, který byl prokázán jak XRD, tak i TG-DTA analýzou. V případě hydratovaného PC kromě této objemové změny nastává ještě další a výraznější objemová změna, a to vznik ettringitu z C-A-H, což popisuje rovnice, která je velice důležitá pro škodlivou expanzi betonových konstrukcí:



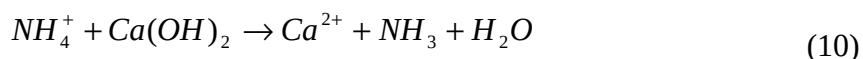
Tento typ ettringitu se nazývá sekundární ettringit na rozdíl od primárního ettringitu, který reguluje tuhnutí a vzniká bez dalších škodlivých následků, poněvadž beton je v tomto stadiu plastický a tvrdnutí ještě nenastalo. V některých případech dochází při působení chladného počasí (0-15 °C) k tvorbě thaumasitu namísto ettringitu. To popisuje rovnice:



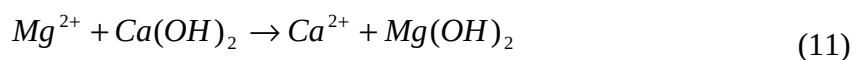
Vznik thaumasitu je provázen rozkladem C-S-H gelu, což je ještě horší, než vznik ettringitu, který se projeví vznikem trhlin [51].

Síranová koroze u alkalicky aktivovaných materiálů především záleží na typu použitých surovin a aktivátoru. Rovněž záleží i na druhu a koncentraci síranových solí. Z výzkumu Krivenka [61] vyplývá, že koroze u alkalicky aktivovaných materiálů roste podle druhu kationtů v síranech následovně: $\text{Na}^+ < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$. Dvojmocné a trojmocné kovy v síranech tak zvyšují nebezpečí síranové koroze, kdy jako korozní produkty jsou nejčastěji hydrosilikáty nebo $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

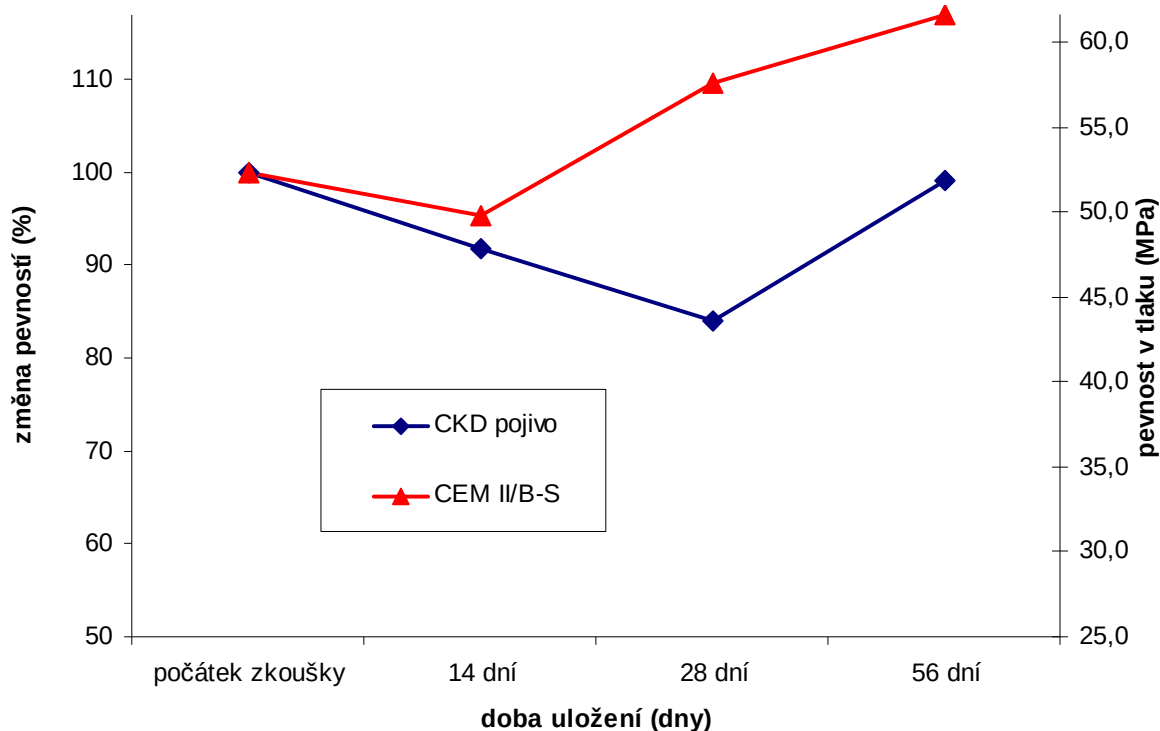
Vliv amonných a hořečnatých solí má vliv i na porušování cementové pasty a CKD pojiva s jistým množstvím $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve své struktuře. Působení amonných solí, rozpuštěných ve vodě (NH_4^+) je založeno na transformaci pevného vápna do rozpustných vápenatých (Ca^{2+}) solí a plynného amoniaku (NH_3).



Naopak působení ve vodě rozpuštěných solí hořečnatých (Mg^{2+}) je založeno na přeměně pevného vápna do rozpustných vápenatých solí a nerozpustného $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucitu) podle rovnice [51]:



U alkalicky aktivovaného pojiva s CKD odprašky dochází díky působení 5% roztoku Na_2SO_4 nejdříve k poklesu pevností, ovšem po 28 dnech uložení v korozním prostředí nastává opětovný nárůst pevností téměř na stejnou hodnotu pevnosti v tlaku jako na začátku experimentu. Referenční vzorek hydratovaného PC CEM II/B-S vykázal pouze po 14 dnech lehký pokles v pevnostech, avšak dále se pevnosti naopak zvyšovaly až téměř o 17 % po 2 měsících od původní hodnoty pevnosti v tlaku. Zkouška probíhala až po vytvrdnutí vzorků CKD pojiva a referenčního cementového vzorku po dobu 56 dnů ve vlhkém prostředí, kdy pevnosti v tlaku na počátku zkoušky u obou vzorků dosahovaly téměř shodné hodnoty.



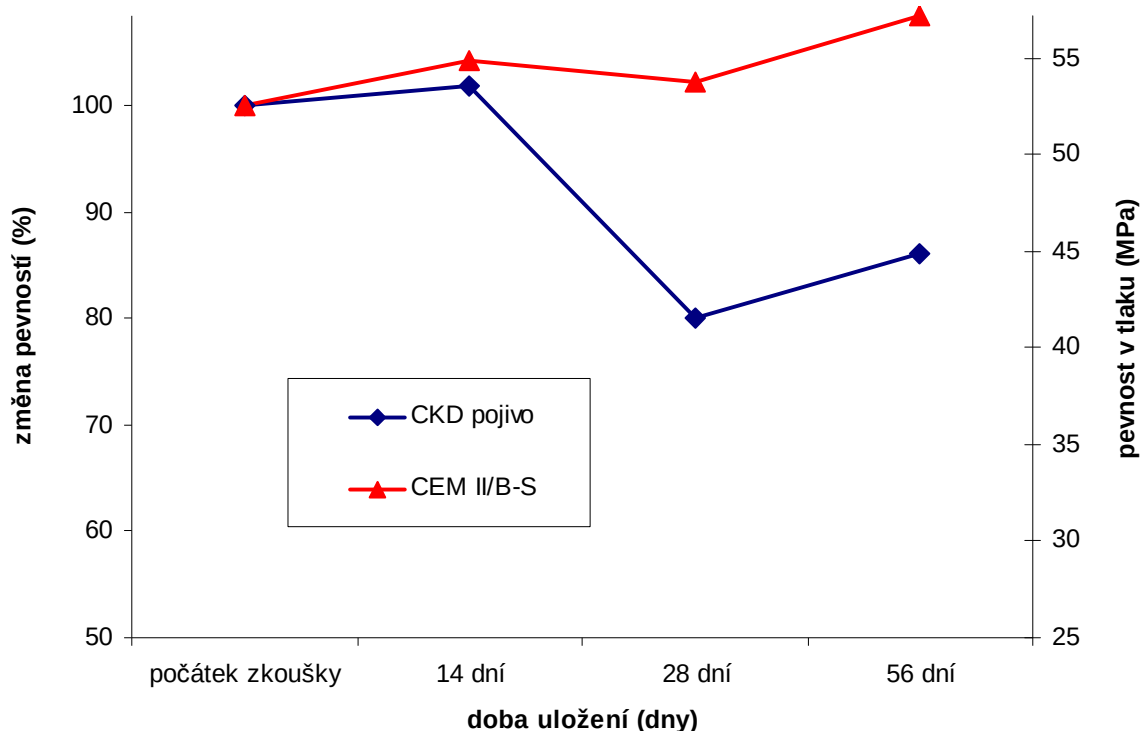
Obr. 75: Vývoj pevností CKD pojiva v prostředí 5% Na_2SO_4

4.11.2 Odolnost CKD pojiva proti působení kyselin

Odolnost CKD pojiva proti působení kyselin (5% roztok CH_3COOH) bylo testováno po dobu 56 dní a následně srovnáno s referenční cementovou pastou. Z výsledků naměřených pevností vyplývá, že vyšší odolnost proti působení roztoku kyseliny octové vykazuje cementová pasta. V průběhu prvních 14 dní se pevnosti obou vzorků mírně zvyšují, následně ale dochází k poklesu pevností, kdy u CKD pojiva je tento pokles daleko výraznější. Po 56 dnech působení však opět, jako v případě síranové koroze, dochází k nárůstu pevností.

U hydratované PC pasty dochází vlivem působení roztoku kyseliny octové nejdříve k rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který probíhá pod hodnotou pH nižší než 12 a následně k rozložení sulfoaluminátů při pH pod 11. V okamžiku, kdy hodnota pH klesne pod 9, začíná uvolňování Ca^{2+} iontů z C-S-H gelu. Tímto působením tak vzniká silikátový a aluminosilikátový gel, který zabraňuje další korozi postupující do vnitřku vzorků, která je řízena difúzí [62]. Velkou roli hraje i velikost pórů vzorků, kdy vyšší pórovitost CKD pojiva vede k většímu rozrušení

pojivové fáze do hloubky vzorku. V okamžiku zaplnění trhlin a pórů silikátovým gelem nastává jak u referenčního vzorku, tak i u CKD pojiva k opětovnému nárůstu pevností, které se dlouhodobě zvyšují. Celkový pevnostní trend v roztoku 5% CH_3COOH je zobrazen na obrázku. 76.



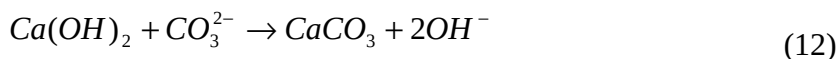
Obr. 76: Vývoj pevností CKD pojiva v prostředí 5% CH_3COOH

4.11.3 Odolnost CKD pojiva proti karbonatáci

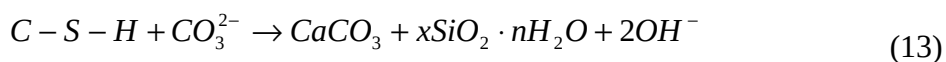
Stanovení míry vlivu karbonatace bylo provedeno na základě normy ČSN EN 14630 – Stanovení hloubky zasažení karbonatací v zatvrdlém betonu pomocí fenolftaleinové metody. Obecně norma stanovuje, zda je tloušťka vrstvy nezkarbonatovaného betonu coby ochrany ocelové výztuže dostatečná k zajištění plánované životnosti konstrukce, kdy musí být stanovena celková tloušťka krycí vrstvy a hloubka zasažení karbonatací. Metoda určení hloubky zasažení karbonatací, dle postupu v normě ČSN EN 14630, je nejrozšířenější metodou. Měření se provádí pomocí indikátoru fenolftaleinu. Při hodnotách pH nad přibližně 9 dojde působením indikátoru k zabarvení betonu červeno-fialovou barvou. Pouze beton, u kterého dojde k zabarvení, je dostatečně alkalický, aby ocel pasivoval. Jako indikační médium byl použit roztok 1g fenolftaleinu rozpuštěného v 70 ml ethanolu zředěného do 100 ml destilovanou vodou. Po rozlomení trámečků byla lomová plocha v co nejkratším čase postříkána indikačním roztokem. Dále byla na vzorcích určena hloubka zasažení karbonatací, což představuje vzdálenost od vnějšího povrchu vzorku k okraji červeno-fialově zabarvené oblasti. Lomové plochy byly poté zdokumentovány pomocí barevné fotografie [63].

