

UNIVERZITA PARDUBICE
DOPRAVNÍ FAKULTA JANA PERNERA

STUDIUM REAKČNÍCH PODMÍNEK PRO ALKALIZACI
ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2012

Ing. Luboš Minář

UNIVERSITY OF PARDUBICE
JAN PERNER TRANSPORT FACULTY

**RESEARCH OF REACTION CONDITIONS FOR ALKALIZATION
FLY ASH**

DOCTORAL DISSERTATION

2012

Ing. Luboš Minář

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12. 12. 2012

Ing. Luboš Minář

ANOTACE

Alkalizace neboli alkalická aktivace je proces, při kterém vznikají z vhodně zvolených hlinitokřemičitých látek nové pevné materiály. Jednou z možných surovin pro alkalizaci je elektrárenský popílek, který je bohatý na sloučeniny Al_2O_3 a SiO_2 . Přesto je reaktivita popílku značně problematická a zaleží na stavu hlinitokřemičitanů obsažených v popílku. Tato práce má přispět svým podílem k poznání chemizmu a procesu solidifikace tohoto materiálu studiem reakčních podmínek pro alkalizaci elektrárenských popílků. Obsahově je práce rozdělena, tak jak probíhal výzkum, do pěti hlavní částí. První část se věnuje historii a současnému stavu alkalicky aktivovaných materiálů. Přehledně popisuje jejich vývoj od alkalicky aktivovaných jíílů a kaolínů až po popílků. Zabývá se terminologií, principy reakcí probíhajících při alkalické aktivaci, popisuje možné suroviny a složení směsí a ošetřením vzorků.

Druhá část je věnována charakterizaci zvolených surovin a detailnímu popsání použitého popílku na základě vstupních analýz. Třetí část se zabývá popisem metod použitých pro hodnocení vzorků a přístrojovým vybavením, které bylo v průběhu práce použito. Popisuje složení směsí a postupy pro jejich ošetření. Závěr této části je věnován použitým zkouškám a jejich charakterizaci.

Ve čtvrté části jsou presentovány a diskutovány dosažené výsledky. V poslední části jsou shrnuty hlavní dosažené výsledky z dílčích částí výzkumu. Na základě těchto dosažených znalostí o alkalizaci popílku jsou navrženy možné oblasti pro jeho použití.

Klíčová slova: popílek, alkalicky aktivovaný materiál, odpadní materiál

ANNOTATION

Alkali activation is a process in which suitable aluminosilicates create new solid material by polycondensation. The Fly ash is one of them, because is rich in compounds of Al_2O_3 and SiO_2 . Nevertheless, the reactivity of fly ash is problematic and depends on the state of aluminosilicates contained in the ash. Research of reaction conditions for fly ash alkalization should contribute to the knowledge of chemism and process of material solidification. The work is divided into five main parts, consistently with the research process. The first part deals with the development and current state of the alkali-activated material. It deals with the terminology, principles of reactions taking place during alkaline activation, describes the possible ingredients of the mix and sample treatment. Conclusion of the first part focuses on the alkali-activated fly ash and review current procedures for the preparation of these materials.

The second part is devoted to the characterization of selected raw materials and a detailed description of the used ash on the basis of initial analysis. The third part describes the methods used for evaluation of samples and instrumentation that was used during the work. The text describes the composition of the mixture and the procedures for their treatment. The conclusion of this section is devoted to applied testing and characterization.

In the fourth part the results are presented and discussed. The final section summarizes the main achievements of the sub-part of the research. Based on the acquired knowledge of alkalization fly ash potential areas for its use are designed.

Key word: fly ash, alkali-activated material, waste material

Obsah

1. ÚVOD	8
1.1 ALKALICKY AKTIVOVANÉ MATERIÁLY Z POHLEDU HISTORIE	9
1.2 ALKALICKY AKTIVOVANÉ MATERIÁLY V SOUČASNOSTI	10
1.2.1 Terminologie.....	14
1.2.2 Principy tuhnutí - mechanismus polymerace	16
1.2.3 Suroviny pro alkalickou aktivaci	18
1.2.4 Složení alkalicky aktivovaných materiálů.....	19
1.2.5 Ošetření vzorků.....	22
1.3 ALKALICKÁ AKTIVACE POPÍLKŮ	23
1.3.1 Přehled prací zabývajících se alkalickou aktivací popílku - hlavní postupy	23
1.4 VLASTNOSTI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ A MOŽNÉ OBLASTI JEJICH VYUŽITÍ	25
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	28
3. SUROVINY ZVOLENÉ K PŘÍPRAVĚ ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH POPIS	30
3.1 ÚVOD.....	30
3.2 CHARAKTERISTIKA POUŽITÉHO POPÍLKU	31
3.2.1 Křivka zrnitosti	31
3.2.2 Další fyzikální vlastnosti použitého popílku	33
3.2.3 Chemické složení použitého popílku	34
3.2.4 Analýza XRD	35
3.2.5 Spektroskopie ²⁷ Al MAS NMR v pevné fázi.....	36
3.2.6 Původ SiO ₂ v popílku.....	39
3.3 HYDROXID SODNÝ	40
3.4 VODNÝ ROZTOK KŘEMIČITANU SODNÉHO – VODNÍ SKLO.....	40
4. METODIKA HODNOCENÍ VZORKŮ	41
4.1 POUŽITÉ METODY ANALÝZ A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	41
5. METODIKA PŘÍPRAVY VZORKŮ	44
5.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	44
5.2 STANOVENÍ LIMITNÍCH FAKTORŮ PRO PRŮBĚH ALKALIZACE POPÍLKU	44
5.2.1 Určení minimální a maximální koncentrace NaOH ve směsi	44
5.3 VLIV TEPELNÉHO OŠETŘENÍ A NÁSLEDNÉHO ULOŽENÍ VZORKŮ	46
5.3.1 Vliv doby tepelného ošetření.....	46
5.3.2 Vliv teploty tepelného ošetření volně uložených vzorků v sušárně s vnitřní cirkulací vzduchu	46
5.3.3 Vliv teploty a vlhkosti při stabilizaci vzorků.....	46
5.4 ZKOUŠKY VYBRANÝCH MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	47
5.4.1 Pevnost v tlaku prostém.....	47
5.4.2 Pevnost v tahu za ohybu	47
5.4.3 Statický modul pružnosti v tlaku	47
5.4.4 Zkoušky soudržnosti alkalicky aktivovaného popílku s ocelí	47
5.5 HODNOCENÍ VYBRANÝCH FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ	49
5.6 POMOCNÉ METODY HODNOCENÍ VZORKŮ	49
5.7 CHEMICKÁ ODOLNOST ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ.....	49
5.8 HODNOCENÍ TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ	50
6. VÝSLEDKY A DISKUZE	51
6.1 VLIV TEPELNÉHO OŠETŘENÍ A NÁSLEDNÉHO ULOŽENÍ VZORKŮ	51
6.1.1 Vliv doby tepelného ošetření.....	51

6.1.2	<i>Vliv teploty během tepelného ošetření</i>	51
6.1.3	<i>Vliv teploty a vlhkosti při stabilizaci vzorků</i>	52
6.1.4	<i>Závěr</i>	53
6.2	STANOVENÍ LIMITNÍCH FAKTORŮ PRO PRŮBĚH ALKALIZACE POPÍLKU	54
6.2.1	<i>Určení minimální a maximální koncentrace NaOH ve směsi s monodisperzním popílkem</i>	54
6.2.2	<i>Určení minimální a maximální koncentrace NaOH ve směsi s polydisperzním popílkem</i>	63
6.2.3	<i>Experimentální přidání popílku do vybrané směsi S9 z polydisperzního popílku v rozsahu 10 - 50 hm. %</i>	67
6.3	HODNOCENÍ VYBRANÝCH FYZIKÁLNÍCH A MECHANICKÝCH VLASTNOSTI	69
6.3.1	<i>Soudržnost</i>	69
6.3.2	<i>Tah za ohybu</i>	72
6.3.3	<i>Statický modul pružnosti v tlaku</i>	73
6.4	CHEMICKÁ ODOLNOST ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ	74
6.5	TEPELNÁ ODOLNOST	74
6.6	ANALÝZY PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	77
6.6.1	<i>Analýza výsledků IR spekter připravených vzorků</i>	77
6.6.2	<i>Sledování krystalových struktur připravených vzorků pomocí XRD</i>	78
6.6.3	<i>Zhodnocení struktury vzorků pomocí elektronové mikroskopie a rentgenové mikroanalýzy</i>	78
7.	ZÁVĚR	86
7.1	PŘEHLED HLAVNÍCH DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	86
7.2	VYUŽITÍ VÝSLEDKŮ DISERTAČNÍ PRÁCE PRO PRAXI	87
7.3	DALŠÍ SMĚŘOVÁNÍ VÝZKUMU	88
7.4	ZÁVĚR	89
	SEZNAM OBRÁZKŮ	90
	SEZNAM TABULEK	92
	SEZNAM PŘÍLOH	93
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	94

1. Úvod

Každá činnost člověka, zejména výrobní a průmyslová, je doprovázena produkcí odpadů. I když jsou v posledních letech podnikány technologické kroky v procesu výroby ke snížení či úplnému zamezení produkce odpadů při výrobní činnosti, stále jsou zde odvětví, která produkují velká množství odpadů, zejména energetický a hutní průmysl. V těchto oblastech jsou zpracovávána taková množství surovin, že snížení produkovaného odpadu, často i nebezpečného, je téměř nemožné. V současnosti stále více sílí trend maximálního využití těchto druhotných surovin a je vyvíjen legislativní tlak na jejich recyklaci nebo znovuvyužití. Do budoucna tak bude současný způsob jejich zpracování (převážně uložení na deponiích) značně obtížnější a ekonomicky náročnější. Proto je důležité, i když značně obtížné, nalezení vhodného způsobu recyklace těchto materiálů, jak po stránce vědecké, tak technologické a v neposlední řadě i ekonomické.

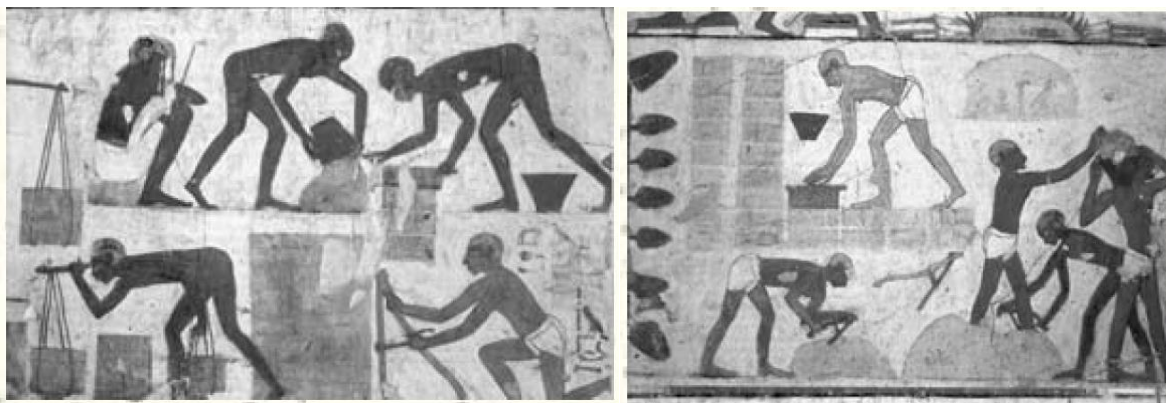
Jedním z velkých producentů odpadu je energetický průmysl, zejména pak elektrárny využívající jako zdroj energie uhlí. Produkce odpadu těchto elektráren se pohybuje v řádech desítek miliónů tun za rok a i přes velkou snahu o znovuvyužití těchto odpadních surovin jich většina končí na skládkách a dále se nijak nevyužívá. Tyto materiály jsou charakteristické bohatým zastoupením sloučenin Al_2O_3 a SiO_2 , které tvoří majoritní složku popílků. Přítomnost hlinitých a křemičitých iontů je nutnou podmínkou pro vznik geopolymerních materiálů, proto jejich vysoký podíl v popílku poukazuje na možnost alkalizovat tento materiál. Pojem alkalizace v sobě zahrnuje proces rozpouštění hlinitokřemičitanů v silně zásaditém prostředí a následnou tvorbu aluminosilikátových sítí z formací tetraedrů SiO_4 a AlO_4 . Samotná přítomnost hlinitokřemičitanů v popílku však nezaručuje jeho reaktivnost v alkalickém prostředí, mnohem důležitějším faktorem je stav, v jakém se přítomné hlinitokřemičitany nacházejí a dále zda bude docházet k jejich hydrolyze a zapojí se do reakce. Proto je důležitá dokonalá znalost použité suroviny a provedení vstupních analýz popílků, které identifikují jeho mineralogické složení a objasní množství reaktivních oxidů křemíku a hliníku.

Díky nadměrným objemům produkovaného materiálu vzniká velký nadbytek suroviny, která nenachází významné uplatnění. Proto bude záměrem práce pokusit se alkalizovat úletový popílek pomocí metody uvedené v následujících kapitolách a nalézt případné nové využití pro tento druh odpadního materiálu. Cílem by tak mělo být pochopení principu alkalizace popílků na základě zhodnocení vstupních analýz a vytvoření solidifikátu, v kterém bude zdrojem hlinitokřemičitanů pouze použitý popílek.

1.1 Alkalicky aktivované materiály z pohledu historie

Výzkum v oblasti alkalické aktivace materiálu s sebou přinesl kromě řady nových poznatků, aplikací a výrobků i pohled do minulosti a s ní i revizi současných znalostí o využití stavebních materiálů v historii a dále vědomostí starých národů o jejich přípravě. V neposlední řadě pak lze pomocí poznatků o alkalicky aktivovaných materiálech více či méně uspokojivě vysvětlit i některé velké problémy (např. bloky egyptských pyramid, stavby v Mezopotámii, jež si vyžádaly velké množství pálených cihel, na jejichž výpal byl nedostatek dřevin [1 - 3]). Je až zarážející, že tyto stavby překonaly i několik tisíciletí v porovnání se současnými stavbami z nejmodernějších materiálů, které je nutné často opravovat.

Danou výjimečnou trvanlivost použitým materiálům, jak ukazují nejnovější výzkumy, nepropůjčuje přírodní kámen, ale kámen umělý, vzniklý alkalickou aktivací [1, 4 - 9]. Četné práce prokazují, že pravděpodobně tuto syntézu znaly již prastaré národy a využívaly ji při stavbách důležitých objektů. Důkazem této znalosti mohou být dochované sumerské cihly při stavbě zikkuratů, jejichž stáří se odhaduje na 7 000 let [2, 10]. K nejzajímavějším výsledkům dospěly práce Davidovitse [1, 7], zakladatele geopolymerního institutu ve Francii, kde byl zahájen výzkum alkalicky aktivovaných materiálů na bázi kaolínu a metakaolínu (to je teplotně upraveného kaolínu při teplotách v rozmezí 700 – 850 °C). Davidovits poukázal na možnost, že při stavbě egyptských pyramid pravděpodobně nebyl použit přírodní kámen, ale kámen umělý, vzniklý alkalickou aktivací kaolínů, který byl obsažen v měkkém vápenci, jenž se pro přípravu používal [1]. Veškeré suroviny byly ve značném množství k dispozici na území tehdejšího Egypta v blízkosti stavby. Tento proces lze rozeznat i na dochovaných malbách (Obr. 1) a záznamech egyptských stél, např. Irtysenova která je uložena v Louvru.



Obr. 1 Dochovaný nástěnný reliéf popisující stavbu pyramid [1]

Ze starého Říma se rovněž dochovaly Vitruviovy spisy, známé jako „Deset knih o architektuře“ (Dieci libri di Architettura) [11], ve kterých autor popisuje výrobu umělých malt a betonů. Staří Římané používali vulkanický materiál harena fossitia a carbunculus. Materiál harena fossitia byl těžen ze svahu Vesuvu a poté mohl být hned použit na stavbě. Také

carbunculus byl materiál vulkanického původu, jenž obsahoval zvětralý tuf a zeolity, na rozdíl od předchozího materiálu musel být před použitím tepelně zpracován při teplotě 800 - 1000°C. Starověcí Římané používali, kromě tradičního puzzolánu (sopečný popel, tzv. tufy, v jižní Itálii označované jako puzzolano, resp. Pozzuoli podle města nedaleko Vesuvu[12]), zcela nové stavební materiály podobné současným cementům.

1.2 Alkalicky aktivované materiály v současnosti

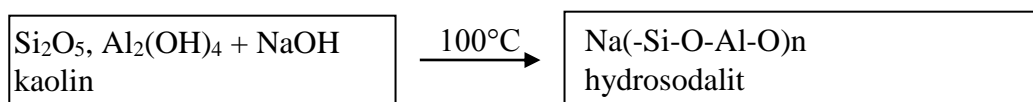
K výraznějšímu rozvoji alternativních materiálů ve stavebním průmyslu přispívá v současné době počátkem XXI. století především širší ekologické povědomí. Tedy snaha zmírnit těžbu vzácných přírodních zdrojů a nalézt uplatnění pro stále větší množství odpadních surovin. Dalším faktorem je i snížení negativního ekologického dopadu při výrobě portlandských pojiv. Hlavní rozvoj alkalicky aktivovaných materiálů (AAM) spadá hlavně do několika posledních desítek let, přesto první práce v této oblasti se dají vysledovat již na počátku minulého století. [13 - 18]. Přehled jednotlivých významných prací je shrnut v následující tabulce Tab. 1. Z uvedené tabulky je zřejmé, že již od samého počátku se jednalo o širší paletu materiálů vhodných k alkalické aktivaci (AA) a vznikající terminologie závisela na autorovi. Poznamenejme, že dodnes terminologie v dané oblasti není zcela sjednocena. S tím souvisí i absence norem, které by stanovovaly podmínky využívání a základní metodologické postupy pro práci s těmito materiály a usnadnily jejich rozšíření [19]. Tato absence chybějících postupů a předpisů možná vede i k různým výsledkům vědeckých skupin pracujících v této problematice. Často se využívají normy pro betony a to i přesto, že byla prokázána amorfní povaha těchto nových materiálů. Poznamenejme, že struktura cementových betonů má polykrystalický charakter a je tedy minimálně rozporuplné použití těchto norem v případě alkalicky aktivovaných materiálů. Je ale možné, jak uvádějí autoři zmiňovaného článku [19], některé současné normy nebo jejich části převzít, hlavně pro určení mechanicko-fyzikálních vlastností (objemové hmotnosti, hustota, nasákavost, pevnosti v tlaku, v tahu za ohybu, modul pružnosti, měrný tepelný koeficient, měrná tepelná kapacita atd.) Další normy je potom nutné zcela nově vypracovat. Jedná se především o normy na teplotní odolnost, mrazuvzdornost a další normy dle specifického použití těchto materiálů.

Prvním badatelem byl N. Olsen, jenž si nechal svůj poznatek patentovat v roce 1934. Daný patent potom na mnoho desetiletí upadl v zapomnění. Patent Nielse Olsena - „Postup pro vytvrzování jílu při nízkých teplotách“ [13] z roku 1934 popisuje nízkoteplotní vytvrzování jílu při teplotách 150 – 500°C. Jedná se o první alkalickou aktivaci jílu a její využití k tvorbě cihel, dlaždic a dalších materiálů, při které se mohou též používat různá plnidla jako písek, křemelina atd. Tento vynález byl znovuobjeven v roce 1964 Bergem [17].

Tab. 1 Počáteční výzkumné práce v oblasti AA hlinitokřemičitanů [6]

	Molekulární síta ze zeolitů	Alkalická-aktivace (struska)	Hydrosodalit (kaolin)	Geopolymer	Popílký
1930			1934: Olsen (Nizozemsko)		
1940	1945: Barrer (UK)	1940: Purdon (Belgie)	1945: US Burelu of Standart (USA) 1949: Borchert, Keidel (Německo)		
1950	1953: Barrer, White (UK) 1956: Milton (USA)	1953: Trief Cement (USA) 1957: Glukhovsky (Ukrajina/SSSR)			
1960			1963: Howell (USA) 1964: Berg & al. (SSSR) 1969: Besson & al (Francie)		
1970			1972: Davidovits (Francie)	1976: Davidovits (IUPAC terminology) 1979: Davidovits (Francie) Geopolymer	
1980					1983: Höller Zeolites from FA (Německo)
1990					1997: Silvestrin US Patent Fly ash cementitious material (USA)

Borchert v USA a Keidel v Německu [16] se zabývali nízkoteplotní reakcí kaolinu za vzniku hydrosodalitu (nerost náležící do skupiny floidů nebo zeolitů) v koncentrovaném roztoku NaOH obr. Obr. 2.



Obr. 2 Schéma přípravy hydrosodalitu z kaolinu [20]

Purdon [14] se ve svých pracích zaměřil jako první na vysokopecní strusku (VPS) aktivovanou roztokem NaOH. Podle autora se proces aktivace skládá z dvou hlavních kroků:

- Během první fáze dochází k uvolňování křemičitanu hlinitého a hydroxidu vápenatého.
- Poté následuje tvorba hlinitých a křemičitých hydrátů.

Práce Fereta [15] z roku 1939 je podobná, ale spíše než alkalické aktivaci VPS se věnuje využití vysokopecní strusky jako přísady do portlandského cementu.

Glukhovskij [21] byl první, kdo se začal zabývat alkalickou aktivací různých hlinitokřemičitanů systematicky. V této oblasti provedl rozsáhlý výzkum a položil základy tomuto vědnímu oboru. Svým výzkumem otevřel cestu pro vývoj zcela nových materiálů, do značné míry využívajících i odpadní suroviny. Počáteční inspirace zabývat se danými materiály vzešla ze zkoumání malt používaných ve starověkých románských a egyptských stavbách. Další výzkumníci, kteří se též zabývali otázkou „věčnosti“ starověkých staveb, byli Malinowski [4], Contenson [5], Perinet [6], Davidovits [7], Langton [8], Roy [22] a Cambell [9]. Uvedení autoři se shodují na tom, že používané malty obsahují protozeolitické sloučeniny, které propůjčují tomuto materiálu odolnost vůči prostředí a trvanlivost. Malinowski [4] si povšimnul, že trvanlivost mnohých správkových malt, používaných při opravách historických staveb, dosahuje asi 10 let. Většinou po deseti letech od zrekonstruování dochází k její degradaci a porušení. Při rozborech starověkých malt a konstrukcí byly ve struktuře odebraných vzorků formace zeolitů, což je výsledek alkalické aktivace jílových a kaolinitických látek. Formace zeolitů, až 40%, byly dokonce nalezeny i v maltách v jednom z nejstarších měst, Jerichu [5 - 7, 23 - 25].

Glukhovskij nazval materiály, které byly výsledkem jeho výzkumu, grontosilikáty, což lze přeložit jako zemní silikáty, moderněji jako geosilikáty. Ve světě je tento název překládán termínem „Soil-cement“. Tyto grontosilikáty byly připraveny z hlinitokřemičitých zemin pocházejících z Ukrajiny a dále z průmyslového odpadu bohatého na alkálie. Ve své práci Glukhovskij využíval nejen přírodní materiály, ale ve značné míře používal v procesu alkalické aktivace i odpadní produkty, zejména vysokopecní strusku, ale také popílek a ostatní průmyslové odpady. Jeho práce v této oblasti má značný význam a Glukhovskij je prvním autorem, který objevil a popsal hydratační produkty jako hydráty vápenatých silikátů a hydráty vápenatých a sodných hlinitokřemičitanů při AA vysokopecní strusky. V případě alkalické aktivace kaolínu tyto produkty identifikoval jako hydráty hlinitokřemičitanů (zeolitů) [26]. V práci „Slag–Alkali Concretes Produced from Fine-Grained Aggregate“ [27] popisuje rozdělení aktivátorů do 6 skupin. M ve vzorcích představuje alkalický ion.

1. Alkálie, MOH
2. Soli slabých kyselin, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
3. Silikáty, $M_2O \cdot nSiO_3$

4. Hlinitany, $M_2O \cdot nAl_2O_3$
5. Hlinitokřemičitany, $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
6. Soli silných kyselin, M_2SO_4

Při alkalické aktivaci využívá jako pojivo vodní sklo a suroviny, které mají jednak vazebný charakter a jednak plní funkci plniva. V tabulce 2 a 3 je uvedeno i chemické složení používaných zemin.

Tab. 2 Chemické složení zemin používaných V. D. Glukhovskym [28]

Název zeminy	Nečistoty	Oxidy						
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃
Říční písek	0,28	97,19	0,23	1,12	-	0,60	-	-
Těžený písek	0,17	95,19	0,47	1,71	-	0,94	0,69	0,66
Jílové písky	0,38	95,82	0,75	1,55	-	1,05	-	-
Písčitohlinitá p.	2,36	82,77	5,22	5,67	0,21	2,05	0,79	-
Spraše	4,93	79,11	3,32	5,36	0,17	4,90	0,82	0,81
Hnědý jíl	7,42	72,55	6,25	10,29	0,21	1,90	0,86	-
Černozem	15,87	73,03	2,65	2,16	0,19	3,95	0,64	0,35

Tab. 3 Chemické složení průmyslových odpadů používaných V. D. Glukhovskym [28]

Název zeminy	nečistoty	Oxidy						
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃
Popílek	28,58	38,56	7,16	16,92	0,52	5,68	1,25	0,53
Granulovaná struska	0,41	47,01	0,94	6,66	0,10	38,64	2,46	3,42
Škvára	37,36	37,25	7,28	11,69	0,48	2,80	0,56	2,64

Jako alkalický aktivátor Glukhovsky využíval vodní sklo s různým silikátovým modulem M_s [$M_s = SiO_2/M_2O$], různým chemickým složením a různou hustotou. Parametry jsou přizpůsobeny povaze výchozích materiálů. M ve vzorci představuje prvek ze skupiny alkalických kovů.

Pro písky s malým obsahem jílových příměsí (<5 %) Glukhovsky používal vodní sklo s vysokým nebo nízkým silikátovým modulem a hustotou 1400 - 1600 kg/m³. Pro písky s vysokým obsahem jílu či pro ostatní zeminy (spraše, jílové písky, jíly, hlíny) používal vodní sklo s $M_s = 2 - 2,5$ o hustotě 1400 - 1500 kg/m³. Výsledné mechanicko-fyzikální vlastnosti (pevnost, odolnost, nasákavost) ovlivňoval přidáním přírodních či umělých materiálů. Vzorky byly pak uloženy do pece po dobu 1 - 4 hodin [19], tento proces lze nazvat jako tepelné ošetření vzorků.

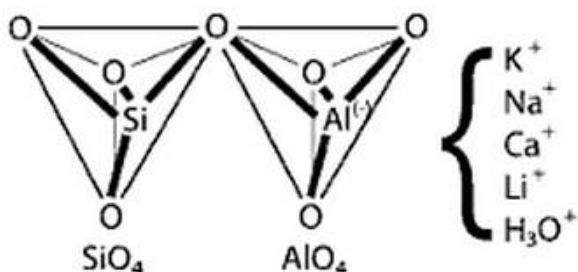
Velký rozvoj v oblasti alkalicky-aktivovaných materiálů (AAM) nastartoval v 70. letech Davidovits z CORDI Laboratory v Saint Quentin. Davidovits vycházel z prací Olsena, Borcherta, a Howela. Dále i z prací Berga a jeho kolektivu, u něhož se v podstatě jednalo o znovuoobjevení zapomenutého patentu Olsena. Výzkumné práce realizované Davidovitsem se týkaly AA kaolínu případně metakaolínu v roztoku hydroxidu sodného při nízkých teplotách (100 – 500°C).