Karbonatace je jedna z hlavních příčin zhoršení mechanických vlastností betonu s ocelovou výztuží, kdy dochází k depasivaci ochranné vrstvy oceli a následné korozi, která

posléze způsobuje trhliny v materiálu. Karbonatace hydratovaného portlandského cementu je reakcí mezi atmosférickým CO₂ rozpuštěného ve vodě a tvořícího kyselinu uhličitou (H₂CO₃) s portlanditem Ca(OH)₂ za vzniku CaCO₃. Tím dochází ke snížení pH matrice z běžné hodnoty, která je vyšší jak 13 na hodnotu kolem 8. Tento proces lze vystihnout následující reakcí:



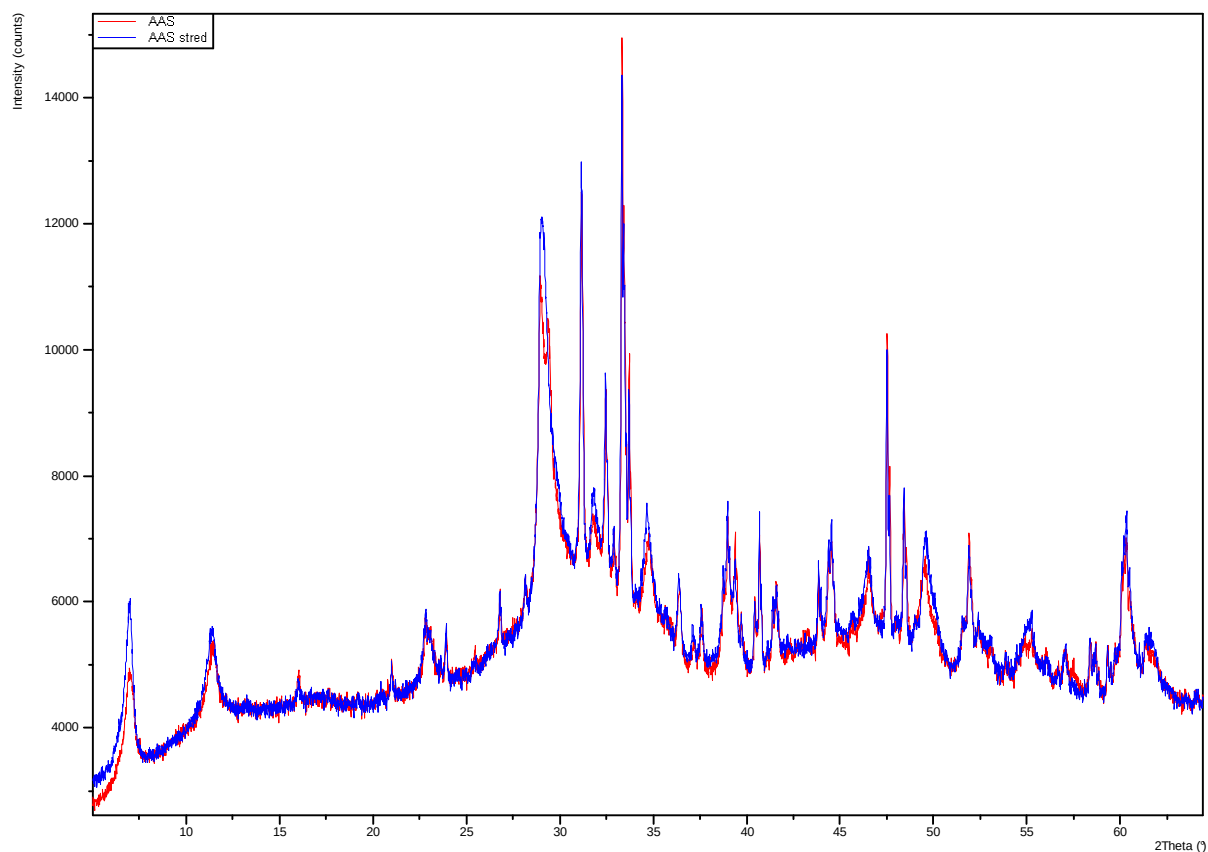
V alkalicky aktivovaných materiálech na bázi VP strusky a popílku je hlavní pojivová fáze C-S-H gel s hodnotou Ca/Si~1. U většiny geopolymerních materiálů nevzniká jako vedlejší produkt aktivace fáze portlanditu, což znamená, že karbonatace má přímý vliv na pojivovou fázi, se kterou reaguje následovně:



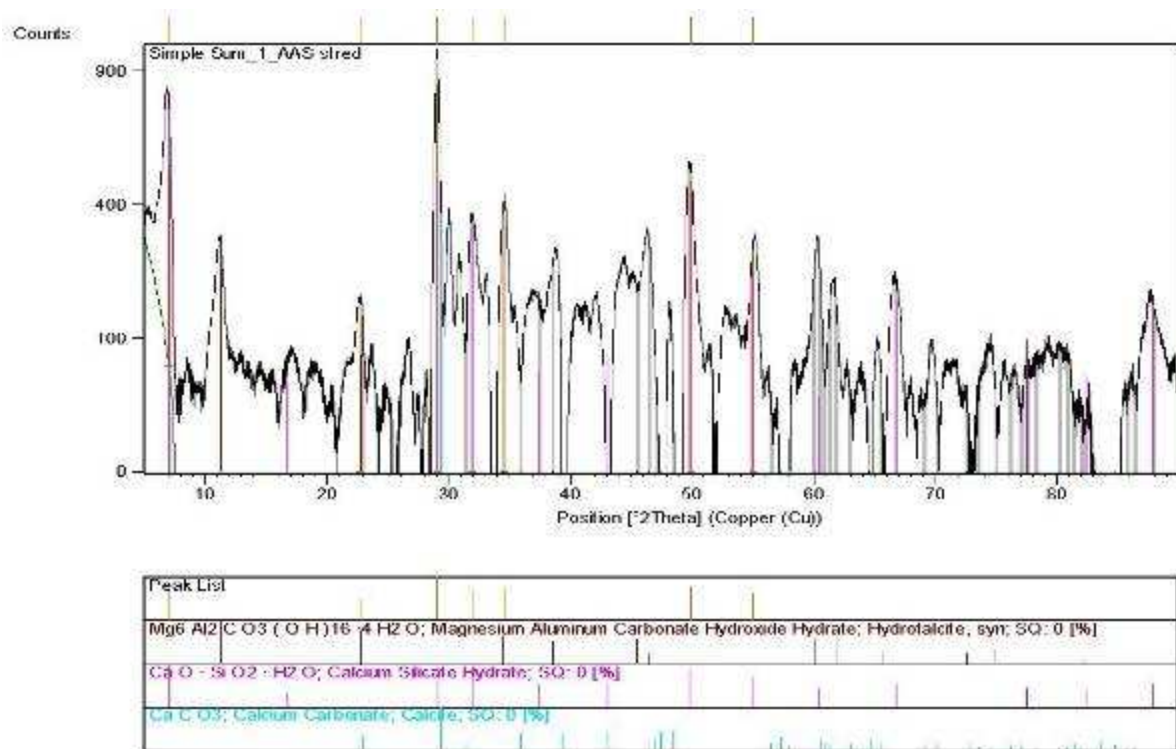
Tím dochází ke snížení podílu Ca v pojivové fázi a vytvoření silikátového gelu mající za následek prudké zhoršení mechanických vlastností. Naproti tomu v systémech založených na bázi hydratace portlandského cementu reakce s portlanditem vede k vytvoření jistého množství CaCO₃, který precipituje do jednotlivých pórů v materiálu a zabraňuje tak pronikání CO₂ do hlubších částí materiálů. Z tohoto důvodu jsou obecně betony z portlandského cementu daleko více odolnější proti vlivu karbonatace než alkalicky aktivované materiály [64].

Za účelem potvrzení této hypotézy byly změřeny dva vzorky AAS. Jeden vzorek byl odebrán z okraje vytvrzeného trámce AAS, druhý pak z jeho středu. Následně byla provedena XRD analýza. Obr. 77 zobrazuje naměřená spektra, která jsou si velice podobná, ale ne stejná. Pro lepší porovnání byla tato XRD spektra od sebe odečtena a následně vyhodnocena (obr. 78). Odlišnosti jsou evidentní zejména ve vyšším nárůstu CaCO₃ (~30 °2θ) u vzorku odebraného z okraje trámce. Naopak vzorek ze středu trámce se vyznačuje vyšším obsahem hydrotalcitu (~11 °2θ) a skoro dvojnásobným podílem semikrystalické pojivové fáze CSH gelu se strukturou podobnou fázi tobermoritu (~7 °2θ; ~29 °2θ). Nárůst kalcitu a pokles podílu pojivové fáze je tedy správně vystiženo rovnicí č 13. Otázkou zůstává, proč dochází i k úbytku hydrotalcitu. Možné vysvětlení je znázorněno na obr. 79. Struktura hydrotalcitu s železnatými ionty dávající typické zelené zbarvení lomových ploch AAS je napadána vzdušným kyslíkem, který zapříčiňuje rozložení této modifikované fáze. Železo přechází díky oxidaci na oxidační číslo III, což má vliv i na barevnou změnu, kdy lomové plochy jsou poté zabarveny do šedobíla, typické barvy pro čistý hydrotalcit. Zároveň dochází i k tvorbě kyseliny uhličitě podporující účinky karbonatace.

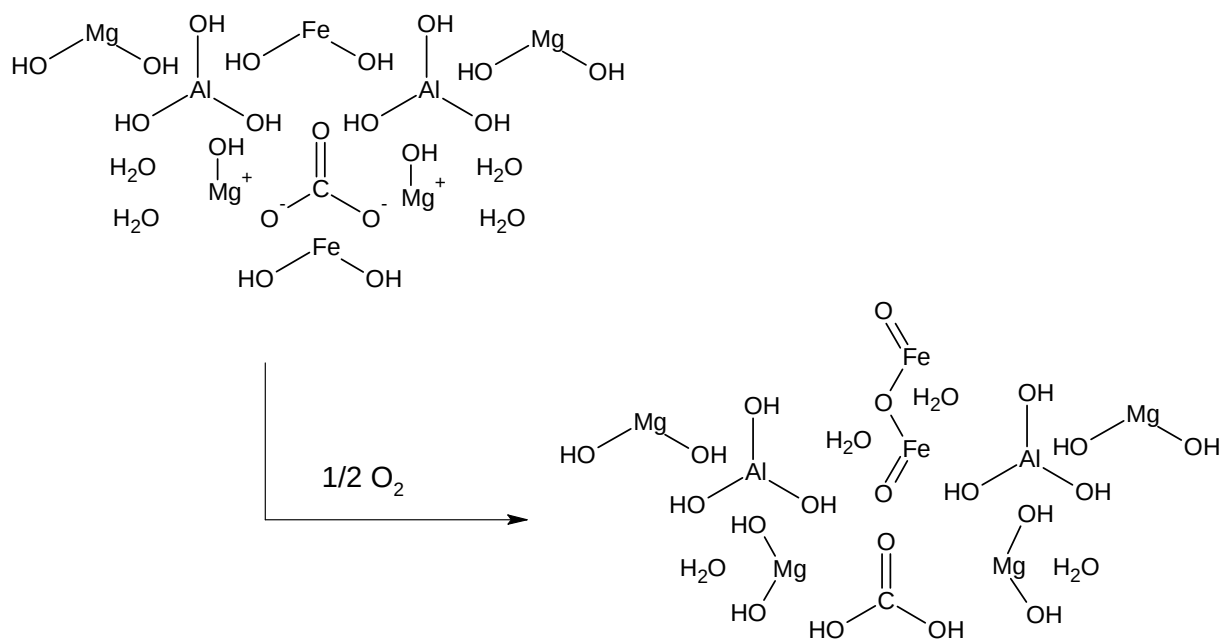
Poněkud odlišná situace nastává při použití cementářských odprašků jakožto alkalického aktivátoru. Hydratací CKD totiž vzniká Ca(OH)₂ prokázaného metodou XRD a TG-DTA, který má vliv jak na puculánovou reakci s amorfním SiO₂, tak i na tvorbu CaCO₃ mající dle zjištěných výsledků zřejmě stejný efekt jako v materiálech založených na bázi hydratace portlandského cementu (rovnice č. 12).



Obr. 77: Porovnání XRD spekter AAS z okraje a středu vzorku (modrá – střed trámce, červená – okraj trámce)

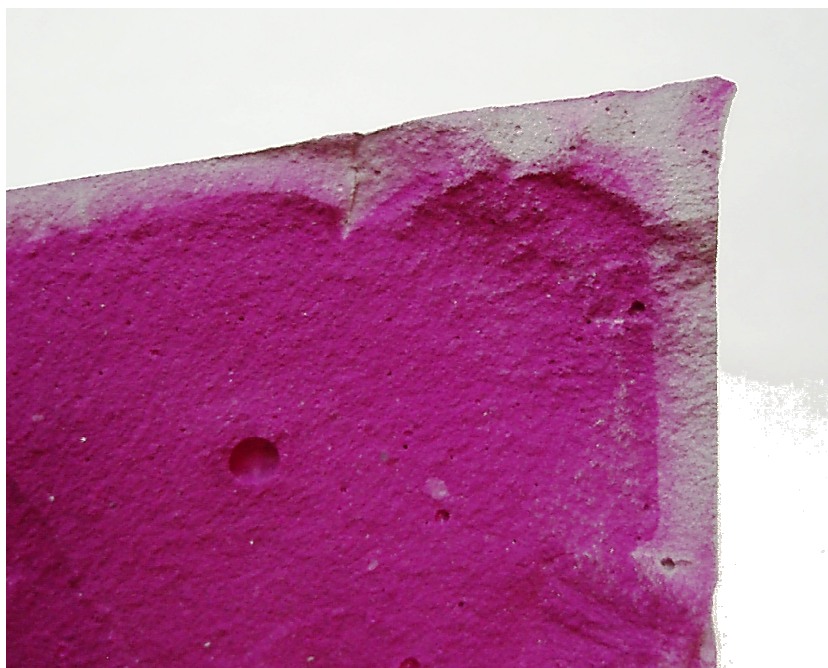


Obr. 78: Odečet XRD spekter AAS z okraje a středu vzorku



Obr. 79: Proces oxidace modifikované fáze hydrotalcitu

Obrázky 80 a 81 představují lomové plochy vzorků hydratovaného portlandského cementu CEM II/B-S a geopolymery aktivovaného pomocí CKD vytvrzených v laboratorních podmínkách po dobu 150 dní. Oba vzorky se vyznačují šedým, nezbarveným okrajem, ve kterém je pH výrazně nižší, než ve středu vzorků, kde vysoké pH vytvořilo po nastříkání indikačního roztoku fialové zbarvení. Průměrná hloubka zkarbonatovaného okraje činila u vzorku s cementem 3,2 mm, respektive 4,3 mm u vzorku geopolymery. Míra karbonatace geopolymery je přeci jen vyšší, ale zásadní vliv na konečné pevnosti zřejmě nemá.



Obr. 80: Míra karbonatace cementového vzorku



Obr. 81: Míra karbonatace vzorku CKD pojiva

4.11.4 Odolnost CKD pojiva proti zmrazování a rozmrazování

Cyklické zmrazování a rozmrazování může vážně porušit betonové konstrukce. Tímto způsobem dochází k porušení jak ztvrdlé cementové pasty, tak i kameniva. Je-li ovšem použito mrazuvzdorného kameniva, mohou zmrazovací cykly porušit pouze cementovou matici. Porušení je způsobeno růstem objemu, ke kterému dochází při přeměně vody v led při poklesu teploty pod 0 °C [51].

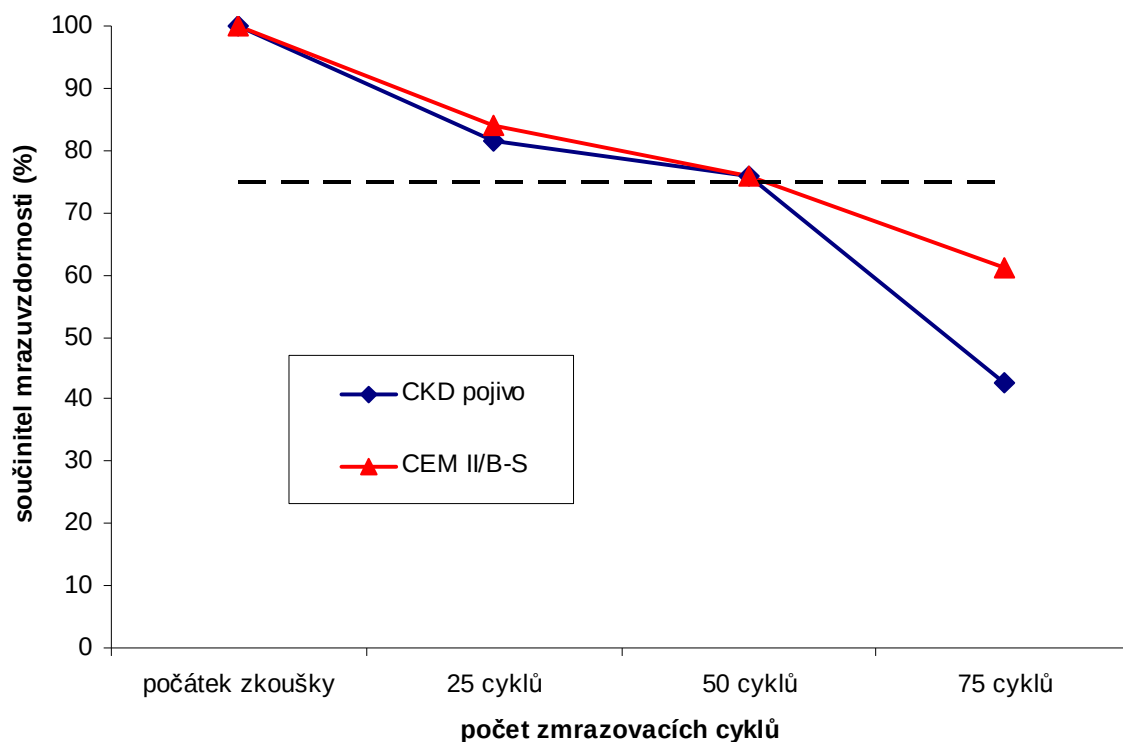
Základní zkouškou mrazuvzdornosti betonu je zkouška střídavého zmrazování a rozmrazování vodou nasycených trámčů dle normy ČSN 73 1322. Jako výsledky zkoušky (tab. 17) jsou po každé etapě stanoveny pevnosti v tlaku a tahu za ohybu, z nichž je vypočítán součinitel mrazuvzdornosti a rovněž zaznamenána hmotnostní změna testovacích trámčů. Všechny výsledky byly vypočítány na základě průměrných hodnot ze sady třech trámčů. Před začátkem zkoušky byly vzorky uloženy 57 dní ve vlhkém prostředí a 3 dny ve vodě a následně bylo provedeno měření hmotnosti, pevnosti v tlaku a tahu za ohybu. Z výsledků vyplývá, že pevnost v tlaku se téměř nemění, naopak klesá pevnost v tahu ohybem, ze které je následně vypočítána hodnota součinitele mrazuvzdornosti. Mezní hodnota součinitele mrazuvzdornosti, aby byl beton považován za mrazuvzdorný, je 75 %. Jak je však vidět z tabulky uvádějící hodnoty po 75 cyklech zmrazování a rozmrazování, tyto hodnoty jsou u obou vzorků již nižší. Zajímavé jsou i výsledky naměřených hodnot hmotnostních změn, kdy u cementové pasty dochází k navýšení hmotnosti vzorků z důvodu jisté nasákavosti vody do vnitřku vzorku. Naopak u vzorku CKD pojiva se hmotnost snižuje jednak možným rozrušením jako následek zmrazovacích cyklů, ale i možným rozpouštěním fází přítomných v matici (např. KCl).

Tab.17: Výsledky zkoušky mrazuvzdornosti

25 cyklů	pevnost v tlaku (MPa)	pevnost v tahu za ohybu (MPa)	součinitel mrazuvzdornosti (%)	hmotnostní změna (%)
CKD pojivo	45,2	7,1	81,5	- 1,0
CEM II/B-S	48,0	7,3	84,1	+ 5,4

50 cyklů	pevnost v tlaku (MPa)	pevnost v tahu za ohybu (MPa)	součinitel mrazuvzdornosti (%)	hmotnostní změna (%)
CKD pojivo	50,3	6,6	75,8	- 2,8
CEM II/B-S	45,1	6,6	76,0	+ 3,5

75 cyklů	pevnost v tlaku (MPa)	pevnost v tahu za ohybu (MPa)	součinitel mrazuvzdornosti (%)	hmotnostní změna (%)
CKD pojivo	47,5	3,7	42,5	- 4,7
CEM II/B-S	48,3	5,3	61,1	+ 8,2



Obr. 82: Vývoj součinitele mrazuvzdornosti v závislosti na počet zmrazovacích cyklů

4.12 Aplikace CKD geopolymerního betonu

Na základě velmi dobrých mechanických vlastností CKD pojiva a zjištění vlastností týkající se jejich trvanlivosti, byla navrhnutá matrice použita pro výrobu geopolymerního betonu. Díky spolupráci s firmou ŽPSV a.s. bylo možné ve výrobním závodu Nové Hradky vyzkoušet navrhnutý geopolymerní beton v praxi.

Složení geopolymerního betonu ukazuje následující tabulka (tab. 18), kde množství jednotlivých složek je uváděna v kilogramech a počítána na objem 1 m^3 betonu. Jako kamenivo byly využity 3 frakce z Halámek; 0/4, 4/8, 8/16. Pro lepší zpracovatelnost bylo do výsledné záměsi přidána voda na rozmíchání, hmotnostní koncentrace roztoku hydroxidu sodného tak nečinila 15 % jak v pojivových systémech, ale klesla na zhruba 11 %. Tato skutečnost bohužel poněkud ovlivnila tuhnutí výsledného betonu, kdy po 18 hodinách nebyl beton zcela ztuhlý. Nicméně i přesto šel výsledný betonový dílec dobře odformovat.

V tabulce 18 jsou rovněž doplněny přibližné ceny jednotlivých surovin, ze kterých lze snadno porovnat výslednou cenu betonu oproti běžnému OPC betonu. Ceny kameniva a vody jsou pro oba druhy betonů stejné. Konečná cena geopolymerního betonu je tedy zhruba 1 400 Kč za 1 m^3 bez DPH, což je dnes běžná cena konstrukčního betonu C8/10. Zároveň bylo jeho produkcí zpracováno i jisté množství sekundárních surovin (popílky, cementářské odprašky), proto lze tento beton označit i za ekologický.

Tab.18: Suroviny pro výrobu CKD geopolymerního betonu

Suroviny	1 m^3 [kg]	cena [Kč/t]
VP struska (380)	286	1 700
vysokoteplotní popílek	96	100
CKD	68	1
NaOH (50 hm. %)	45	10 000
voda	200	–
Halámky 0/4	795	260
Halámky 4/8	360	350
Halámky 8/16	370	310

(ceník surovin je aktuální pro měsíc říjen roku 2011 a uvádí ceny bez DPH)

Výsledná záměs byla následně použita pro výrobu přechodové desky. Následující obrázky (obr. 83) pak dokumentují samotný průběh výroby v praxi. V automatické míchačce (obr. 1) byly míchány všechny komponenty společně zhruba 3 minuty (obr. 2). Takto umíchaný geopolymerní beton byl vysypán do dopravníku (obr. 3), který výslednou záměs přepravil do výrobní haly, kde došlo k nasypání betonu do násypky nesené vysokozdvížným vozíkem (obr. 4). Z násypky byl beton již vpraven do ocelové formy pro přechodovou desku (obr. 5). Povrch čerstvého betonu byl ošetřen nastříkáním speciálního druhu postřiku proti případnému vysychání. Po 18 hodinách od zamíchání došlo k odformování (obr. 6).

1. Míchačka 	2. Míchání geopolymerního betonu 
3. Dopravník 	4. Transport betonu po výrobní hale 
5. Plnění formy z násypky 	6. Výsledný odformovaný produkt 

Obr. 83: Postup výroby CKD geopolymerního betonu

5 ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na vývoj geopolymerních matric, které budou základem průmyslově vyráběných geopolymerních betonů. Alkalickou aktivací strusky s přidavkem popílků byl připraven materiál, který svými mechanickými vlastnostmi, nízkou až téměř nulovou cenou výchozích surovin, bude silnou konkurencí doposud vyráběných betonů na bázi portlandského cementu. Vysoká cena alkalického aktivátoru limitující doposud tyto materiály pro široké možnosti jeho využití byla v této práci řešena částečným nahrazením hydroxidu sodného pomocí cementářských odprašků.

V první části této práce byly provedeny analýzy použitých druhů sekundárních surovin. Metody rentgenové, laserové difrakce a termických analýz tak umožnily charakterizovat tyto materiály po stránce chemické i fyzikální. Z následných zkoušek připraveného geopolymerního pojiva bylo zjištěno, že na konečný proces alkalické aktivace má vliv především složení amorfni části sekundárních surovin. Bylo prokázáno, že jako vhodnější alternativa v procesu geopolymerace je využití vysokoteplotních popílků namísto popílků z fluidního spalování.

Z celé řady teplárenských popílků byl na základě mechanických zkoušek vybrán pro alkalickou aktivaci v kombinaci s vysokopecní jemně mletou struskou Ostrava 380 vysokoteplotní popílek Počeradý 5B, který umožnil nahradit stále se zdražující vysokopecní strusku až z 25 hm. %. Měření pevností připravených geopolymerních testovacích trámčů rovněž vedlo k nalezení vhodného druhu aktivátoru a jeho optimálního hmotnostního poměru vůči ostatním složkám. Díky dobrým pevnostem vzorků a nižší ceně oproti roztoku hydroxidu draselnému byl vybrán jako vhodný alkalický aktivátor 15 hm. % roztok hydroxidu sodného. Přídavek cementářských odprašků byl zjištěn pomocí metody měření objemové expanze, kde jako doporučený hmotnostní přídavek do systému geopolymerní matrice činil zhruba 11 hm. %. Takto navržené pojivo bylo následně porovnáno na základě měření pevností s referenční cementovou pastou, vzniklou hydratací struskoportlandského cementu CEM II/B-S 32,5 N Hranice. Výsledky ukázaly na pomalejší nárůst pevností geopolymery, které se však po třech měsících téměř vyrovnaly.

Jednou z možných nevýhod geopolymeryů oproti pojivu z portlandského cementu je případná tvorba výkvětů na povrchu těchto materiálů. Sledování výkvětovitosti navržených alkalicky aktivovaných matric opět poukázalo na výhodnost využití vysokoteplotního popílku z Počerad 5B spolu s vysokopecní struskou a cementářskými odprašky. Oproti ostatním alkalicky aktivovaným systémům se neprojevovalo v tomto pojivu téměř žádná tendence ke tvorbě nežádoucího výkvětu a to i při aktivaci hydroxidem sodným.

Hydratace navrženého geopolymerního pojiva byla sledována pomocí isoperibolické kalorimetrie. Z výsledků kalorimetrických křivek bylo možné vyhodnotit jednotlivé doby pro indukční periodu a hydratační maximum. Zastavení hydratace v těchto časech umožnilo následně sledovat pomocí XRD a termických analýz děje, které se udávají v průběhu tuhnutí geopolymery.

Rentgenová difrakce prokázala tvorbu nových fází, jako jsou portlandit a hydrotalcit. Tyto fáze byly rovněž dokázány pomocí termických analýz TG-DTA-EGA. Úbytek hmoty v průběhu termogravimetrické analýzy byl použit k hodnocení nárůstu pojivové fáze na základě množství odpařené gelové vody a také trendu nárůstu obsahu ostatních nově se vytvářejících fází. Diferenční termická analýza také poskytla informaci o charakteru fáze hydrotalcitu, kdy byly zjištěny odlišné teploty v procesu dehydroxylace a dekarbonatace této fáze oproti čisté

fázi hydrotalcitu. Přítomností železa se dá vysvětlit rozdílná teplota těchto procesů. Železnaté ionty v jeho struktuře dávají navíc připraveným alkalicky aktivovaným materiálům typické zelené zbarvení lomových ploch.

Zelené zbarvení systémů na základě alkalické aktivace vysokopecní strusky je známo již řadu let, nicméně teorie jeho vzniku, ale i jeho vymizení v důsledku vystavení lomových ploch běžným atmosferickým podmínkám se lišily. Rovněž dosud není vysvětleno, zda má tento jev vliv na mechanické vlastnosti geopolymérů vzniklých aktivací vysokopecní strusky. Tato práce usiluje na základě využití celé řady analytických metod o vysvětlení dopadu přítomnosti železa ve struktuře hydrotalcitu. V kapitole 4.11.3 byl vysvětlen mechanismus rozkladu modifikované fáze hydrotalcitu řízeným oxidací vzdušným kyslíkem, dále pak vliv nově vytvořeného produktu (kyselina uhličitá) na podpoření procesu karbonatace, mající zvlášť u některých typů geopolymerních materiálů za následek prudké zhoršení mechanických vlastností.

Další metoda, která prokázala výskyt železa ve fázi hydrotalcitu byla skenovací elektronová mikroskopie s energodisperzním a vlnovědisperzním analyzátozem rentgenového záření. Tato analýza rovněž umožnila stanovit vlastnosti tvořící se pojivové fáze, která je svým složením a hodnotou poměru Ca/Si velmi podobná C-S-H gelu v hydratovaném struskoportlandském cementu. Díky přítomnosti popílku byla prokázána i pojivová fáze podobná zeolitu Ca-faujasitu se spíše amorfním charakterem vyplývající z XRD analýzy.