Práce a výzkum Davidovitse vedly k rychlému rozvoji těchto materiálů, četným aplikacím a řadě patentů např. [29 - 31] a též k názvu geopolymery, kterým autor pojmenoval tyto nové materiály [32]. Davidovits na základě studií starověkých egyptských textů zjistil, že jeho postupy výroby pojiva na základě metakaolínu nebo kaolínu se shodují s postupy výroby malt a cementů ve starověkém Egyptě nebo Římě. Tato podobnost ho vedla k vytvoření nové teorie o možném původu pyramid [1]. Četné studie tuto teorii podporují a analýzy provedené na blocích pyramid odhalují, že krom většinového zastoupení vápence - CaCO_3 jsou v kamenných blocích obsaženy i aluminosilikátové složky podobné zeolitům, jež jsou charakteristické pro geopolymerní reakci.

1.2.1 Terminologie

Z chemického hlediska Davidovits pro tento alkalicky aktivovaný materiál použil termín polysialát, což je zkratka pro vícečetné spojení oxidů křemíku a hliníku. Tato sialátová síť je tvořena tetraedry aniontů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$, které jsou propojeny přes sdílený kyslík. Záporný náboj tetraedricky uspořádaného hlinitého iontu pak vytváří potřebu kompenzace iontem alkalického kovu.

Tetraedry $[\text{SiO}_4]$ jsou díky sdíleným kyslíkům valenčně vysyceny a není potřeba vyrovnávat celkový náboj. Naproti tomu v tetraedru hliníku zapojenému do sítě -Si-O-Si-O- schází jeden valenční elektron, který je nutné dodat ve formě pozitivně nabitého iontu, aby molekula byla v rovnováze [18] viz obr 3.



Obr. 3 Tetraedrická konfigurace sialátu Si-O-Al-O [18]

Empirický vzorec pro tyto materiály byl předložen v [18]



kde

z ... 1, 2, 3 nebo vyšší

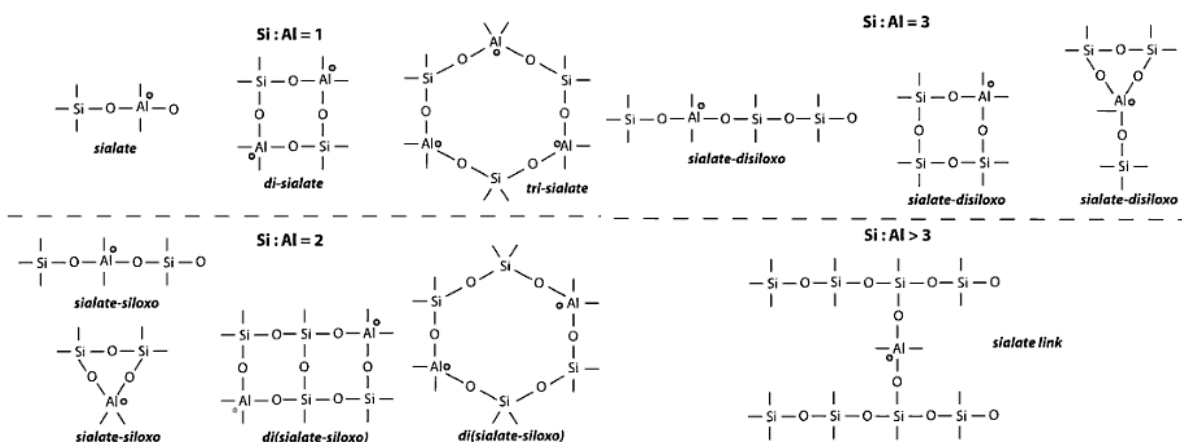
M... monovalenční kationt (Na, K...)

n... stupeň polykondenzace

Davidovits [6] také předkládá rozdělení geopolymérů podle poměru prvků Si/Al. Podle tohoto poměru lze pak geopolymery rozdělit do čtyř tříd, přičemž základní jednotku vždy tvoří nejkratší opakující se skupina tetraedrů $[\text{SiO}_4]$ a $[\text{AlO}_4]$.

1. Si:Al = 1 poly(sialát) PS
2. Si:Al = 2 poly(sialát-siloxo) PSS
3. Si:Al = 3 poly(sialát-disiloxo) PSDS
4. Si:Al > 3 poly(sialát-multisiloxo)

Toto základní uspořádání lze dále dělit podle plošné a prostorové orientace základních konstrukčních jednotek viz Obr. 4. převzato z [18].



Obr. 4 Terminologie geopolymérů, atom hliníku je zvýrazněn tečkou [18]

Schopnost křemíku tvořit sítě plyne z jeho schopnosti tvořit 4 vazby. V periodické tabulce prvků zaujímá místo ve 14. skupině, tedy jeho valenční orbital obsahuje 4 elektrony e^- , které může sdílet. Oproti tomu kyslík ze 16. skupiny obsahuje 6 valenčních elektronů, a aby byl valenčně nasycen, potřebuje získat ještě dva elektrony, aby se dostal do rovnováhy. V tetraedru $[\text{SiO}_4]$ křemík sdílí s každým kyslíkem jeden valenční elektron. Kyslík je ovšem i přesto valenčně nenasyčen, může proto přijmout ještě jeden elektron. Ten může být dodán atomem alkalického kovu, případně může nastat vyrovnání valencí sdílením kyslíku dvěma atomy křemíku. V druhém případě to vede k tvorbě plošných a prostorových řetězců – polymerů [33]. Za povšimnutí stojí zajímavost, že 14. skupina obsahuje i prvek uhlík, jenž je tím pádem také čtyřvazný a je základem makromolekul a polymerů v organické chemii.

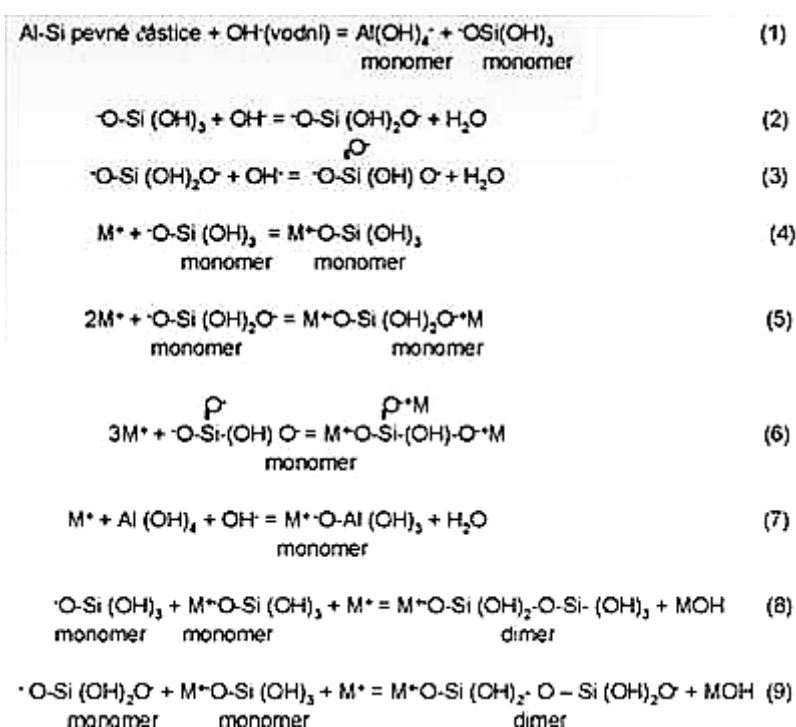
Terminologie v oblasti alkalicky aktivovaných materiálů je dána J. Davidovitem a vychází z uspořádání hlavních stavebních jednotek - sialátů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$ a jejich zapojení do základní opakující se jednotky. Poměr Si/Al v této opakující se jednotce geopolymery člení do 4 skupin, které jsou popsány v obrázku 4.

1.2.2 Principy tuhnutí - mechanismus polymerace

Velký význam na tuhnutí a tvrdnutí má použitý materiál a alkalický aktivátor. Většina autorů se shoduje na mechanismu skládajícího se ze dvou až třech hlavních pochodů s různými obměnami dle konkrétního autora. Hlavní kroky mechanismu reakce, které předložil Glukhovskij [17], lze popsat takto:

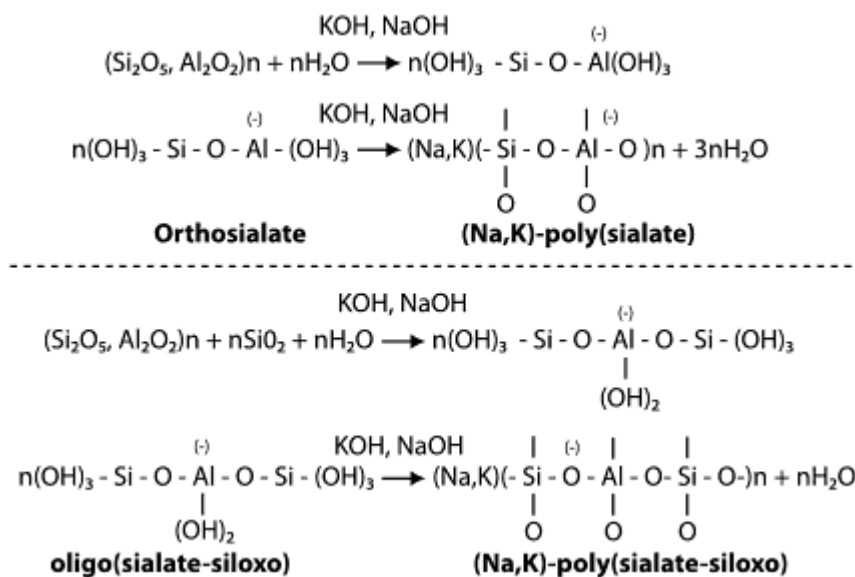
- Rozpouštění primárního materiálu
- Přesun a orientace reakčních produktů
- Polykondenzace

První popis polymerizačních reakcí podal v roce 1974 ukrajinský vědec Babuškin, viz Obr. 5.



Obr. 5 Chemický popis polymerizace [6]

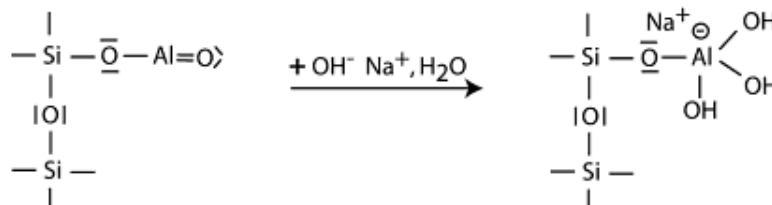
Zpřesnění a detailní popis mechanismů geopolymerních reakcí byl podán později Davidovitsem [18]. V jeho popisu geo-chemická syntéza nastává skrze hypotetické oligomery (dimery, trimery), což jsou nízkomolekulární elementy. Tyto základní stavební jednotky byly později prokázány studií Harrise a Swaddleho [34, 35]. Následná polykondenzace poskytující třírozměrnou amorfní strukturu je popsána na následujícím obrázku



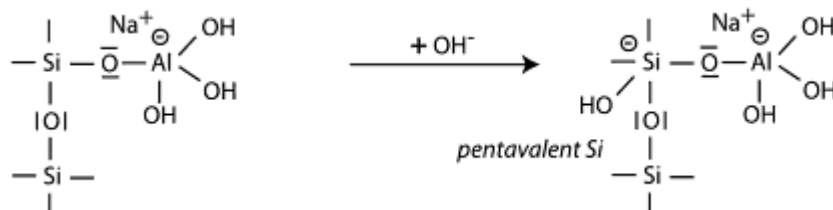
Obr. 6 Reakční mechanismus při třídě geopolymérů PS a PSS [18]

Chemický mechanismus popisující geopolymerizaci lze podle [18] rozdělit do několika základních kroků. Tento proces zahrnuje štěpení siloxových vrstev metakaolínu a formací molekul ortosialátu $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al}(\text{OH})_3$. Tyto molekuly jsou rozpustné a přecházejí do roztoku.

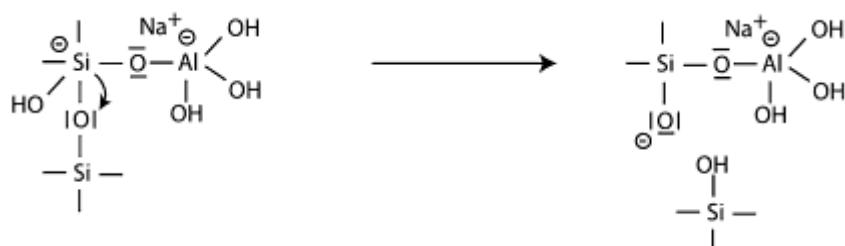
Krok 1: Alkalizace a formace tetravaletního Al.



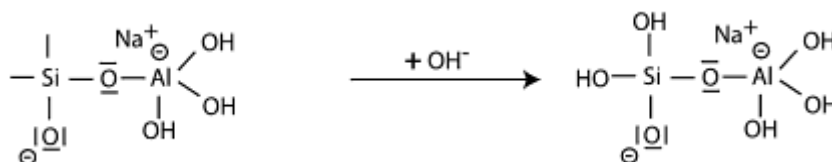
Krok 2: Rozpuštění začíná připevněním báze OH^- ke křemíkovému atomu.



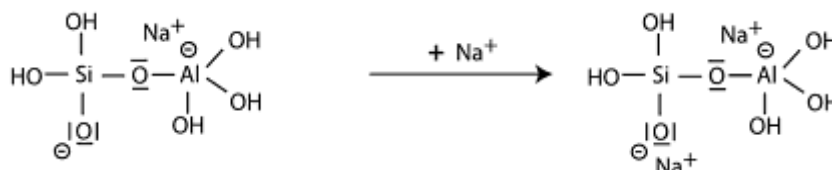
Krok 3: Následující krok může být vysvětlen rozštěpením siloxové vazby vlivem přesunu elektronu z Si na O.



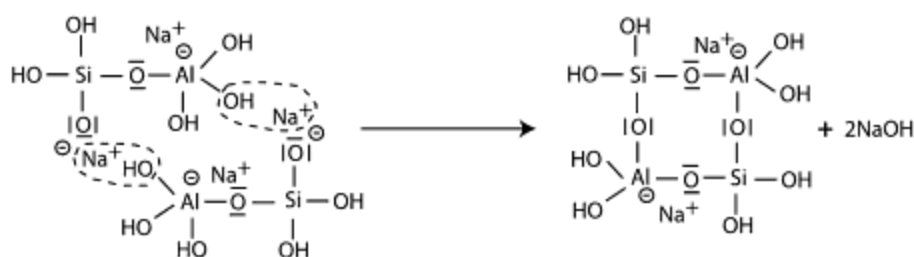
Krok 4: Následuje tvorba skupin Si-OH a osamostatnění orto-sialátové molekuly, primární jednotky geopolymeryzace.



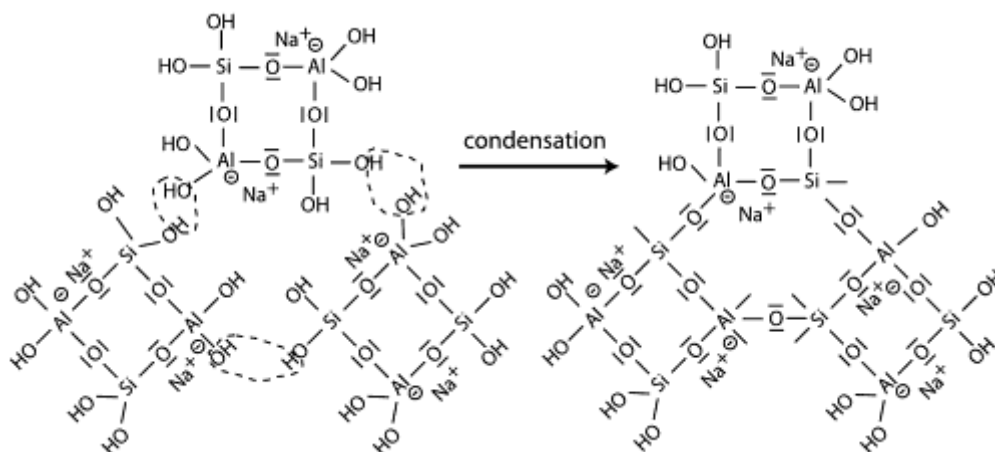
Krok 5: Reakce základní vazby Si-O se sodným kationtem a vytvoření koncového můstku Si-ONa



Krok 6: Kondenzace mezi Si-O Na a OH-Al za tvorby NaOH.



Krok 7: Následná polykondenzace.



1.2.3 Suroviny pro alkalickou aktivaci

Pro alkalickou aktivaci lze s výhodou využívat všechny typy přírodních i průmyslem vyprodukovaných odpadů s dostatečným množstvím reaktivních hlinítkřemičitanů. Následující výčet ukazuje suroviny, které byly podrobeny výzkumu a přicházejí v úvahu i při dalším bádání [36]:

Kaolinitické jíly [16, 18]

Metakaolín [18, 38]

Popílek [39-50]
 Vysokopecní struska [14, 15, 18, 21, 51]
 Směsi popílku a strusky [52,53]
 Směsi popílku a metakaolínu [54]
 Směsi strusky a metakaolínu [55]
 Směsi strusky a tzv. red mud, což je odpad při výrobě hliníku z bauxitu [56,57]
 Směsi popílku a nekalcinovaného materiálu jako např. kaolín [58]

1.2.4 Složení alkalicky aktivovaných materiálů

Vliv poměrů jednotlivých složek směsi

V knize Chemie geopolymérů a jejich aplikací [18] a v patentech [29 - 31] J. Davidovits udává složení pro AA materiály na bázi metakaolínu pojmenovaného MK-750. Pro systém geopolyméru (Na, K)-PSS tedy systému poly(sialát-disiloxo) s poměrem Si/Al = 3 udává toto složení o molárních poměrech pro reakční směs.

(Na₂O, K₂O)/SiO₂ 0,20 až 0,28
 SiO₂/Al₂O₃ 3,5 až 4,5
 H₂O/(Na₂O, K₂O) 15 až 17,5
 (Na₂O, K₂O)/Al₂O₃ 0,8 až 1,20

Dle [59] pak mají jednotlivé molární poměry vliv na vlastnosti uvedené v následujícím seznamu:

SiO₂/Al₂O₃ Složení sítě
 H₂O/SiO₂ Rychlost, krystalizační mechanismus
 OH⁻/SiO₂ Molekulová váha silikátů, koncentrace OH
 Me⁺/SiO₂ Struktura, distribuce kationů

Při bližším studiu molárních poměrů navržených Davidovitsem pak dospěli někteří autoři k optimálnímu složení, tedy složení, které vede k nejlepším pevnostním vlastnostem. [53].

Na₂O/SiO₂ 0,25
 H₂O/Na₂O 10
 SiO₂/Al₂O₃ 3,3

Navíc Barbarosa [60] poznamenal, že molární poměr H₂O/Na₂O = 25 extrémně snižuje mechanickou pevnost a upozornil tak na značný vliv obsahu vody.

Nutno poznamenat, že tyto poměry složení nejsou vhodné pro všechny primární materiály a záleží na výchozí surovině, protože ne všechny Si a Al jsou reaktivní např. v případě popílku a VPS [61, 62]. Poznamenejme, že výše uvedené složení je vhodné pouze

pro čistý materiál, který se získává kalcinací kaolínu po dobu 6 hodin při teplotě 750°C dle Davidovitse. Pro tento materiál je lépe namísto původního chemického vzorce $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ používat vzorec $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5$, který podává lepší informace o struktuře materiálu a koordinaci hlinitých iontů [18].

Nezanedbatelný vliv na strukturu AAM má poměr Si/Al. Duxon [63] dospěl k nejlepším výsledkům při molárním poměru 1,9 ve vytvrzeném materiálu. Oproti tomu u Davidovitse se tento poměr pohybuje v intervalu (2,047 - 5,57) u různých cementů založených na přírodních i odpadních surovinách. Toto chemické pozadí procesů je složitější než u čistého geopolymerního pojiva na bázi metakaolínu, neboť rozpouštění a chemické reakce probíhají i na povrchu hlinitokřemičitých plniv [64]. Jak ukazuje práce Fernándezové [56], tato situace je ještě komplikovanější v případě AA materiálu na bázi popílku, kde se projevuje různá rozdílnost v reaktivnosti křemíku a hliníku. Na rozdíl od metakaolínu je Al obsažený v popílku mnohem méně reaktivní než Si. To znamená, že molární poměr reaktivní fáze Si/Al není to samé co poměr Si/Al u originálního materiálu, v případě reaktivní fáze je tento poměr nižší a celkové množství Al je větší než reaktivního Al.

Vliv jemnosti výchozí suroviny

K rozdílným závěrům došli četní autoři při hodnocení vlivu jemnosti primární suroviny, to je vlivu specifického měrného povrchu. Talling a Wang [65, 66] dospěli k nejlepším výsledkům při jemnosti VPS 4000 - 5000 cm^2/g . Zhihua [56] ve své práci poukazuje dokonce na fakt snižující se pevnosti při zvyšující se jemnosti použité strusky. Naproti tomu v práci [67] poukázali naopak na zvyšující se pevnosti s vyšší jemností strusky, tato pevnost se zvyšovala z 65 až na 100 MPa při změně jemnosti z 3320 na 5500 cm^2/g . Také ostatní autoři [68, 69] poukazují na značný vliv jemnosti i při AA metakaolínu. Na základě dosažených znalostí tito autoři upozorňují, že krom vzrůstající pevnosti s rostoucí jemností roste i spotřeba aktivátoru, což od určité hranice vede naopak ke snižování pevnosti. Toto snížení pevnosti je způsobené vyšší pórovitostí, kterou zanechává odpařená voda, které je ve vzorcích s vyšší jemností metakaolínu více.

Vliv složení alkalického aktivátoru

Co se týče složení alkalického aktivátoru, většina autorů používá hydroxid (NaOH, KOH) se sodným nebo draselným vodním sklem [39, 42, 51, 58, 60, 67, 70].

Z výše řečeného vyplývá, že hlavní parametry aktivátoru mající vliv na výsledné vlastnosti AAM, lze rozdělit do následujících čtyř skupin.

Koncentrace alkálií

Silikátový modul $M_s = M_2\text{O}/\text{SiO}_2$, kde M je alkalický kov Na nebo K

Povaha alkalického aktivátoru

Poměr aktivátoru Akt ku pojivu v suchém stavu P, Akt/P

1) koncentrace alkálií. S rostoucí koncentrací roste pevnost, a ta je jedním z nejdůležitějších parametrů. Nicméně např. Palomo [39], ve své studii zabývající se AA popílku, poukazuje na závěr, že molární koncentrace 12M roztoku NaOH vede k lepším výsledkům než 18M.

Další autoři pro různé primární suroviny uvádějí odlišné optimální hodnoty koncentrace alkálií. Na základě výzkumu práce Wang [66] lze za optimální interval pro AA strusky prohlásit rozmezí 3 – 5,55 % Na₂O z hmotnosti strusky. Bakharev [72] dokonce uvádí jako nejlepší koncentraci 8 %. Naproti tomu v případě AA popílků v práci Paloma [44] tato koncentrace dosahuje 14 % Na₂O váhy popílku. Palomo [44] též dospěl k závěru, že nízké koncentrace okolo 5 % vedou k nízké hodnotě pH a ke špatné vývoji reakce. Proto tvrdí, že hodnota 14 % Na₂O z váhy popílku vede k nejlepším mechanickým vlastnostem.

Obecně lze tedy říci, že nárůst množství alkálií vede ke zvýšenému rozpouštění hlinitokřemičitanů a vyšším pevnostem [39, 66, 72 - 75]. K obdobným závěrům dospěl i Bílek [83], který se zabývá AA vysokopecní strusky. Jedním z jeho závěrů je rostoucí pevnost AA vysokopecní strusky s přidavkem mletého vápence v závislosti na vzrůstajícím množství K₂O. Oproti tomu Bakharev [72] uvádí, že od množství 8 % Na₂O u AA vysokopecní strusky je další přidávání alkálií neefektivní a navíc vede ke zvýšené tvorbě výkvětů.

2) Silikátový modul má významný vliv na stupeň polymerace [76] a k nejlepším výsledkům autoři ve studii dospěli při hodnotách 1 - 1,5. Wang [58], který se ve své práci zabývá AA strusky, dochází k obdobnému závěru a to, že Ms (SiO₂/M₂O) v intervalu 1 - 1,5 vede k nejvyšším pevnostem. Krizan [77] studující AA VPS dospěl k obdobným hodnotám Ms 1,2 - 1,5. Bakharev [72], který se též zabýval AA VPS, uvádí jako nejlepší poměr Ms hodnotu 1,25.

3) Povaha aktivátoru: Zde hlavně záleží na tom, zda je použit pouze roztok NaOH, roztok vodního skla a nebo směs obou. Nejlepších výsledků je dosaženo v kombinaci NaOH (KOH) a vodního skla (draselného nebo sodného), které zvyšuje rychlost tvrdnutí i výslednou pevnost [39, 42, 44, 74]. Použití pouze samotného vodního skla vede u vzorků k nízkým pevnostem a kvalitě výsledného materiálu [39]. Důležitá je také forma použitého vodního skla. Prášková forma vede k horším vlastnostem a nízkým pevnostem než v případě použití tekutého vodního skla [78].

4) Poměr aktivátoru k primární surovině Akt/P. V tomto případě panují mezi jednotlivými autory značné rozdíly. Zatímco Pinto [78] uvádí nemožnost či značnou obtížnost míchání směsi už při poměru 0,85 a méně v případě AA metakaolinu, ostatní autoři dosahují poměrů 0,24 - 0,30 [39, 70]. Lze říci, že se tento poměr pohybuje kolem 0,3, v případě práce Pinty [72] se tak jedná o ojedinělý závěr.

Významný vliv na proces alkalické aktivace a na výsledný materiál má dle výše zmiňovaného povaha alkalického aktivátoru a koncentrace alkálií. Do značné míry jimi lze ovlivňovat rychlost tuhnutí a nárůst pevnosti. I když v řadě případů vysoké koncentrace alkálií nejsou vhodné. Je nutné upozornit i na fakt, že s růstem alkálií v roztoku sice rostou rozpouštěcí schopnosti aktivátoru, ale i jeho nebezpečnost v důsledku vyšší alkality roztoku. Proto se jeví jako výhodnější využívat menší koncentrace v kombinaci s roztokem křemičitanů. Výsledný produkt - jeho struktura je ovlivněna chemickým složením primární suroviny, hlavně poměrem Si/Al, který definuje, jaký typ sítě se v geopolymu vytvoří. Je nutné ale vzít v potaz, že všechny primární suroviny nemají stejně reaktivní Si a Al, a také roztok křemičitanu v alkalickém roztoku je zdrojem křemíku a ovlivní budoucí složení geopolymu. Mezi další faktory ovlivňující výsledný produkt lze zařadit vodu, ta z reakce ve fázi polykondenzace odchází a zanechává ve struktuře póry, které ovlivňují výsledné fyzikální vlastnosti, převážně oslabují vnitřní homogenitu a tím snižují pevnost. Póry v materiálu způsobují větší nasákavost a tím nižší mrazuvzdornost, ale na druhou stranu zlepšují tepelně izolační vlastnosti, proto je nutné množství vody přizpůsobit konkrétním požadavkům a aplikaci. Posledním faktorem, který by mohl mít významnější vliv na průběh tuhnutí a tvrdnutí, je specifický měrný povrch primárního materiálu, tedy jeho jemnosti. S jeho vzrůstající hodnotou poroste plocha, na které bude moci materiál reagovat s roztokem a tedy i průběh reakce by měl být rychlejší a množství proreagovaného materiálu větší.