Trvanlivost geopolymerního pojiva byla probírána z hlediska typů koroze, kterým může být materiál vystaven nejčastěji. Výsledky síranové koroze a odolnosti pojiva proti působení kyselin ukázaly na horší trend odolností než u referenční cementové pasty. Nicméně vždy po jednom měsíci v korozním uložení docházelo u geopolymerních materiálů ke zlepšení mechanických vlastností. Mrazuvzdornost geopolyméru a referenčního vzorku vykazovala do padesáti zmrazovacích cyklů podobný průběh, nicméně po 75 cyklech byla již překročena u obou pojiv mezí hodnota pro součinitel mrazuvzdornosti. V neposlední řadě byla provedena i zkouška odolnosti pojiva proti karbonataci, která svými výsledky potvrdila příznivý vliv cementářských odprašků v geopolymerním pojivu, kdy hloubka zkarbonatovaného okraje u tohoto pojiva byla téměř shodná s referenčním cementovým pojivem.

Posledním úkolem této práce bylo vyzkoušení navrženého pojiva pro průmyslovou výrobu geopolymerního betonu. Proces zhotovení betonového dílce v závodě Nové Hradky proběhl úspěšně bez sebemenších technologických problémů, kdy výsledkem bylo zhotovení přechodové desky. K velkovýrobní produkci navrženého geopolymerního betonu chybí pouze doladění přísady záměsové vody, jejíž nadměrné množství vedlo k pozdějšímu ztuhnutí vytvořeného produktu. Velmi příznivá je i konečná cena geopolymerního betonu srovnatelná s cenou běžného komerčně vyráběného konstrukčního betonu. Tato skutečnost vede k tomu, že vyvinutý materiál má výborný potenciál zaujmout své místo ve stavebním průmyslu.

6 LITERATURA

- [1] RANGAN, V.B.: Fly ash-based geopolymer concrete. Research Report GC 4, Perth, Curtin University of Technology Engineering Faculty, 2008. p. 40.
- [2] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A.: Alkali-activated fly ash concrete: Alternative material for the precast industry. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Madrid, 2002.
- [3] ŠKVÁRA, F.: Struskoalkalické cementy. Stavivo 1, 1985. roč. 860, s. 16-20.
- [4] DAVIDOVITS, J.: Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. J.Therm.Anal. Vol. 37, 1991, pp. 1633-1656.
- [5] DAVIDOVITS, J.: Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries. World Resource Review, Vol.6, 2006.
- [6] BARBAROSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., THAUMATURGO, C.: Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. Int.J.Inorg.Mater. Vol. 2, 2000, pp. 309-317.
- [7] XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J.: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. Int. J. Miner. Process. 59 (2000), 2000. pp. 247-266.
- [8] ŠKVÁRA, F.: Alkali activated materials or geopolymer?. Ceramics-Silikáty 51, 2007, pp. 173-178.
- [9] McCAFFREY R.: Climate change and cement industry. Global Cement and Lime Magazine, 2002. pp. 15-19.
- [10] DAVIDOVITS J.: High-alkali cements for 21st century concretes in concrete technology, past, present and future. V. Mohan Malhotra Symposium, 1994.
- [11] PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J.: Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. Minerals Engineering, Vol. 14, No. 3, 2001, pp. 289-304.
- [12] DAVIDOVITS J.: Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. In: Proc. Conf. Geopolymère, Saint-Quentin, 1994. pp. 9-40.
- [13] BRANDŠTET, J., OPRAVIL, T., HAVLICA, J.: Geopolymeric materials ancient and for the 21st century. 11th Int. Conf. Ecology and new building materials and products, Telč, 2007. s. 264-268.
- [14] PURDON, A.O.: The action of alkalis on blast furnace slag. J. Soc. Chem. Ind. 59, 1940. pp. 191-202.
- [15] ODLER, I.: Special inorganic cement. 2nd ed. Taylor & Francis, 2000. 584 p. ISBN: 0419227903
- [16] SHI, C., KRIVENKO, P.V., ROY, D.: Alkali-Activated Cements and Concretes. 1st ed. Taylor & Francis, 2006. 376 p. ISBN: 0-415-70004-3.
- [17] AITCIN, P.C.: Vysokohodnotný beton. 1. vyd. Praha: Betonové stavitelství, 2005. 320 s. ISBN: 80-86769-39-9.
- [18] GLUKHOVSKY, V.D.: Soil silicates. Gostroiizdat Publish, Kiev, 1985.
- [19] WANG, S.D., SCRIVENER, K.L.: Hydration products of alkali activated slag cement. Cement and Concrete Research, 1995. pp. 561-571.
- [20] DAVIDOVITS, J.: Geopolymer: Chemistry & Applications. 2nd ed. Geopolymer Institute, 2008. ISBN: 2-9514820-1-9.
- [21] DAVIDOVITS, J.: Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis 37, 1991. pp. 1633-1659.

- [22] MOLLAH, M.Y.A., TSAI, Y.N., COCKE, D.L.: An FTIR investigation of cement based solidification/stabilization systems doped with cadmium. *Journal of Environmental Science and Health A* 27, 1992. pp. 1213-1230.
- [23] DAVIDOVITS, J.: Geopolymer chemistry and properties. 1st International Conference on Geopolymer, Compiègne, France, 1988. pp. 25-48.
- [24] DAVIDOVITS, J.: Geopolymeric reaction in the economic future of cements and concretes: world wide mitigation of carbon dioxide emission. 2nd International Conference on Geopolymer, Saint Quentin, France, 1999. pp. 111-121.
- [25] VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., LORENZEN, L.: Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerised fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B – Process Metallurgy and Materials Processing Science* 29, 1998. pp. 283-291.
- [26] VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., LORENZEN, L.: The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and application. *Minerals Engineering*, Vol. 10, 1997. pp. 659-669.
- [27] XU, J.Z., ZHOU, Y.L., CHANG, Q., QU, H.Q.: Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers. *Material Letters* 60, 2005. pp. 820-822.
- [28] BRANDŠTETR, J., ODLER, I., SKALNÝ, J., KRÁTKÝ, J., HAVLICA, J., SZKLORZOVÁ, H.: Anorganická a hybridní pojiva a kompozity netradičního složení. *Silika* 14, 2004. č. 3-4, s. 97-100, č.5-6, s. 148-151.
- [29] McKENZIE, K.J.D.: What are these things called geopolymers? A physico-chemical perspective, *Advances in Matrix Composites IX*, ACS, 2003. pp. 175-186.
- [30] GLUKHOVSKY, V.D., ROSTOVKAYA, G.S., RUMYNA, G.V.: High strength slag-alkali cement. 7th International Congress on the Chemistry of Cements, Paris, France, 1980. pp.164-168.
- [31] BUCHWALD, A., KAPS, CH., HOHMANN, M.: Alkali-activated binders and pozzolan cement binders – complete binder reaction or two sides of the same story?. 11th International Congress on the Chemistry of Cements, Durban, South Africa, 2003. pp. 1238-1246.
- [32] INFORMAČNÍ CENTRUM STAVEBNÍCH HMOT S VYUŽITÍM ODPADŮ [online], [cit. 13.1.2010]. Dostupné z: <<http://waste.fce.vutbr.cz/>>.
- [33] ŠKVÁRA, F., KOPECKÝ, L., ŠMILAUER, W., BITTNAR, Z.: Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2009. pp. 711-720.
- [34] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. REVUELTA, D.: Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements. In *Proceeding of the 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT 2009)*, Bath, UK, 6-9 September, 2009. pp. 1-15.
- [35] CONG, X., KIRKPATRICK, R.J.: ²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 1996. pp. 144-156. ISSN: 1065-7355.
- [36] KRIVENKO, P.V.: Alkaline cements. In 1st International Conference Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994. pp.12-129.
- [37] GLUKHOVSKY, V.: Ancient, Modern and Future Cements. In 1st International Conference Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994. pp.1-8.

- [38] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, M.: Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. In *Cement and Concrete Research* 35, 2005. pp. 1204-1209.
- [39] DUXON, P., PROVIS, J.L., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., LUKEY, G.C., DEVENTER, J.S.J.: Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.* 42, 2006. pp. 2917-2933.
- [40] ŠKVÁRA, F.: Aluminosilikátové polymery (geopolymery). *Sklář a keramik* 60 (61-63), 2010. p. 7.
- [41] PUERTAS, F., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.: Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Composites* 25, 2003. pp. 287-292.
- [42] ŠKVÁRA, F., KOPECKÝ, L., MYŠKOVÁ, L., ŠMILAUER, L., ALBEROVSKÁ, L., VINŠOVÁ L.: Aluminosilicate polymers - geopolymers (influence of temperatures 20 – 1000 °C, efflorescences). In: *Ceramics – Silikáty* 53 (4), 2009. pp. 276-282.
- [43] RICHARDSON, I.G.: Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: application to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. In: *Cement and Concrete Research* 34, 2004. pp. 1733-1777.
- [44] PUERTAS, F., PALACIOS, M., VÁZQUEZ, T.: Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *J. Mater. Sci.* 41, 2006. pp. 3071-3082.
- [45] DUXON, P., PROVIS, J.L.: Designing precursors for geopolymer. *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 2008. pp. 3864-3869.
- [46] BIJEN, J., WALTJE, H.: Alkali activated slag-fly ash cements. 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag & Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, Trondheim, Norway, 1989. pp. 565-578.
- [47] DAI, L., CHENG, J.: An investigation on BFS-fly ash-alkali systems, 1988, *Bulletin of Chinese Silicate Society*, p. 25-32.
- [48] TANG, M.: Optimum mix design for alkali-activated slag-high calcium fly ash concrete, 1994, *Journal of Shenyang Architectural and Civil Engineering Institute*, p. 315-321.
- [49] ŠAUMAN, Z.: *Maltoviny I. 1. vydání* PC-DIR spol. s.r.o. – Nakladatelství, Brno, 1993. 198 p. ISBN: 80-214-0509-0.
- [50] KONSTA-GDOUTOS, M.S., SHAH, S.P.: Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag. In: *Cement and Concrete Research* 33, 2003. pp. 1269-1276.
- [51] COLLEPARDI, M.: *The new concrete*. 1st ed. Grafiche Tintoretto, 2006. 421 p. ISBN: 88-901469-4-X.
- [52] BRANDŠTETR, J., POLCER, J., KRÁTKÝ, J., HOLEŠINSKÝ, R., HAVLICA J.: Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems. In: *Cement and Concrete Research* 31, 2001. pp. 941-947.
- [53] BRANDŠTETR, J., KOLOUŠEK, D., VOREL, J., OPRAVIL, T., BAYER, P.: Geopolymery, geopolymerní cementy a betony. *Silika* 15, 2005. pp. 208-211.
- [54] CHAO, L., HENGHU, S., LONGTU, L.: A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. In: *Cement and Concrete Research* 40, 2010. pp. 1341-1349.

- [55] DOUGLAS, G.B., WENDLING, L.A., PLEYSIER, R.: Hydrotalcite formation for contaminant removal from ranger mine process water. In: *Mine Water Environ* 29, 2010. pp. 108-115.
- [56] ROZOV, K., BERNER, U., TAVIOT-GUEHO, C., LEROUX, F., RENAUDIN, G., KULIK, D., DIAMOND, L.W.: Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series. In: *Cement and Concrete Research* 40, 2010. pp. 1248-1254.
- [57] VÁGVÖLGYI, V., PALMER, S.J., KRISTÓF, J., FROST, R.L., HORVÁTH, E.: Mechanism for hydrotalcite decomposition- a controlled rate thermal analysis study. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 318(2), 2008. pp. 302-308.
- [58] RICHARDSON, I.G., GROVES, G.W.: The composition and structure of C-S-H gel in cement pastes containing blast furnace slag. In: *Proceedings 9th ICCS, New Delhi*, Vol. 4, 1992. pp. 350-356.
- [59] RICHARDSON, I.G.: The structure of C-S-H in hardened slag cement pastes. In: *Proceedings 10th ICCS, Göteborg*, Vol. 4, 1997.
- [60] NONAT, A.: The structure and stoichiometry of C-S-H. In: *Cement and Concrete Research* 34, 2004. pp. 1521-1528.
- [61] KRIVENKO, P.V.: Synthesis of Cementitious Materials in a System $R_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ with Required Properties. DSc(Eng) Thesis, Kiev Civil Engineering Institute, Kiev, Ukraine, 1986.
- [62] PAVLÍK, V.: Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids. Part I: Calculation of corrosion depth. In: *Cement and Concrete Research* 24, 1994. pp. 551-562.
- [63] ČSN EN 14630: Stanovení hloubky zasažení karbonatací v zatvrdlém betonu pomocí fenolftaleinové metody, Praha: Český normalizační institut, 2008, s. 9.
- [64] BAKHAREV, T., SANJAYAN, J.G., CHENG, Y.B.: Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation. In: *Cement and Concrete Research* 31, 2001. pp. 1277-1283.