1.2.5 Ošetření vzorků

Pod pojmem ošetření vzorků je zde míněn proces, který následuje po odlití vzorků do forem. Do značné míry tento proces ovlivňuje jak průběh a hlavně rychlost tuhnutí a vytvrzování, tak i nárůst pevnosti. Při správně zvoleném postupu ošetření vzorků lze dosahovat pevnosti v řádech desítek MPa po několika hodinách. Většina autorů se shoduje na závěru, že působení zvýšené teploty vede v počátečních fázích k významnému nárůstu pevnosti. Naopak při dlouhé době tepelného ošetření dochází k poklesu pevnosti. [18, 72, 79]. Fernández-Jiménez [80] poukázala i na fakt, že zatímco působení zvýšené teploty v případě použitého aktivátoru z NaOH vede ke zvýšení pevnosti, použití aktivátoru ve formě směsi vodního skla a NaOH vede ke snížení pevnosti při stejných podmínkách ošetření [80].

Tepelné podmínky ošetření, které mají vliv na nárůst pevnosti i na konečnou pevnost, můžeme rozdělit do tří skupin.

- V otevřené atmosféře [46, 51, 81 - 83]
- Izolace vzorku od okolní atmosféry
- Hydrotermální podmínky

Autoři [42, 45, 47, 67, 82, 84] se shodují na velkém významu hydrotermálních podmínek, tedy na nutnosti zabránění odpařování vody ze vzorku během tepelného ošetření. Tyto podmínky pak vedou ke zvýšení pevnosti [85] ze 33 MPa na 50 MPa při změně uložení vzorků z otevřené atmosféry na hydrotermální podmínky. V případě [59] zvýšení ze 7 MPa na 72 MPa při změně teploty z 20°C na 80°C po 12 hodinách ošetření. Další autor [84] sice potvrzuje pozitivní vliv zvýšené teploty, ale také uvádí fakt, že dlouhé vystavení vzorku zvýšené teplotě vede k degradaci struktury vzorku. Byl pozorován vznik trhlinek ve struktuře připraveného materiálu.

K zcela opačným závěrům, co se týká izolace vzorků, či jeho vystavení zvýšené vlhkosti během tepelného ošetření, dospěl Kirschner [81], dokonce uvádí, že při použití „vodního ošetření“ dochází k poklesu pevnosti. Metodu ošetření vzorku v otevřené atmosféře preferují i někteří čeští autoři [50, 82, 83, 89].

Ošetření vzorků během procesu tuhnutí a tvrdnutí je jeden z nejdůležitějších faktorů v procesu alkalické aktivace a při správně zvoleném postupu lze tento proces několikanásobně urychlit. Obecně lze prohlásit, že zvýšená teplota během fáze tvrdnutí má významný vliv na nárůst pevnosti, hlavně pak u AA popílku a VPS. Dle většiny autorů je pak výhodnější vzorek ošetřovat za hydrotermálních podmínek, či vzorek aspoň izolovat od okolní atmosféry (film, uzavřená nádoba, apod.)

1.3 Alkalická aktivace popílku

Jedním z prvních výzkumů v oblasti AA popílku byla syntéza zeolitů poprvé představena Höllerem v 80. letech 20. století [86, 87]. Jednalo se o alkalickou aktivaci popílku v roztocích KOH a NaOH při hydrotermálních podmínkách. Nejčastěji při teplotách 80 - 200°C po dobu 3 - 48 hodin. Mnoha autorům [86 - 94] se tak podařilo syntetizovat různé typy zeolitů při různých podmínkách. V případě zeolitů připravených z popílku se jednalo o poly(sialáty) Si/Al = 1 a poly(sialáty-siloxo) Si/Al = 2 [18]. Tato struktura byla dána složením primární suroviny a alkalického aktivátoru.

1.3.1 Přehled prací zabývajících se alkalickou aktivací popílku - hlavní postupy

V tabulce Tab. 4 jsou shrnuty nejčastěji používané postupy při alkalické aktivaci, včetně metod ošetření používaných jednotlivými autory a je zde ukázáno i používané značení pro složení směsí a alkalických aktivátorů. Tabulka též ukazuje používané formy pro hodnocení výsledných materiálů. Z tabulky je patrná značná nesourodost, co se týče používaných směsí, značení, postupů a hlavně pak vzorků pro mechanické hodnocení připravených materiálů. Hlavně v posledním jmenovaném případě, kdy téměř každý autor používá formy různých tvarů, vyvstává problém a takřka nemožnost vzorky od různých autorů mezi sebou porovnávat. Také postupy příprav vzorků jsou různé a často se stává, že

různí autoři došli ke zcela odlišným protichůdným závěrům, což otevírá otázku, zda opravdu všechna vědecká pracoviště předkládají všechny závěry, ke kterým autoři dospěli. Tuto problematiku si lze jen těžko vysvětlit a pravděpodobně svědčí o tom, že každý tým výzkumníků přistupuje k problematice alkalické aktivace z jiného pohledu. To je dáno jednak relativní novostí tohoto vědního oboru a poukazuje na nesjednocenost a doposud chybějící normy a postupy. Též je to dáno nesterodností vstupních surovin, kdy je nutné pro každý typ popílku experimentálně určit složení pro dosažení dobré kvality alkalicky aktivovaných materiálů. Prozatímni různorodost výsledků podporuje vznik nových výzkumných pracovišť, ale daná pracoviště nespolupracují, což vede k pomalému aplikování poznatků k průmyslovému použití.

Tab. 4 Postupy AA popílků (c - popílek, b - ložový popel, vs - vodní sklo, w - voda, Ms - silikátový modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, M - Na, K, h - výška, Akt - alkalický aktivátor, \emptyset - průměr)

Shrnutí nejčastěji používaných postupů při AA popílku					
Jméno	Typ	Alk. Aktivátor	Složení	Formy [mm]	Druh ošetření
Van Jaarsveld [75]	Metakaolín/ kaolín + c	roztok NaOH/KOH	w/c 0,2-0,45	50x50x50	24h při 30°C
Palomo [39-44]	c	12/18M NaOH/KOH Navs+NaOH, Ms=1,23 Kvs+KOH, Ms=0,63	Akt/c 0,25 a 0,3	10x10x60	65/85°C, 100% vlhkost 2;5;24h
Fernández, Palomo [53,80]	c	8M NaOH	Akt/c 0,33;0,4;0,56	40x40x160	85°C,20h
	c+písek (plnivo)				85°C,98%vlhk. 2;5;8;20h a 7d
Criado, Palomo [42,114]	c	Roztok NaOH vs+NaOH	Akt/c 0,4	10x10x60	85°C, 2;5;8;20h a 7d Hydrotermálně
Xie [71]	c	vs, Ms=1,64 vs + NaOH, Ms=1	c/vs/w 26/15/1 c/vs/NaOH 26/15/2		60°C, uzavřená nádoba
Bakharev [45,72]	c	Na vs, Ms=2,02 + roztok NaOH Na 2-10%	w/c 0,3	h=50 \emptyset 25	75-95°C;24h + 6-24h v peci zakryté
Sindhunata [37]	c	vs+roztok NaOH/KOH $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}=14,85$ M_2O 9-14% z hm. směsi		h=75 \emptyset 35	30;50 a 75°C 24 a 48 h uzavřené
Andini [48]	c	vs+ NaOH - 0,17g/g c KOH - 0,23 g/g c		40x40x160	25-85°C 1-672h V PE kontejnerech
Chindapasirt [106]	c/b + písek (plnivo) 1/2	c - 60% 5/10/15M NaOH 16% Na VS 24%, Ms=1,5			65°C, 48h zakryté
Krivenko [47,49]	c + vápenné přísady	vs, Ms=2,8 Suchý NaOH			85°C Autokláv, 174°C, 0,8MPa
Škvára [98-100]	c	vs, Ms=2,5 Aktivátor Ms=1-1,6 $\text{Na}_2\text{O}=6-10\%$ z hm. c	w/c-pasty 0,23-0,35/0,4	40x40x160	Otevřená atmosféra v peci

Z výše řečeného je zřejmé, že v procesu AA popílku lze využívat 3 základní systémy a 3 druhy ošetření během tuhnutí a tvrdnutí směsi.

3 systémy alkalických aktivátorů:

- 1) roztoky NaOH, KOH [42, 74]
- 2) roztoky hydroxidů a alkalických křemičitanů [39, 41, 42, 44, 47, 82, 83]
- 3) nízkoalkalické roztoky [95]

3 nejčastěji používané druhy ošetření:

- 4) hydrotermální
- 5) tepelné ošetření v otevřené atmosféře
- 6) vytvrzování za laboratorní teploty

Nejvíce rozšířený postup je hydrotermální a většina autorů [39 – 45, 47, 49, 74, 84, 96] se shoduje v závěru, že poskytuje nejlepší výsledky. Tento postup je často modifikován [47, 49], hlavním principem ale zůstává zabránění odpaření vody ze vzorku a kontaktu s atmosférou. To se uskutečňuje nejčastěji pomocí hydrofobního filmu nebo uzavření vzorku do nádoby s vodou. Nicméně tento postup je náročnější a vyžaduje dosažení téměř 100% vlhkosti a zvýšenou energetickou náročnost [42], kdy jsou vzorky v hydrotermálních podmínkách uloženy až 7 dní. Dále jsou to i zvýšené nároky na technologii ošetření a zabezpečení hydrotermálních podmínek. Třetí způsob tvrzení při pokojových teplotách je typický pro alkalicky aktivované cementy z Davidovitsova patentu [95], či patentů Škváry a Svobody [97-100], kdy tuhnutí a tvrdnutí může též probíhat za pokojových teplot, byť ale pomalejším tempem.

1.4 Vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů a možné oblasti jejich využití

Jednou z významných předností alkalicky aktivovaných materiálů je v současné době možnost využití odpadních surovin vznikajících např. v energetickém průmyslu, či jiných odvětvích, které produkují odpad s vysokým obsahem Al_2O_3 a SiO_2 . Jedná se tak převážně o elektrárenské popílky a popely a další suroviny, které jsou zmíněny v kapitole 1.2.3 Suroviny pro alkalickou aktivaci. Významnou vlastností je také pozitivní dopad na životní prostředí, který spočívá ve zmenšení emisí CO_2 oproti klasickým stavebním materiálům (cement, vápno), kdy při výrobě portlandského cementu připadá zhruba 1 tuna CO_2 na 1 tunu vyrobeného cementu. Oproti tomu při přípravě 1 tuny geopolymerního pojiva na bázi metakaolínu vzniká pouze 0,180 tuny CO_2 [101]. Tato úspora je způsobená nižší teplotou při aktivaci kaolínu, než je teplota potřebná na přípravu slínku. Ovšem nutno poznamenat, že současné cementárny a vápenky se dají využít i pro výrobu geopolymerního pojiva na bázi metakaolínu, aniž by se měnila současná technologie výrobního procesu. U řady dalších

prekurzorů (popílků) pak tepelná aktivace odpadá a lze je použít ve formě, v jaké jsou produkovány elektrárnou. Pozitivní dopad na kvalitu zde má jemnost jednotlivých částic.

Díky svým vlastnostem, jako je vysoká odolnost proti atmosférickým vlivům, odolnost proti vysokým teplotám, dlouhá životnost a odolnost vůči agresivnímu prostředí a mnoho dalších, mohou tyto materiály nalézt uplatnění v řadě odvětví a oborů. V současnosti jsou některé geopolymery již používány pro jejich dobré tepelné vlastnosti jako tepelná ochrana v automobilovém a leteckém průmyslu a v průmyslových budovách (známé pod obchodním názvem GEOPOLYMIT, GEOPOLY-THERM®)[102]. Důležitou roli zde hraje i to, že geopolymer vystavený vysokým teplotám nehoří, a proto nevznikají žádné zdraví škodlivé zplodiny [103]. Další výhodnou vlastností tohoto materiálu je schopnost vázat cizí nebezpečné látky jako např. těžké kovy, uran, arsen. Pro tyto aplikace se používá geopolymer GEOPOLYTECH® [102]

Pro aktivaci geopolymerní reakce se nejčastěji používají roztoky vodního skla a roztoky hydroxidu sodného nebo draselného, které se smíchají s hlinito-křemičitou surovinou (metakaolín, popílků, strusky). Zároveň je možno do geopolymerního pojiva přidávat různé druhy plniv, též odpadního charakteru a vytvářet nové kompozitní materiály.

Jako společné charakteristiky pro všechny alkalicky aktivované materiály a tedy i pro alkalicky aktivované materiály na bázi popílku lze pak jmenovat dále uvedené [103].

Vlastnosti:

- Rychlý nárůst pevnosti, řádově několik hodin, a to i ve venkovních podmínkách. Tato vlastnost se týká převážně látek na bázi metakaolínu.
- Příznivá pevnost v tlaku.
- Odolnost vůči agresivnímu chemickému prostředí.
- Nehořlavost a absence toxických zplodin při vystavení vysokým teplotám.
- Tepelná odolnost až do teplot okolo 1000°C (v porovnání s betonem, který se začíná rozpadat při 300°C).
- Nerozpustnost ve vodě.
- Minimální smrštění.
- Možnost fixace těžkých a nebezpečných látek v matici geopolymery, včetně látek radioaktivních.