7 ZKRATKY A SYMBOLY

AAS	alkalicky aktivovaná struska
AKR	alkalicko-křemičitá reakce
ASTM	American Society for Testing and Materials
BFS	vysokopeční struska (blast furnace slag)
CEM II/B-S 32,5 N	normové označení pro portlandský struskový cement
CASH	kalcium-aluminát-silikátový-hydrát
CH	hydroxid vápenatý
CKD	cementářské odprašky (cement kiln dust)
CSH	kalcium-silikátový-hydrát
ČEZ	České Energetické Závody
DP	stupeň depolymerace
DTA	diferenční termická analýza
EDX	energo-disperzní analýza rentgenového záření
EGA	analýza uvolněných plynů (Evolved Gas Analysis)
IR	infračervené záření
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
N(K)ASH	alkalický aluminosilikátový hydrát
NMR	nukleární magnetická resonance
PC	portlandský cement
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
S*	amorfní SiO ₂
TGA	termogravimetrická analýza
UV-VIS	ultrafialová-viditelná oblast spektra
VP struska	vysokopeční struska
WDX	vlnově-disperzní analýza rentgenového záření
XRD	rentgenová difrakce (X-ray Diffraction)
XRF	fluorescenční prvková analýza
ŽPSV	železniční průmyslová stavební výroba

8 PŘÍLOHY

8.1 Fluorescenční prvková analýza (XRF)

8.1.1 Vysokoteplotní popílky

Tušimice:

HLAVNÍ OXIDY													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅			
%	47,90	23,10	4,37	0,61	1,57	1,30	0,65	18,20	1,41	0,25			
DOPLŇKOVÉ OXIDY													
	Cr ₂ O ₃	MnO	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	BaO	CeO ₂	Tb ₄ O ₇	Ho ₂ O ₃
%	0,03	0,16	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,10	0,06	0,01	0,01

Počerady 5B:

HLAVNÍ OXIDY													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅			
%	47,30	29,80	4,31	0,88	1,51	1,29	1,06	19,20	1,43	0,27			
DOPLŇKOVÉ OXIDY													
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	ZrO ₂	SrO	BaO	CeO ₂
%	0,02	0,18	0,07	0,02	0,02	0,03	0,07	0,08	0,02	0,03	0,04	0,10	0,04
	Tb ₄ O ₇												
%	0,02												

Počerady 2B:

HLAVNÍ OXIDY													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅			
%	53,90	29,80	2,13	0,24	2,66	0,93	0,76	7,18	1,75	0,13			
DOPLŇKOVÉ OXIDY													
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	PbO	NiO	CuO	ZnO	SrO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	ZrO ₂	SrO	Ho ₂ O ₃
%	0,03	0,03	0,06	0,03	0,02	0,02	0,09	0,03	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02
	Ga ₂ O ₃	CeO ₂											
%	0,02	0,03											

Mělník:

HLAVNÍ OXIDY												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅		
%	52,90	29,90	3,75	0,33	2,45	0,85	1,13	6,22	1,84	0,13		
DOPLŇKOVÉ OXIDY												
	Cr ₂ O ₃	MnO	CoO	NiO	CuO	ZnO	Ga ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	ZrO ₂	SrO	CeO ₂
%	0,04	0,04	0,01	0,02	0,02	0,07	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,07

Pruněrov I:

HLAVNÍ OXIDY													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅			
%	53,30	33,00	1,35	0,41	1,03	0,58	0,23	5,50	3,8	0,21			
DOPLŇKOVÉ OXIDY													
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	Ga ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	ZrO ₂	SrO	BaO	CeO ₂
%	0,04	0,03	0,09	0,03	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,07	0,04	0,09	0,06

Pruněrov II:

HLAVNÍ OXIDY												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅		
%	47,30	23,20	6,01	0,61	1,64	1,19	2,32	15,5	1,30	0,24		
DOPLŇKOVÉ OXIDY												
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	ZrO ₂	SrO	BaO	CeO ₂
%	0,04	0,15	0,06	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,05	0,10	0,03
	Tb ₄ O ₇	Ho ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃									
%	0,02	0,01	0,01									

Chvaletice:

HLAVNÍ OXIDY												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅		
%	49,70	24,90	3,62	0,62	1,91	1,15	1,26	14,70	1,39	0,20		
DOPLŇKOVÉ OXIDY												
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	CoO	NiO	CuO	ZnO	Ga ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	ZrO ₂	SrO
%	0,03	0,09	0,07	0,01	0,02	0,03	0,07	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Tb ₄ O ₇	BaO								
%	0,02	0,03	0,03	0,09								

8.1.2 Fluidní popílky úletové

Pořící K7:

HLAVNÍ OXIDY										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	29,9	16,30	32,40	0,38	1,20	0,96	8,81	8,07	1,26	0,19
DOPLŇKOVÉ OXIDY										
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	CeO ₂
%	0,03	0,11	0,05	0,01	0,01	0,02	0,05	0,03	0,06	0,11

Pořící K8:

HLAVNÍ OXIDY										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	31,20	16,50	31,20	0,40	1,38	0,90	8,80	7,48	1,53	0,19
DOPLŇKOVÉ OXIDY										
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	Sm ₂ O ₃
%	0,03	0,10	0,05	0,01	0,02	0,02	0,06	0,03	0,06	0,01

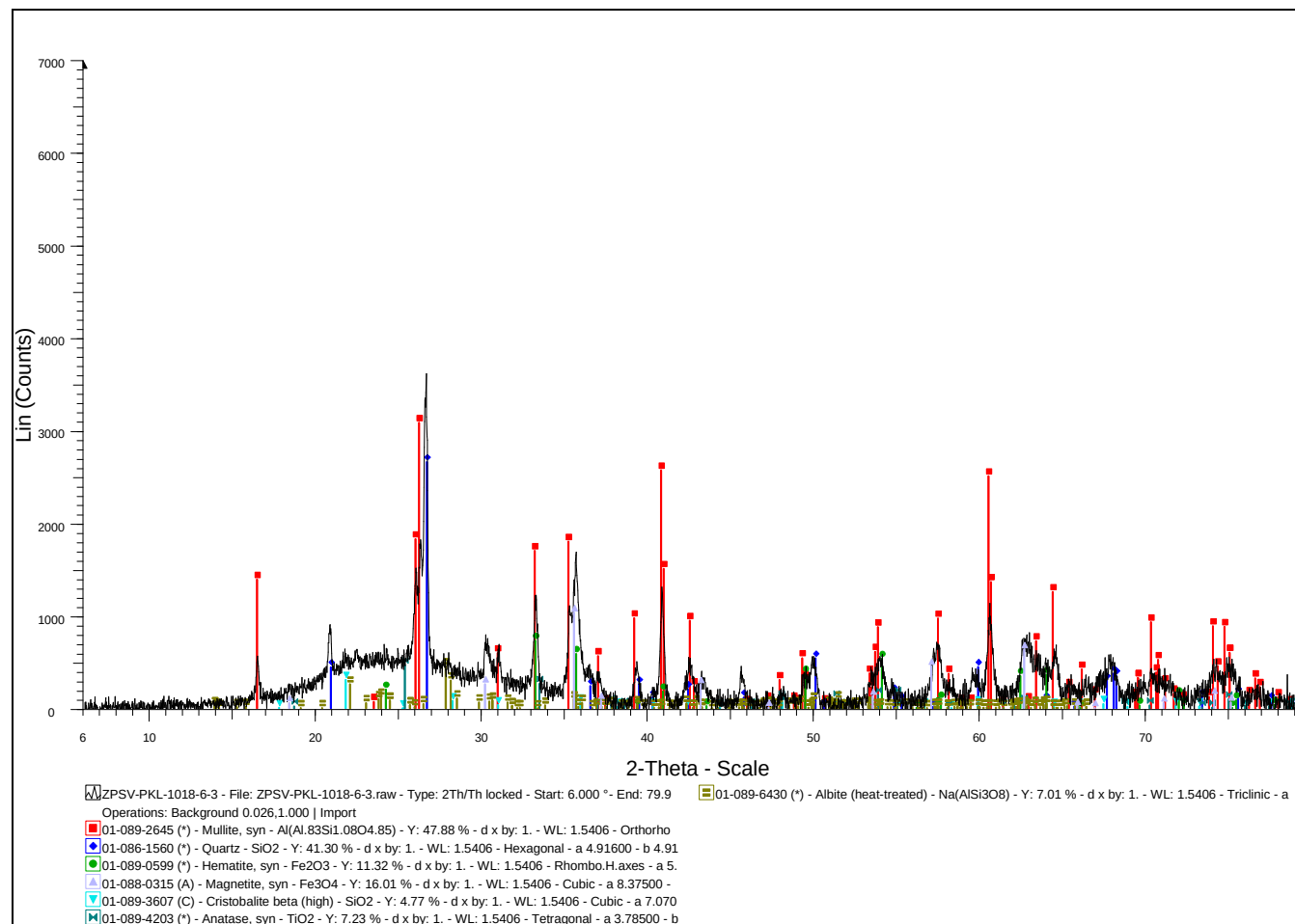
Tisová:

HLAVNÍ OXIDY										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	33,90	22,40	22,80	0,66	0,67	0,85	5,19	7,17	5,41	0,31
DOPLŇKOVÉ OXIDY										
	Cr ₂ O ₃	MnO	BaO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	Sm ₂ O ₃
%	0,03	0,07	0,15	0,01	0,04	0,02	0,01	0,09	0,09	0,01

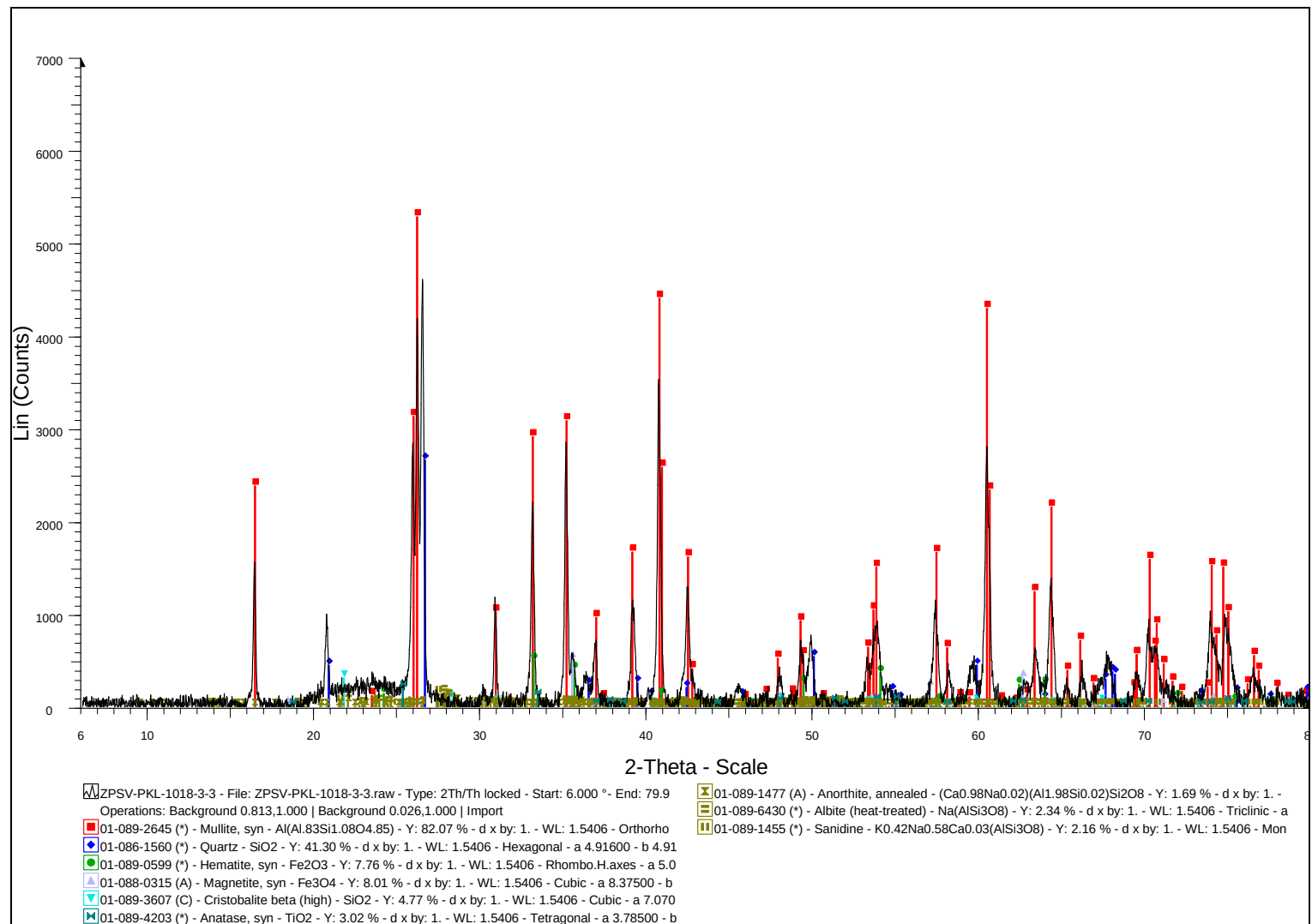
8.2 Retgenová difrakční analýza (XRD)