Možné oblasti aplikací AAM:

- Snižování emisí CO₂ při výrobě anorganických pojiv.
- Produkce nových anorganických pojiv s vyšší dlouhodobou stálostí.
- Vyrovnání pevných materiálů pro průmyslové budovy.
- Využití druhotných odpadních surovin: popílek, struska, aj.

- Využití materiálů nevhodných pro klasické použití: materiály s vyšším obsahem alkálií, s vyšším obsahem Fe-oxidů.
- Restaurování historických staveb a uměleckých děl (sochy, náhrobky, aj.).
- Využití méně kvalitních Al-Si surovin nepoužitelných pro klasickou výrobu.
- Výroba materiálů na bázi chemicky vázané keramiky.
- Tvorba nových kompozitních materiálů.
- Nové ohnivzdorné a žáruvzdorné materiály.
- Materiály odolné vůči kyselinám a zásadám, vhodné pro chemický průmysl.
- Recyklace anorganických odpadů.
- Fixace toxických a radioaktivních odpadů.

Tyto výše uvedené výsledky a zejména možnost v procesu alkalické aktivace využívat řadu odpadních produktů včetně odpadů z energetického průmyslu, jsou prvotním impulsem k sepsání doktorské práce zabývající se přípravou alkalicky aktivovaných materiálů na bázi popílku.

2. Cíle disertační práce

Zpracování druhotných surovin nebo i stávajících odpadů z průmyslové výroby je jeden z úkolů, které mohou pomoci při ochraně životního prostředí. Průmyslová revoluce 19. a 20. století často velmi rozporupně čerpala primární surovinové zdroje, aniž věnovala pozornost obrovským množstvím tvořených odpadů – strusky, popely a odvaly po těžbě uhlí i železných a kovových rud. Poznání chemizmu a procesů solidifikace vytváří předpoklady pro technologie, které umožní zpracovávat i dříve nezpracovatelné odpady. Jednou z navržených technologií je i geopolymerní syntéza, která umožňuje tvorbu pevných a stabilních hmot z materiálů aluminium-silikátové povahy, příkladně z elektrárenských popílků.

Tato práce má přispět svým podílem k poznání tohoto materiálu studiem alkalizace elektrárenského popílku. Pro řešení tohoto úkolu bylo potřeba vybudovat zcela nové pracoviště, jelikož tento úkol doposud nebyl na Katedře mechaniky, materiálů a částí strojů řešen. Laboratoř byla založena a průběžně budována na dislokovaném pracovišti DFJP UPa v České Třebové. Vlastní studium alkalické aktivace a sledování fyzikálně mechanických vlastností vzorků, které byly vyrobeny touto aktivací elektrárenských popílků, lze rozdělit do logických dílčích cílů, které budou postupně řešeny.

- 1) Prvořadým cílem této práce bude charakterizovat použitý popílek a na základě vybraných analýz zjistit jeho kvalitativní a kvantitativní chemické složení a fyzikální vlastnosti pro objasnění jeho reaktivnosti. Důležitým cílem bude objasnit a stanovit množství reaktivních složek popílku pro navržení složení směsí.
- 2) Následujícím cílem bude na základě výsledků analýz navrhnout směsi pro alkalizaci popílku a vytvořit solidifikát s geopolymerní strukturou, v které bude zdrojem hlinitokřemičitanů pouze použitý popílek.
- 3) Pro úspěšnou alkalizaci popílku je důležité znát optimální složení směsí, proto dalším důležitým cílem bude stanovení limitních faktorů pro průběh alkalizace popílku. Těmi bude zejména určení minimální a maximální koncentrace NaOH ve směsi a objasnění vlivu vody a jemnosti popílku na proces alkalizace.
- 4) Neméně důležitým cílem bude objasnění vlivu tepelného ošetření na výsledný solidifikát a stanovení postupu pro ošetření vzorků.
- 5) Na základě získaných poznatků bude dalším cílem stanovení postupu pro zvýšení reaktivnosti popílku.

- 6) Dílčím cílem této práce bude hodnocení vybraných mechanicko - fyzikálních vlastností připraveného solidifikátu. Zejména to bude experimentální měření prosté pevnosti v tlaku, pevnosti v tahu za ohybu, statického modulu pružnosti v tlaku, nasákavosti, chemické a tepelné odolnosti.
- 7) Na základě získaných výsledků bude doplňujícím cílem stanovit oblasti pro použití alkalizovaného popílku.

3. Suroviny zvolené k přípravě alkalicky aktivovaných materiálů a jejich popis

3.1 Úvod

Popílek, jakožto odpadní produkt energetického průmyslu, se v posledních letech stále více dostává do popředí zájmu mnoha výzkumných pracovišť. To je způsobeno zejména snahou využít obrovská množství vyprodukovaného popílku a proměnit ho v perspektivní surovinu, která by mohla nahradit přírodní a proto omezené zdroje. Jednou z nejnovějších oblastí zabývajících se využitím popílku je alkalizace (alkalická aktivace), která může přinést zcela nový pohled na tento materiál a jeho využití. Princip alkalizace je založen na schopnosti hydrolyzy vhodně modifikovaných hlinitokřemičitanů v alkalickém vodném prostředí, která vede k tvorbě základních stavebních jednotek orthosialátů, u kterých poté nastává jejich zesíťování a vytvoření 2D a 3D amorfních sítí [18]. V případě popílku je zdrojem hlinitokřemičitanů původní obsah kaoliniticko-illitických jílu [104] v uhlí, který prošel během procesu spalování tepelnou modifikací. Důležitým faktorem pro alkalizaci popílku je forma (krystalická či amorfní) přítomných hlinitokřemičitanů, která je dána parametry spalovacího procesu, tj. teplotou spalování a časem, po který je spalovaná částice uhlí vystavena spalovací teplotě. To spolu s chemickým složením popílku značnou měrou rozhoduje o schopnosti hydrolyzy přítomných hlinitokřemičitanů a o reaktivitě popílku. Proto je při výběru a použití popílku jako zdroje hlinitokřemičitanů velice důležitá znalost technologického procesu spalování a zejména dosahovaných teplot.

V současnosti se můžeme setkat se dvěma technologiemi, které se liší podle použitého typu kotlů a provozních teplot. První skupinou je klasické spalování, do kterého patří zejména roštové (palivo se spaluje v klidné vrstvě) a práškové kotle (palivo se spaluje ve formě prášku v letu v prostoru ohniště). Druhou skupinou jsou kotle s fluidním spalováním, kde je palivo spalováno ve vznosu nad vrstvou škváry. Nejvýrazněji se obě skupiny od sebe liší teplotou spalování, která je výrazně nižší v případě fluidních kotlů. U klasických kotlů se teplota spalování pohybuje nejčastěji v rozmezí 1100 – 1500°C. V případě fluidních kotlů se palivo (uhlí, lignit, dřevo) spaluje s přídavkem vápence jako sorbentu uvolňovaných oxidů síry při relativně nízké teplotě 800 - 850°C, která je optimální pro absorpci oxidu siřičitého vznikajícím oxidem vápenatým za vzniku anhydritu CaSO_4 . Je tedy zřejmé, že fázové složení popílku závisí na použité technologii, respektive na teplotě spalování uhlí použité danou technologií.

Z Tab. 5, je zřejmé, že právě teplota v procesu spalování uhlí má hlavní vliv na přítomnost reaktivních fází v popílku. Zatímco v případě fluidních popílků by byl přítomen (pokud jsou výchozí suroviny kaolinitické jíly) vysoce reaktivní metakaolín, který vzniká teplotní modifikací kaolínu při teplotách kolem 800°C, se vzrůstající teplotou dochází k tvorbě mulitu a rentgen-amorfního podílu z původních hlinitokřemičitanů. S dalším růstem teploty se

pak všechny složky budou nacházet ve formě skelné fáze. Lze tedy prohlásit, že zatímco v prvním případě zde máme velmi vhodnou surovinu pro alkalizaci. V druhém případě je situace vlivem přítomnosti mulitu, který je nereaktivní, komplikovanější. I přesto se v posledních letech objevily práce, které tento druh popílku využívaly pro alkalizaci [42,43,45,49,50,97]. Většinou ale tento popílek nebyl použit jako jediný zdroj hlinitokřemičitanů, ale pro zlepšení reaktivnosti byly přidávány další přísady (cement, metakaolín, vysokopecni struska). Cílem této práce bylo vytvořit alkalicky aktivovaný materiál, v kterém jako zdroj hlinitokřemičitanů bude pouze popílek a na základě provedených analýz popílku bude dalším cílem popsat jeho chování během alkalizace a předpovědět výsledek reakce. Proto byl jako zdroj hlinitokřemičitanů zvolen popílek vznikající při spalování uhlí nad teplotou 900 °C. Tomuto typu odpovídal hnědouhelny elektrárenský popílek z elektrárny Opatovice, jehož zdrojem je mostecké uhlí ps152 z dolu Bílina, který byl v této práci použit. Elektrárna Opatovice používá klasická prášková ohniště granulační, v kterých se teplota hoření pohybuje mezi 1100 – 1500°C. I když by provozní teploty měly být pod bodem tavení popela, ve středu plamene jsou teploty vyšší, o čemž svědčí kulový tvar částic popílku. Tento předpoklad byl potvrzen v práci [105], v které byla provedena diagnostika spalovací komory a měřena teplota spalin. Lze tedy očekávat, že hlinitokřemičitan bude v popílku zastoupen hlavně mulitem a skelnou fází.

Tab. 5 Fáze přítomné v popílcích po spalování [6]

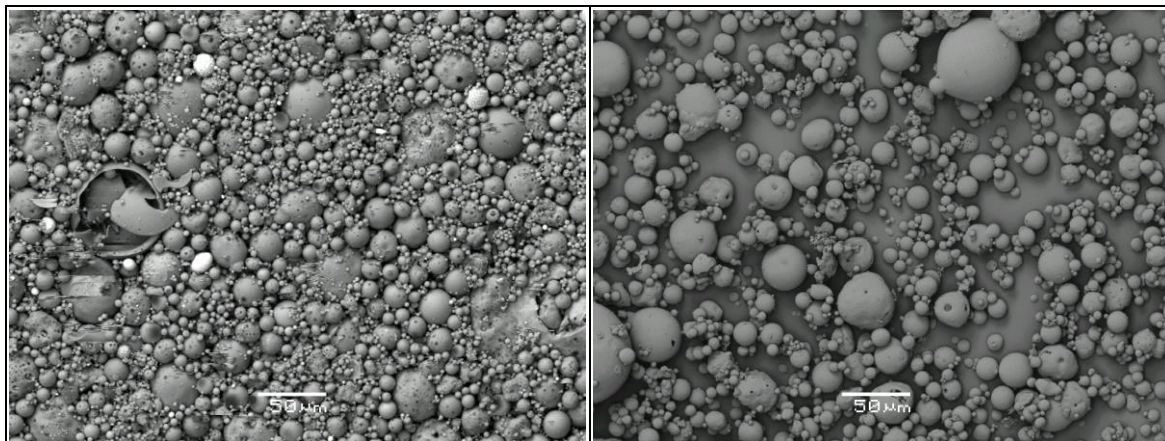
Nejběžnější minerály	Fáze vytvořené po spalování		
	850°C	1500°C	1800°C
Křemen	Křemen	Krystobalit	Skelná fáze
Kaolinit	Metakaolín	Skelná fáze + mulit	Skelná fáze
Illit	Illit	Skelná fáze + mulit	Skelná fáze
Kalcit	CaO	Skelná fáze	Skelná fáze

3.2 Charakteristika použitého popílku

3.2.1 Křivka zrnitosti

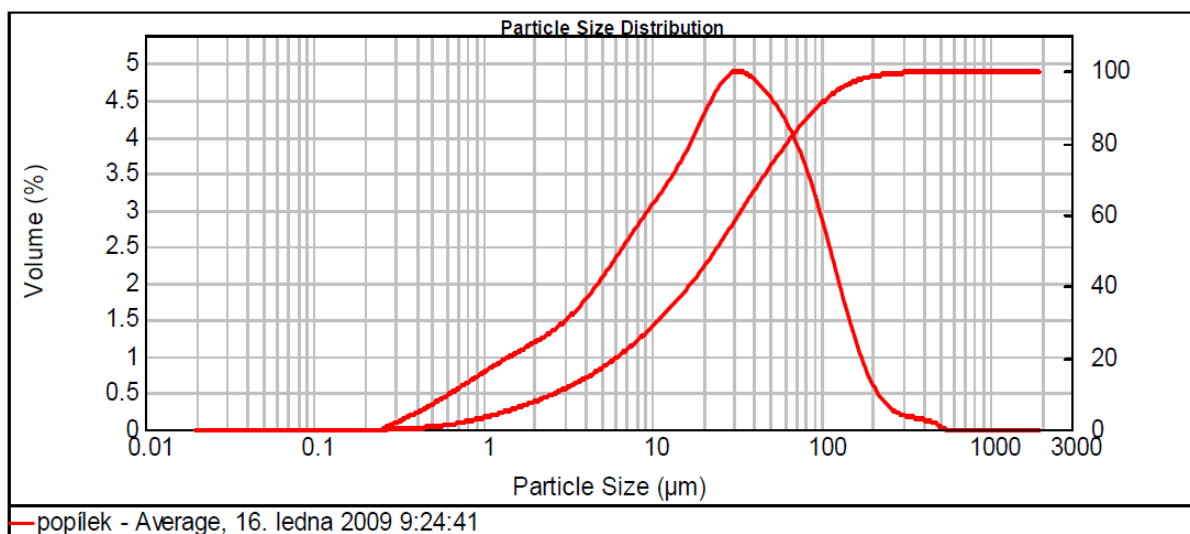
Technologický proces spalování práškových ohnišť využívá jako zdroj paliva jemně mleté uhlí (90% částic uhlí by mělo mít velikost nižší než 90 μm). Pevnou část po spálení uhlí lze označit jako popel. Část popela odchází v podobě strusky a je zachytávána na dně kotle. Struska se vyznačuje sklovitou formou a dosahuje velikosti v řádech centimetrů. Větší část popela je unášena z prostoru ohniště spalinami do elektrostatických odlučovačů a následně je transportována na místo složení, případně použití. Tento druh jemného popela – popílku je obvykle uváděn jako úletový popílek a v této práci byl použit jako výchozí, zdrojový materiál. Z hlediska struktury ho lze charakterizovat jako jemnozrnný materiál, který je složen ze sférických dutých částic s různou velikostí. Kulový tvar vznikl prudkým ochlazením

taveniny kouřovými plyny [18]. Díky tomu zaujímá částice popílku tvar s nejmenším možným povrchem a reakční plocha, na které bude probíhat hydrolyza je minimální. Tato vlastnost může negativně ovlivňovat průběh reakce. Strukturu popílku ukazuje následující obrázek Obr. 7, na kterém je patrný sférický tvar i dutý prostor uvnitř jednotlivých elementů popílku.