8.2.1 Vysokoteplotní popílky

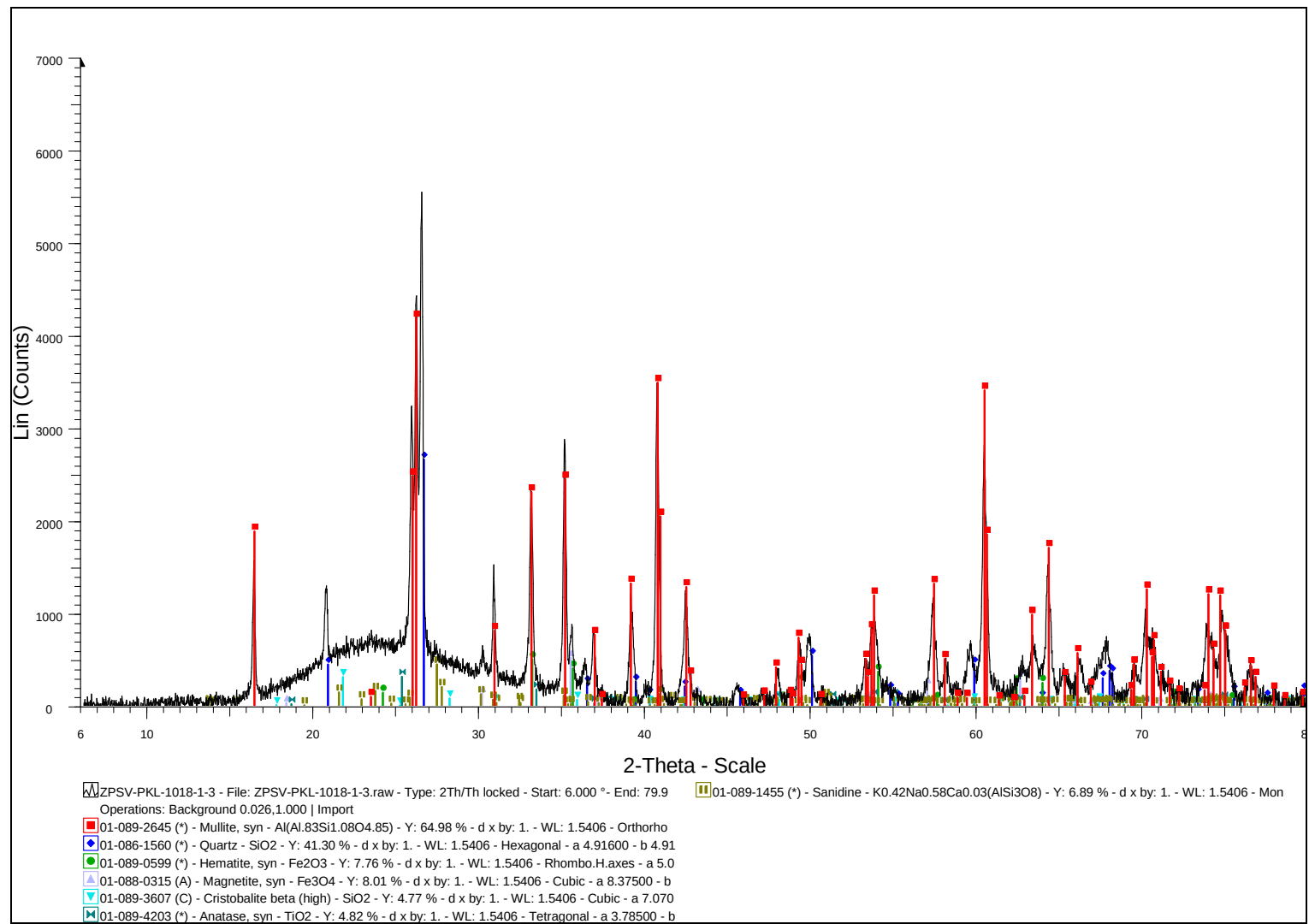
Klasický popílek Tušimice-frakce I



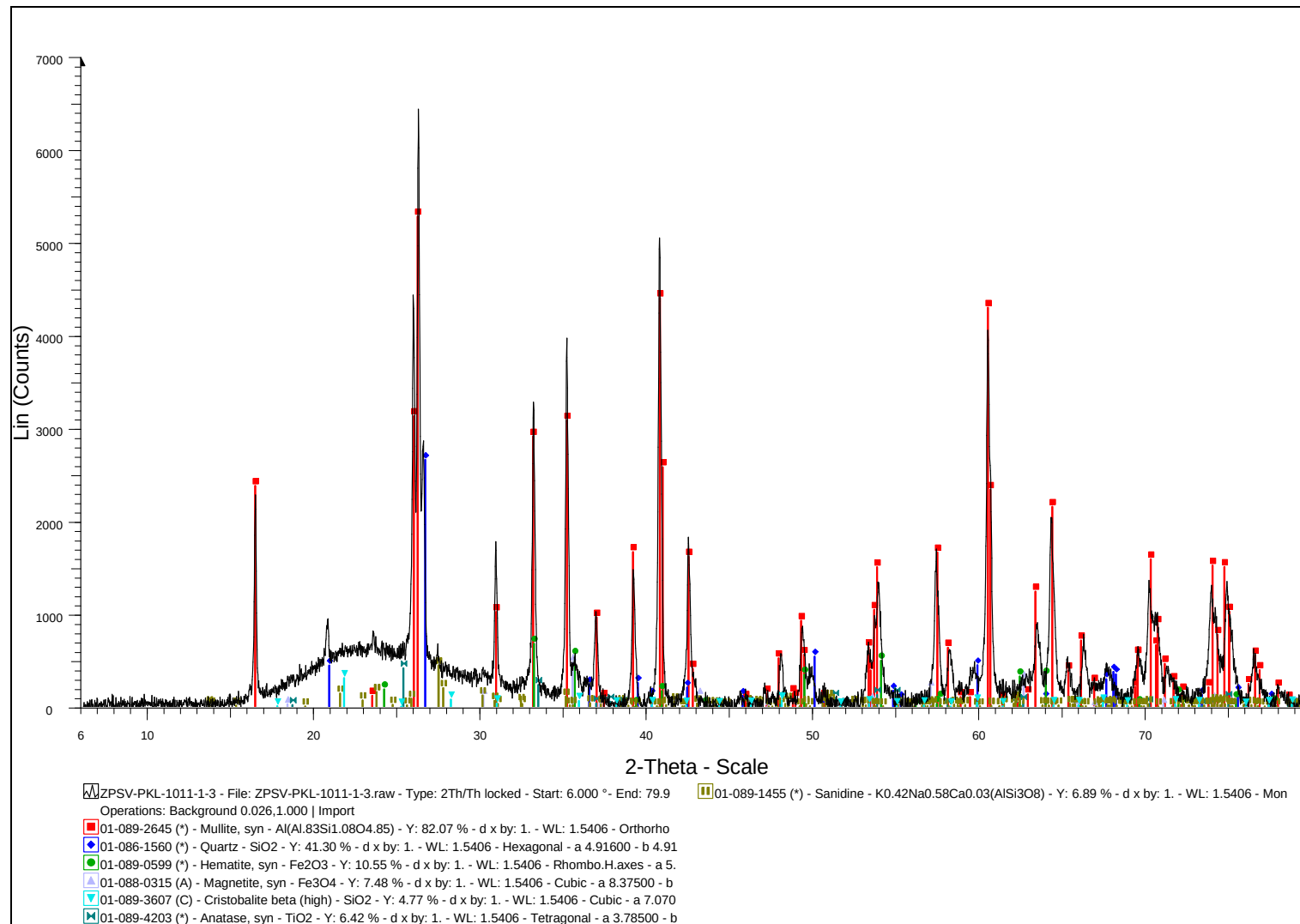
Klasický popílek Počerady-5.blok



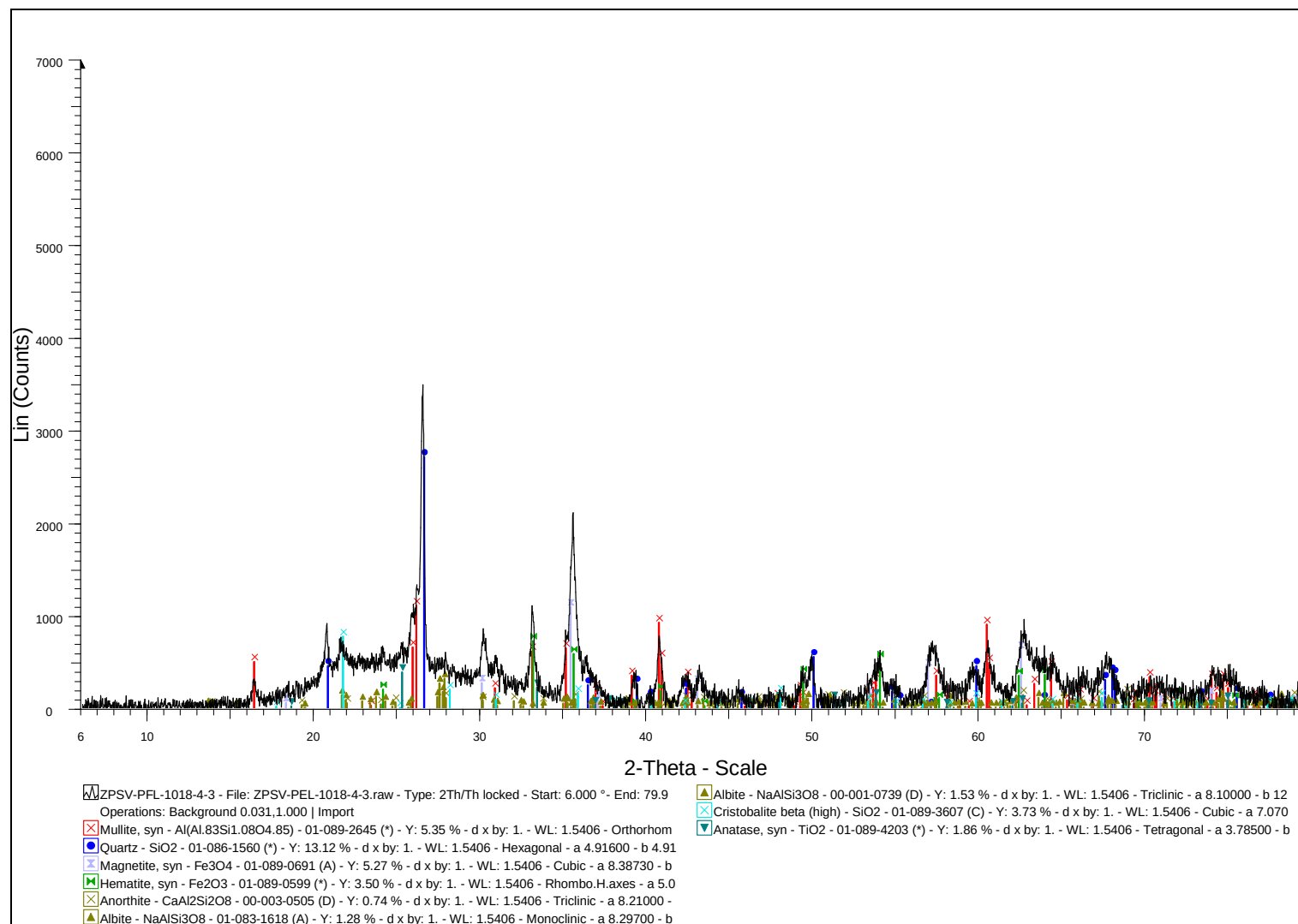
Klasický popílek Počerady-2.blok



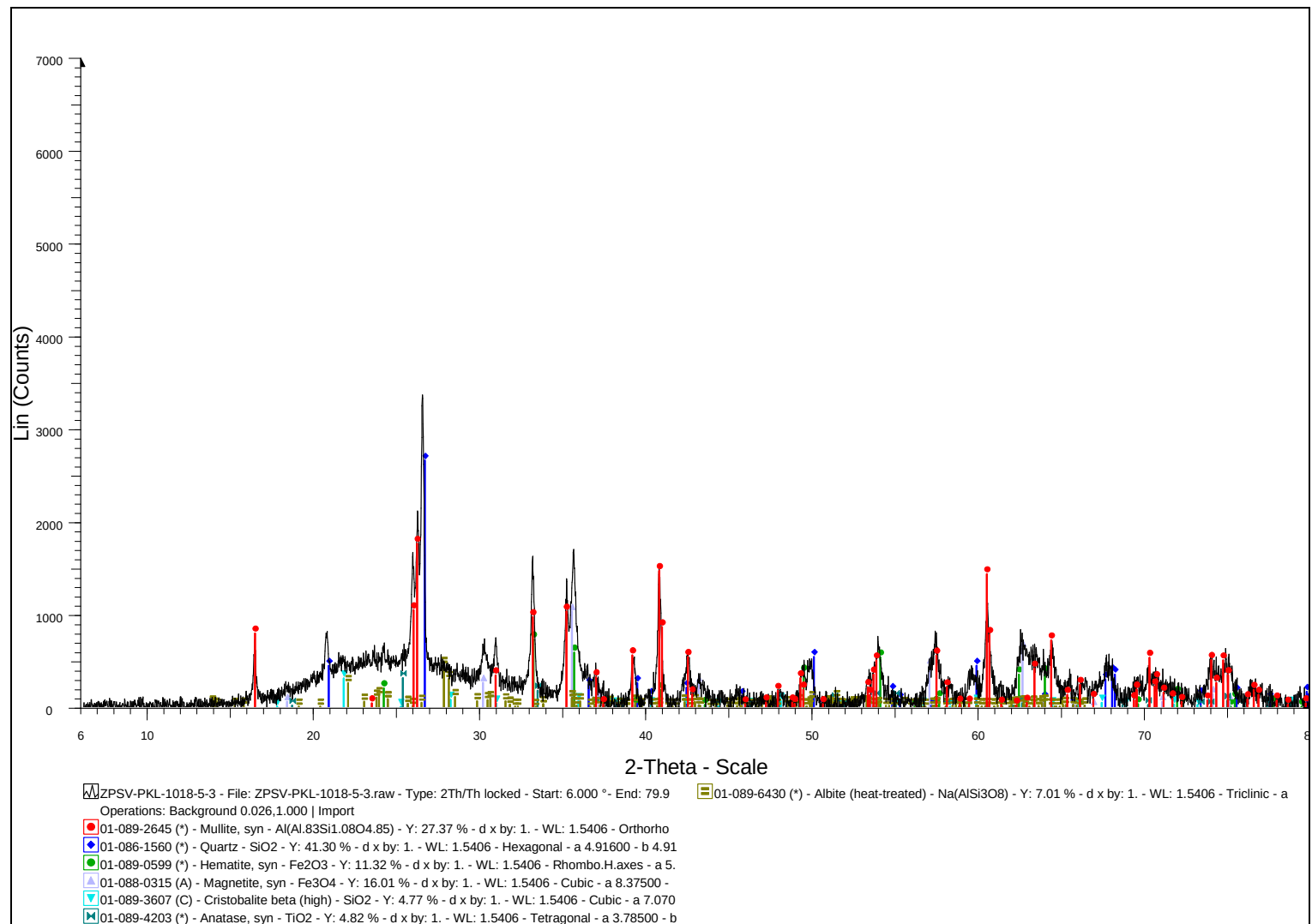
Klasický popílek Mělník



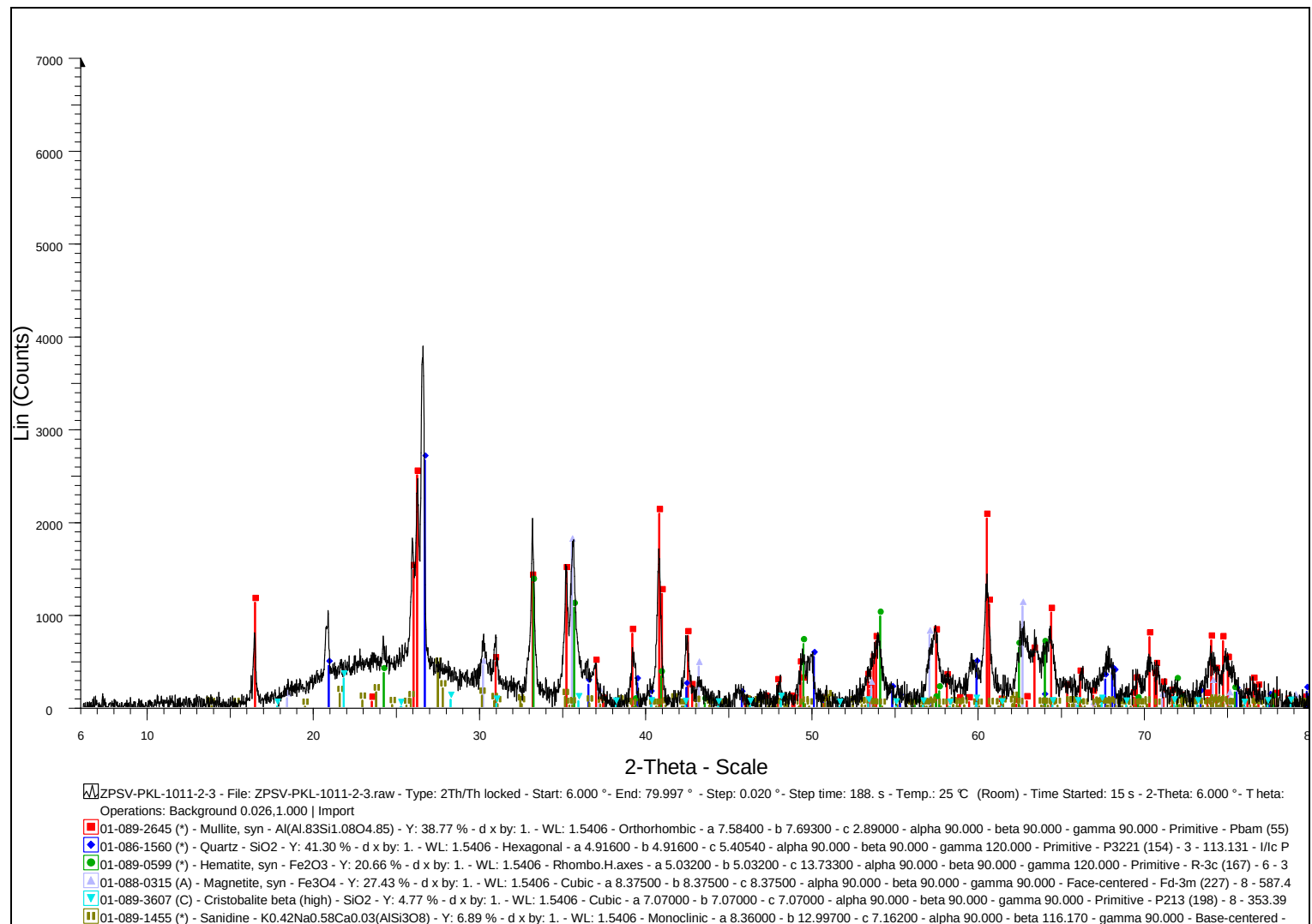
Klasický popílek Pruněrov-I



Klasický popílek Pruněrov-II

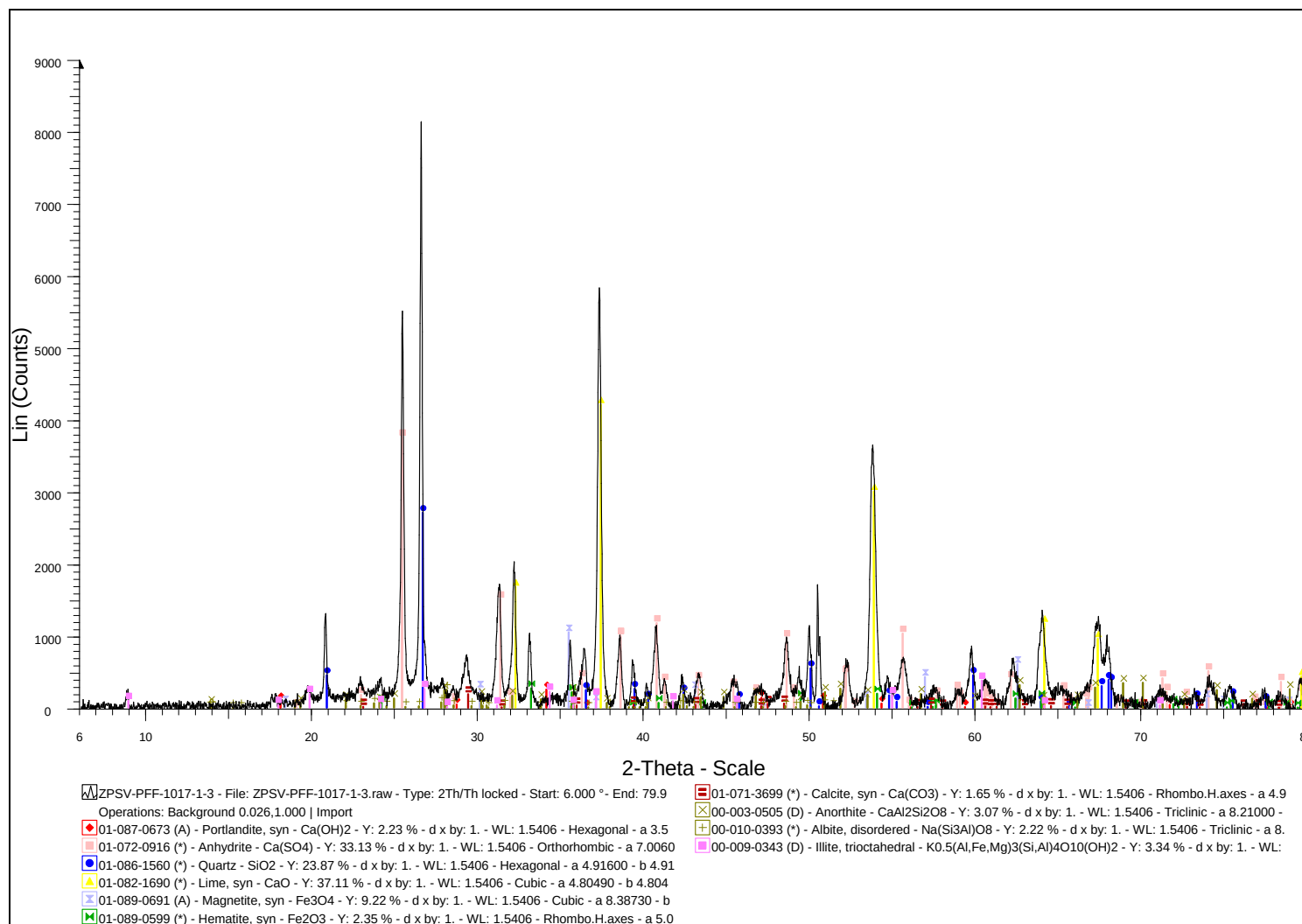


Klasický popílek Chvaletice

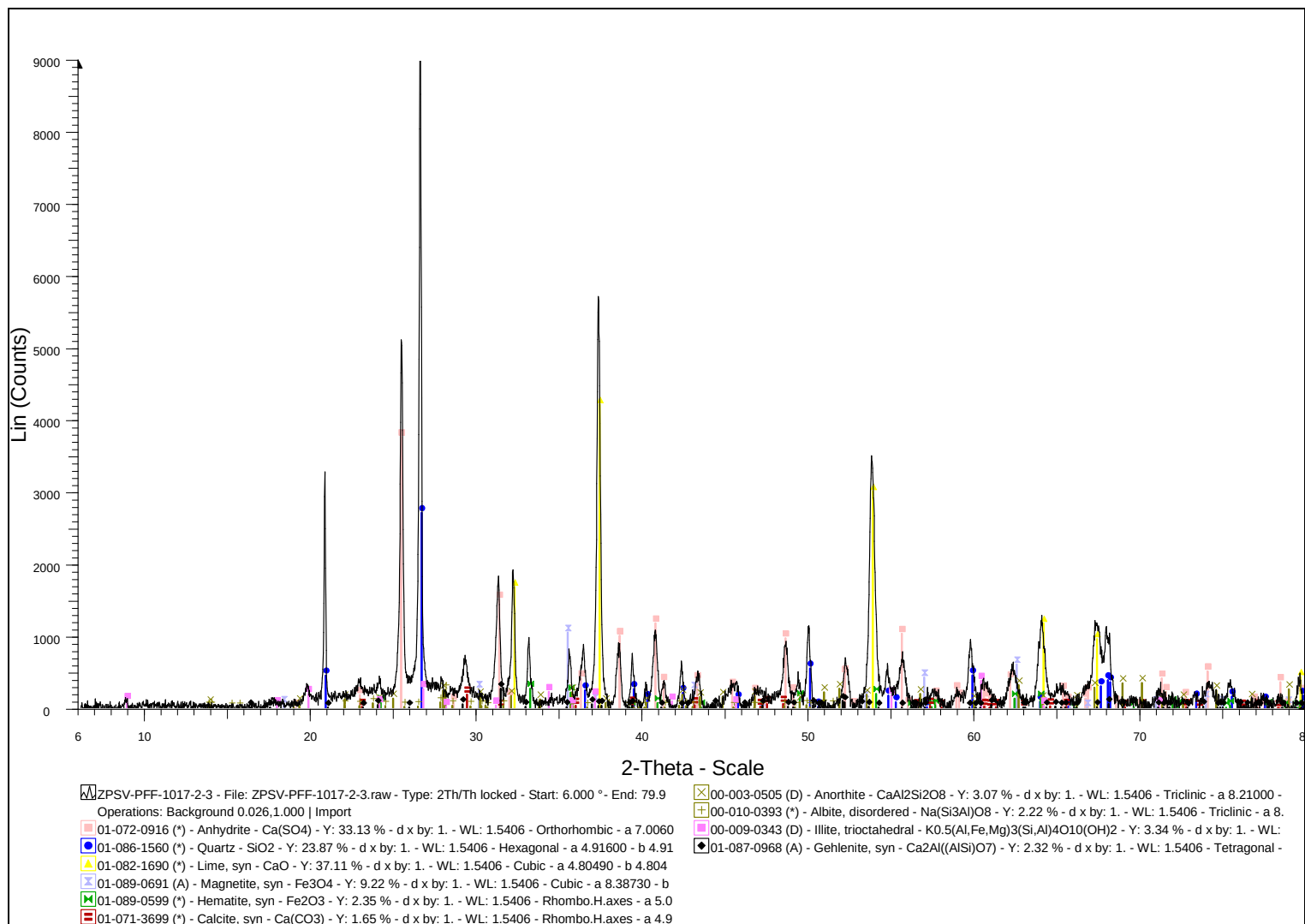


8.2.2 Fluidní popílky úletové

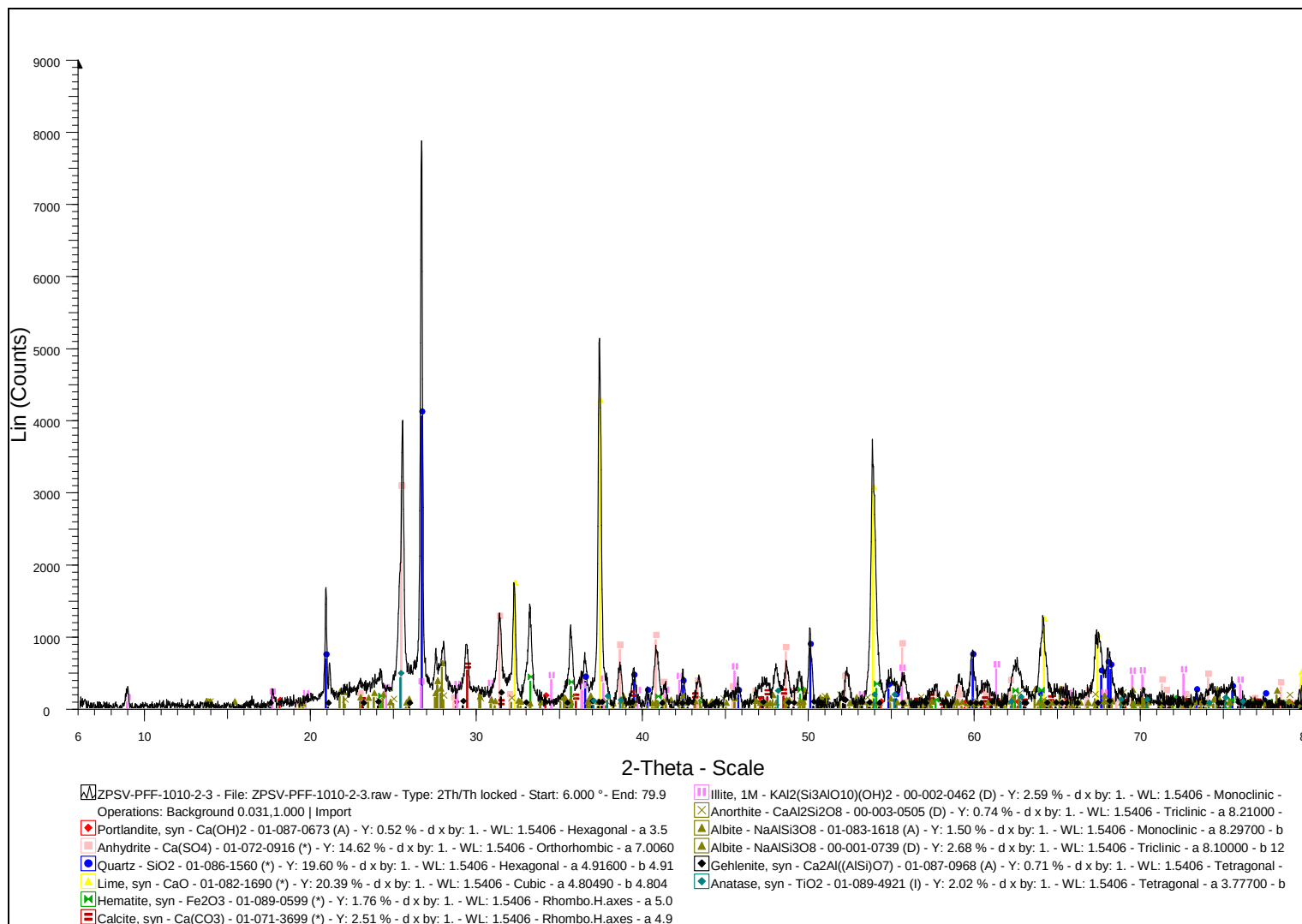
Fluidní popílek Poříčí- úlet K7



Fluidní popílek Poříčí- úlet K8

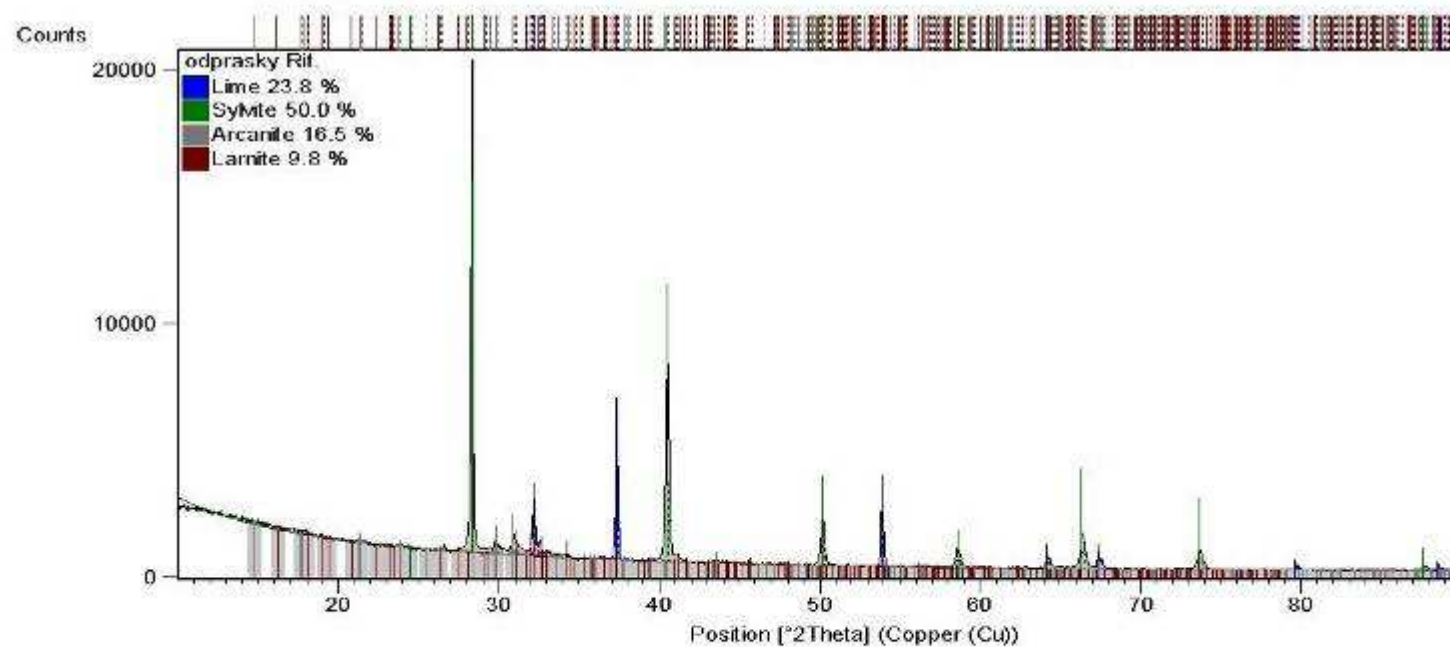


Fluidní popílek Tisová- úlet



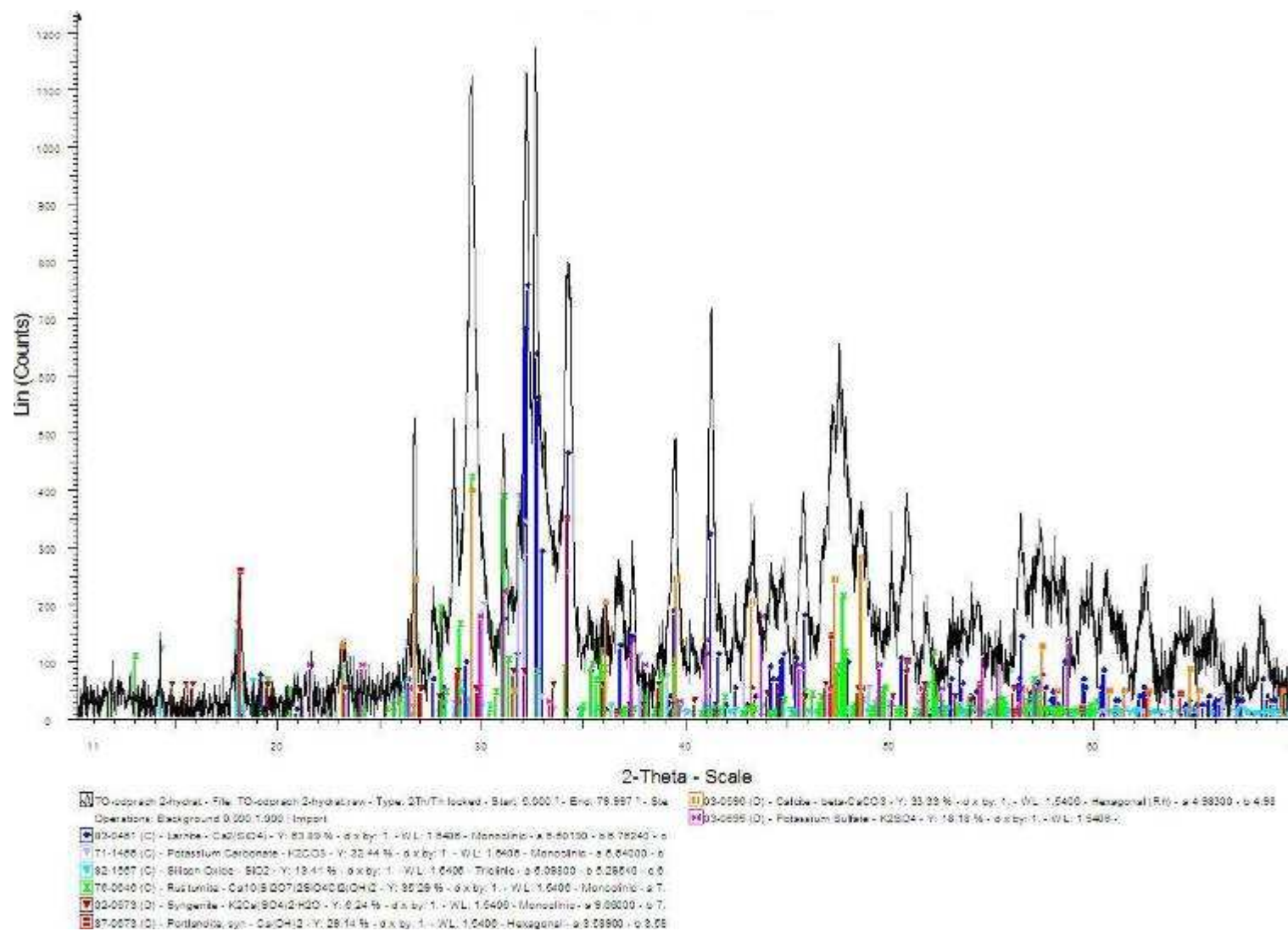
8.2.3 Cementářské odprašky

Cementářský odprach



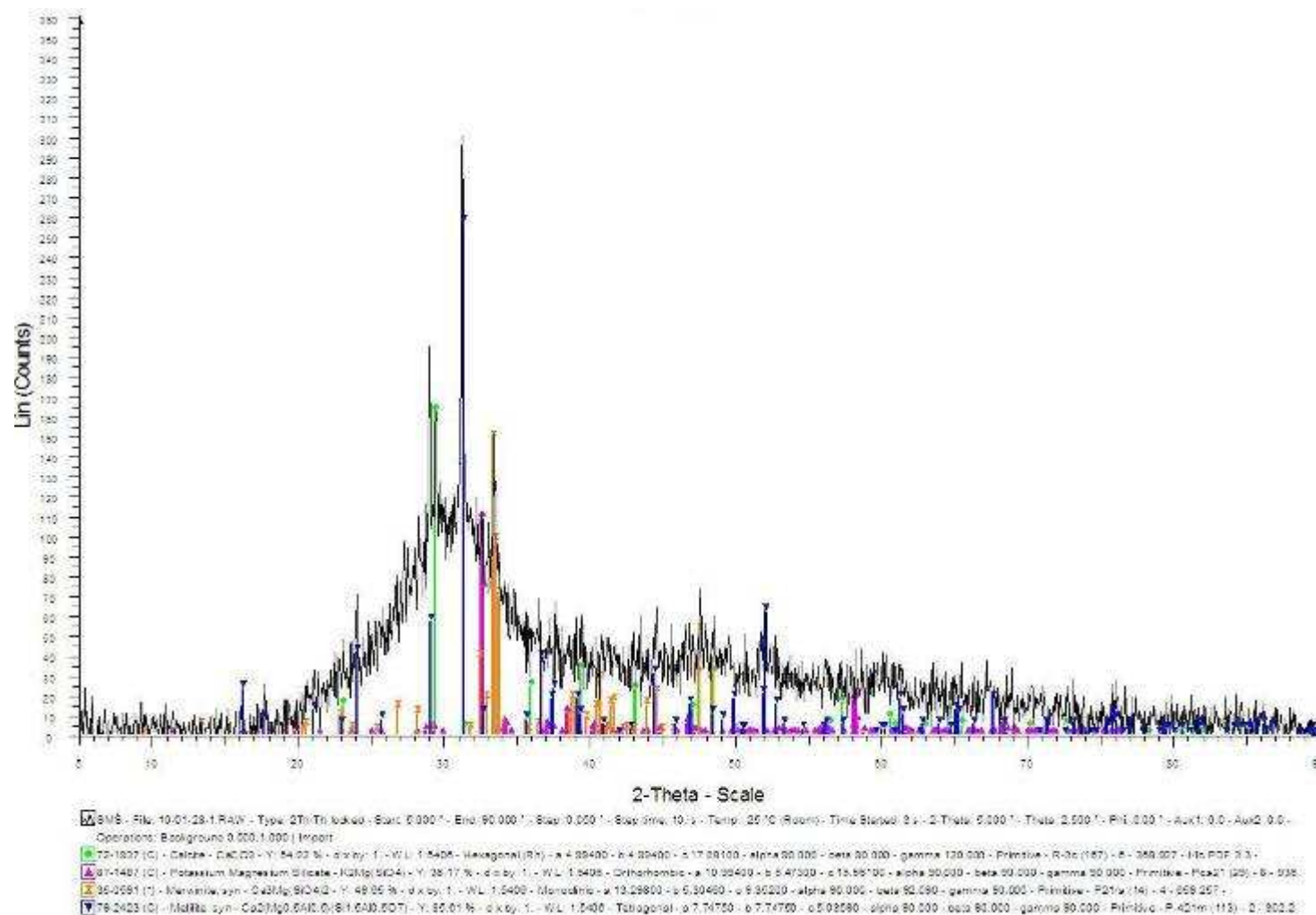
Peak List	
Ca4.00 O4.00; Lime; Lime; SQ: 21 [%]	
K4.00 CH.00; Sylite; Sylite; SQ: 42 [%]	
K8.00 S4.00 O16.00; Arcanite; Arcanite; SQ: 18 [%]	
Ca8.00 Si4.00 O16.00; Larnite; Larnite; SQ: 19 [%]	

Cementářský odpad - hydratovaný

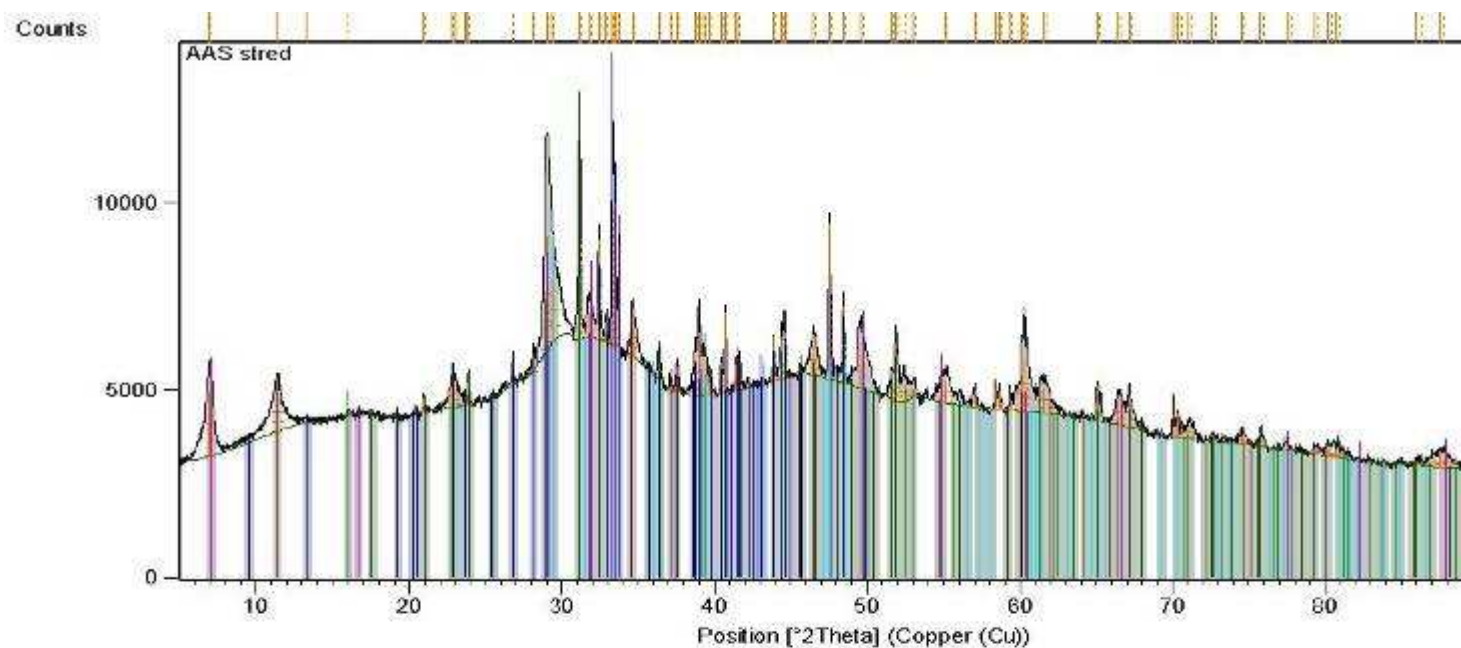


8.2.4 Vysokopecní struska

VP struska Ostrava



VP struska Ostrava – alkalicky aktivovaná



Peak List
$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn; SQ: 0 [%]
$\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})(\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{1.75})\text{O}_7$; Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-Gehlenite, syn; SQ: 0 [%]
CaCO_3 ; Calcium Carbonate; Calcite, syn; SQ: 0 [%]
$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{C}_3\text{O}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Magnesium Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate; Hydrotalcite, syn; SQ: 0 [%]
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Calcium Silicate Hydrate; SQ: 0 [%]