Obr. 7 Snímky popílku z elektronového mikroskopu

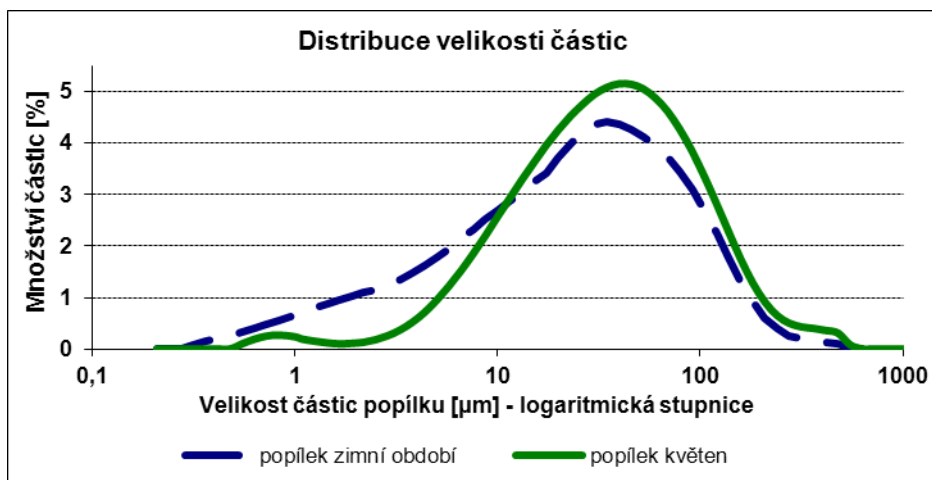
Z analýzy velikosti částic a křivky zrnitosti, Obr. 8 a příloha 1 je zřejmé, že velikost partikulí se pohybuje v rozmezí 0 – 550 µm. Do intervalu 0 – 2,59 µm jich spadá 10 % z celkového objemu, v průměru 0 – 23,51 µm leží 50 % a 90 % částic popílku má průměr do 94,83 µm.



Obr. 8 Křivka zrnitosti použitého popílku

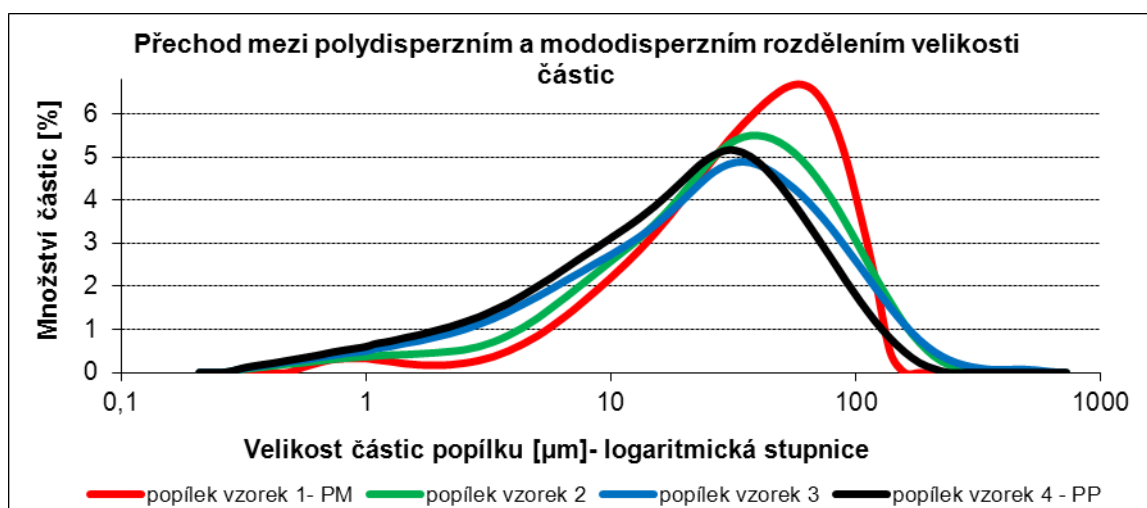
Během experimentů s přípravou směsí byl použit popílek odebraný z provozu v zimním období a poté během května. Při bližším zkoumání obou popílků byla nalezena značná rozdílnost obou popílků, která měla vliv na výsledné vlastnosti vzorků. Tato odlišnost byla patrná zejména v rozdělení velikosti částic. Zatímco popílek odebraný v zimním období měl rozložení polydisperzní a v jeho objemu bylo zastoupeno velké množství hlavně malých částic, popílek odebraný v květnu měl rozdělení spíše monodisperzní, kde výrazně došlo k úbytku zrn menších jak 10 µm. Tento fakt, jak se ukázalo v průběhu přípravy a tuhnutí

vzorků, měl významný vliv na chování výsledné směsi. Rozdíl v daných rozděleních je patrný z křivek charakterizujících velikost částic uvedených na Obr. 9.



Obr. 9 Rozdělení velikosti částic popílku

Změna rozdělení velikosti částic neprobíhá skokově, ale je možno zaznamenat v průběhu času plynulý přechod z monodisperzity do polydisperzity a naopak. Tento přechod je patrný z následujícího grafu Obr. 10, kde jsou křivky zrnitosti zaznamenány ze vzorků popílku odebíraných po dvou dnech. Na základě získaných poznatků vyplývá, že velikost částic a jejich množství se nejčastěji pohybuje ve dvou hlavních variantách. Tyto varianty popílku lze odlišit podle křivek distribuce velikosti částic a lze je nazvat jako monodisperzní a polydisperzní.



Obr. 10 Rozdělení velikosti částic popílku (vzorek 1 představuje křivku s modisperzním rozdělením - PM, vzorek 2 představuje křivku s polydisperzním rozdělením PP)

3.2.2 Další fyzikální vlastnosti použitého popílku

Proces rozpouštění začíná na povrchu částic, lze tedy prohlásit, že s rostoucím povrchem, který bude v kontaktu s reakčním činidlem, poroste reaktivita použité suroviny. To potvrzují práce [65-67], které se zabývaly vlivem jemnosti výchozí suroviny (vysokopeční struska, metakaolín) na její reaktivitu při alkalizaci. Proto byl změřen specifický měrný povrch

použitého popílku, který udává jemnost použité suroviny. Tab. 6 ukazuje dle očekávání výrazně vyšší hodnotu specifického měrného povrchu u polydisperzního popílku, tato hodnota je téměř 2,5 krát vyšší než v případě druhého popílku. Povrch, na kterém dochází ke kontaktu popílku s aktivátorem, je výrazně větší a proces rozpouštění bude probíhat na významně větší ploše. Proto se dá předpokládat, že průběh reakce by mohl být rychlejší a pevnost vzorků by mohla být vyšší. Z Tab. 6 je také patrný pokles váženého průměru velikosti částic, tento pokles byl patrný už z křivky zrnitosti a svědčí o větším počtu malých zrn nutných k reakci v popílku. Proto i tato hodnota výraznou měrou určuje schopnost reaktivity popílku v alkalickém prostředí. Tyto dvě výrazné změny v hodnotách specifického povrchu a ve velikosti částic nepřímo ukazují na lepší reaktivnost popílku a schopnost výrazně rychlejší reakce.

V případě hodnot sypných a setřesených hmotností se dal očekávat jejich nárůst u polydisperzního popílku. U tohoto popílku se předpokládalo, hlavně v případě setřesené hmotnosti, že menší částice, kterých je dostatek, propadnou mezi větší a popílek tak bude schopen zaujmout menší objem. Výsledky ale ukázaly opak. Tento fenomén lze vysvětlit pomocí křivek distribuce velikosti částic Obr. 10 a faktu, že kulové partikule popílku jsou duté. V případě monodisperzního popílku převládá užší interval velikosti částic a počet výrazně malých ale i velkých zrn je zanedbatelný. V případě polydisperzního popílku je tomu naopak a převládá u něj počet malých ale i výrazně velkých částic, které v monodisperzním popílku vůbec nejsou zastoupeny. Tyto velké částice, které v monodisperzním popílku chybí, zabírají určitý poměrně velký objem v popílku. A protože elementy popílku jsou uvnitř duté, hmotnost vyplněného prostoru jedním velkým zrnem bude menší, než když stejně velký prostor vyplní více stejně malých partikulí monodisperzního popílku, které v něm převládají.

Hlavní rozdíly při porovnání vybraných fyzikálních vlastností lze shrnout do následujícího bodu. Polydisperzní charakter rozložení velikosti částic popílku se projevil výrazným vzrůstem specifického povrchu a poklesem váženého průměru velikosti částic. Z těchto hodnot se dá usuzovat na významně lepší schopnost popílku reagovat s alkalickým roztokem a s tím související nárůst pevnosti.

Tab. 6 Specifický měrný povrch, sypná a setřesená hmotnost

Druh popílku	Specifický měrný povrch [m ² /kg]	Sypná hmotnost [kg/m ³]	Setřesená hmotnost [kg/m ³]	Vážený průměr velikosti částic [μm]
Zimní - PP	943	849	1052	39,34
Letní - PM	390	867	1078	59,68

3.2.3 Chemické složení použitého popílku

Chemické složení použitého popílku popisuje tabulka Tab. 7. Je zřejmé, že dominantní složkou jsou oxidy křemíku a hliníku. Vyšší množství lze dále zaznamenat u

železa a draslíku, které mají svůj původ v sulfidu železnatém (před spálením), respektive v případě draslíku v živci. Naopak množství ostatních látek je velice malé.

Tab. 7 Složení popílku z elektrárny Opatovice (ZŽ – ztráta žiháním)

Druh popílku	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	CaO [%]	MgO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	TiO ₂ [%]	ZŽ [%]
Zimní – PP	56,59	29,61	<0,11	2,30	1,17	0,87	5,59	1,84	1,00
Letní - PM	56,14	29,27	<0,11	2,26	1,34	0,85	6,164	1,95	1,00

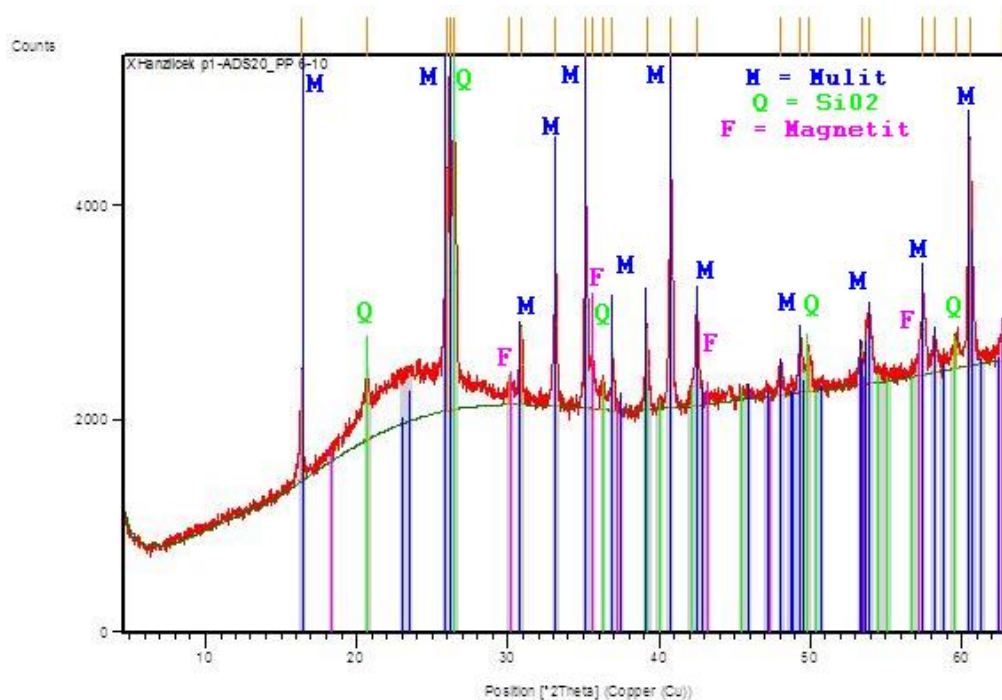
Z tabulky je patrné, že je splněn jeden z předpokladů pro alkalizaci popílku, a tím je právě zastoupení SiO₂ a Al₂O₃. I přesto je ale mnohem významnějším faktorem fázové složení popílku, které je dáno teplotou v procesu spalování uhlí a významně ovlivní jeho reaktivitu v alkalickém prostředí. Podle [6] reaktivita popílku závisí hlavně na obsahu rentgen-amorfní fázi, jejím složení a fyzickém stavu, který by mohl být objasněn pomocí analýzy XRD (X-ray Diffraction, Rentgenová difrakční analýza). V případě porovnání obou druhů popílků lze na základě této analýzy konstatovat, že chemické složení obou popílků je totožné.

3.2.4 Analýza XRD

Z analýzy XRD, viz Obr. 11, je patrné, že krystalické fáze jsou v popílku zastoupeny křemenem (SiO₂), magnetitem (Fe₃O₄) a mulitem (3Al₂O₃·2SiO₂). Mulit vzniká tepelnou modifikací původního kaolinu při teplotách nad 1055°C. V případě hlinitokřemičitanů obsažených v popílku je tato teplota snížena vlivem nečistot a taviv obsažených v uhlí. Struktura mulitu, která obsahuje jak oktaedrickou, tak tetraedrickou koordinaci hlinitých iontů ke kyslíkům, které sdílí s tetraedry křemíku, je velmi pevná. Nelze tedy předpokládat, že se tetraedry hlinitých iontů budou podílet na vlastní geopolymerní reakci, i když jejich uspořádání by tomu odpovídalo.

Z přítomnosti draslíku viz Tab. 7 lze usuzovat na přítomnost živce (ortoklas – KAlSi₃O₈). Vzhledem k tomu, že analýza XRD neprokázala výskyt živce v popílku, lze předpokládat, že byl součástí původních jílu, ale při spalování uhlí (teplota kolem 1150 °C) se živec zcela vytavil a jeho zbytek bude obsahem rentgen-amorfních skel.

Dále se podle předpokladů v popílku nachází významné množství rentgen-amorfních látek. V minoritním zastoupení je magnetit. Z Obr. 11 Je též patrné zvýšené množství Fe, které je charakterizováno zvýšeným pozadím směrem k vyšším úhlům. To plně souhlasí s chemickou analýzou, viz Tab. 7, při které byla prokázána přítomnost železa. Záznam o pořízené analýze je uveden v přílohách. Z hlediska analýzy XRD, viz příloha 3 a 4, lze oba druhy popílku považovat za totožné.



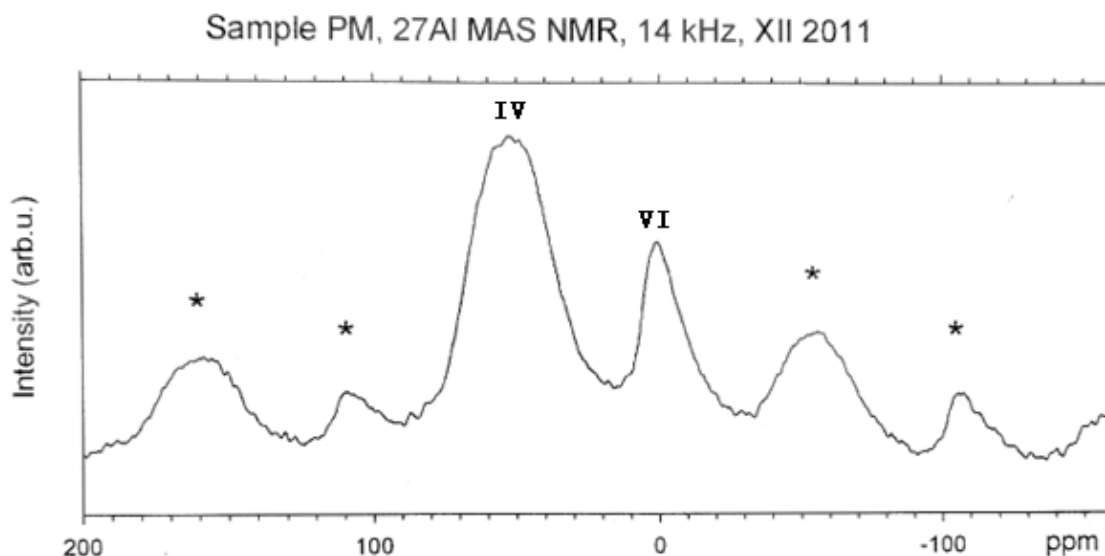
Obr. 11 XRD záznam použitého polydisperzního popílku

Z provedených analýz je zřejmé, že se hlinité ionty nacházejí jak v nereaktivní formě (mullit), tak i pravděpodobně v reaktivní (rentgen-amorfní fáze), která se bude podílet na geopolymerní reakci. Nepodávají však bližší kvantitativní informace, které jsou potřebné pro odhad chování popílku při alkalizaci. Ukazuje se tak, že samotná analýza XRD nebo i rentgen kombinovaný s chemickou analýzou ještě nepodává dostatečnou představu o situaci hlinitokřemičitanů a o jejich formě, ve které jsou v popelce přítomny. Proto je nutné zpřesnit znalosti o vnitřní struktuře popílku zejména o vnitřním uspořádání hlinitých iontů využitím MAS NMR v pevné fázi (Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance in solid state)

3.2.5 Spektroskopie ^{27}Al MAS NMR v pevné fázi

Výsledky předchozích analýz prokázaly přítomnost hlinitokřemičitanů mullitické a rentgen-amorfní povahy, nepodaly ale bližší představu o vnitřní struktuře a podílech hlavních fází, ve kterých se hlinitokřemičitanů nacházejí. Je zřejmé, že průběh geopolymerní reakce bude záviset na dostatečném množství reaktivních hlinitých iontů (Al-iont). Oxid hlinitý zjištěný v popílku chemickou analýzou je tedy součástí mullitu, dále rentgen-amorfní fáze a případně i fáze skelné, tvořené živcovou taveninou, přičemž do reakce se zapojí pouze hlinité ionty z rentgen-amorfního podílu. Vzhledem k tomu, že se reakce účastní pouze hlinité ionty v tetraedrické, příp. pentaedrické koordinaci, je nutné znát nebo odhadnout jejich množství v rentgen-amorfním podílu. Z toho důvodu byla provedena spektroskopie ^{27}Al MAS NMR, která měla přinést další zpřesnění znalostí o vnitřní struktuře, zejména upřesnit množství a koordinaci hlinitých iontů v použitém popílku.

Záznam z ^{27}Al MAS NMR použitého popílku je zobrazen na Obr. 12. Z grafu je patná přítomnost hliníku v oktaedrické koordinaci, pík na 0 ppm a hliník tetraedrické koordinace representuje pík na 58 ppm. Z velikostí píků je zřejmé, že převládá množství tetraedricky koordinovaného hliníku.



Obr. 12 Záznam z ^{27}Al MAS NMR monodisperzního popílku, IV – tetraedricky koordinovaný hliník, VI – oktaedricky koordinovaný hliník

Z prací zabývajících se změnami koordinací hliníku v kaolínu při jeho transformaci za zvýšených teplot na mulit, je zřejmé, že oba píky dosahují v mulitu stejných intenzit [107]. To znamená, že v čistém mulitu je prakticky stejné množství tetraedricky a oktaedricky koordinovaného hliníku. Na základě tohoto předpokladu lze prohlásit, že rozdíl v množství mezi oběma koordinacemi hliníku náleží rentgen-amorfnímu podílu. Vzhledem k obsahu oxidu draselného z chemického složení lze předpokládat určité množství živcové taveniny, která také obsahuje podíl Al-iontů v koordinaci VI. Proto je nutné snížit celkové množství oxidu hlinitého o podíl Al_2O_3 připadající právě živcové tavenině (výpočet ze stechiometrie draselného živce) s použitím množství K_2O z chemické analýzy: $2,3 \times 102/94 = 2,49$ hm. % Al_2O_3 . Tuto úvahu lze shrnout v následujících rovnicích.

$$\text{Al}_{\text{M,RTG}} = \text{Al}_{\text{C}} - \text{Al}_{\text{ž}} \quad (1)$$

$$\text{Al}_{\text{MIV}} = \text{Al}_{\text{MVI}} \quad (2)$$

$$\text{Al}_{\text{M,RTG}} = \text{Al}_{\text{MIV}} + \text{Al}_{\text{MVI}} + \text{Al}_{\text{RTG IV}} \quad (3)$$

$$\text{Al}_{\text{RTG IV}} = \text{Al}_{\text{M,RTG}} - (\text{Al}_{\text{MIV}} + \text{Al}_{\text{MVI}}) = \text{Al}_{\text{IV}} - \text{Al}_{\text{MVI}} \quad (4)$$

kde

$\text{Al}_{\text{M,RTG}}$ množství Al_2O_3 v mulitu a rentgen-amorfním podílu

Al_{C} celkové množství Al_2O_3 v popílku

$\text{Al}_{\text{ž}}$ množství Al_2O_3 v reziduu živce

Al_{MIV} množství tetraedricky koordinovaného Al v mulitu

Al_MVI množství oktaedricky koordinovaného Al v mulitu

Al_{RTG} IV .. množství tetraedricky koordinovaného Al v rentgen-amorfním podílu

Al VI množství oktaedricky koordinovaného Al

Al IV množství tetraedricky koordinovaného Al

Množství jednotlivých koordinací hliníku lze orientačně určit z křivky pořízeného záznamu ²⁷Al MAS NMR pro polydisperzní popílek na základě rovnice (5), v které vyhodnocení ploch pod hlavními vrcholy může sloužit jako podklad ke kvalifikovanému odhadu uspořádání hlinitých iontů.

Chemická analýza prokázala 29,61 hm. % oxidu hlinitého. Podíl Al₂O₃ v živcové tavenině (výpočet ze stechiometrie draselného živce) s použitím množství K₂O z chemické analýzy je $2,3 \times 102/94 = 2,49$ hm. % Al₂O₃. Podíl ploch odečtený z ²⁷Al MAS-NMR analýzy je 27 % oktaedrického Al-iontu a 73 % je podíl tetraedrický. Protože bylo řečeno, že v mulitu jsou oba podíly vyrovnány a současně je v oktaedrickém postavení vůči kyslíku i Al-iont obsažený v živcové tavenině pak vychází:

$29,61 \text{ hm. \%} - 2,49 \text{ hm. \% (Al}_2\text{O}_3 \text{ v živcové tavenině)} = \text{zbývá } \mathbf{27,12 \text{ hm. \% Al}_2\text{O}_3$, které se dělí podle výše zmíněného podílu 27 : 73

tj.

$27,12 \times 0,27 = 7,33 \text{ hm. \% oktaedricky koordinovaný hliník}$

$27,12 \times 0,73 = 19,79 \text{ hm. \% tetraedricky koordinovaný hliník}$

Pravděpodobné množství rentgen-amorfního tetra-koordinovaného hliníku pak vychází:

$19,79 - 7,33 = \mathbf{12,46 \text{ hm \%}}$ připadá na maximální množství hliníku v koordinaci, kterou lze alkalicky aktivovat. (Výpočet vychází z toho, že v mulitu jsou obě složky zastoupeny proporcionálně, tj. 1:1). Jednotlivé výsledky odhadu jsou shrnuty v Tab. 8, Tab. 9.

$$(Al \text{ IV}) / (Al \text{ VI}) = SIV / SVI \quad (5)$$

kde

SIV plocha pod píkem IV

SVI plocha pod píkem VI

Tab. 8 Podíl ploch na celkovém množství hliníku v grafu ²⁷Al MAS NMR

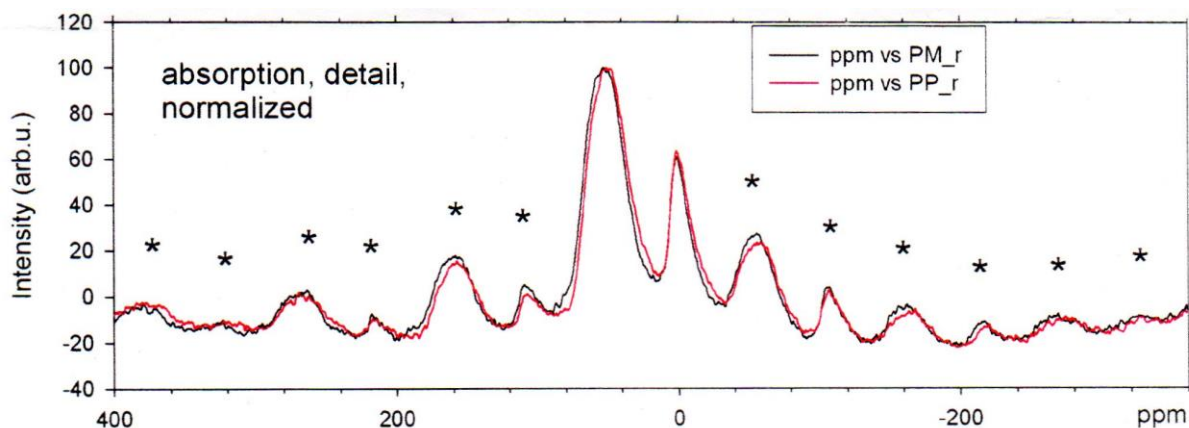
Podíl ploch pod píky IV a VI		Podíl Al ₂ O ₃ v popílku	
SVI	SIV	Al _C	Al _ž
27 %	73 %	29,61 %	2,49 %

Tab. 9 Množství reaktivního hliníku na základě odhadu z analýzy ^{27}Al MAS NMR

Podíly jednotlivých koordinací Al_2O_3 v popílku		Množství Al_2O_3 v popílku	
Al VI = Al_{MIV}	Al IV	$\text{Al}_{\text{M,RTG}}$	$\text{Al}_{\text{RTG IV}}$
7,33 %	19,79 %	27,12 %	12,46 %

Z tohoto kvalifikovaného odhadu lze z celkového množství oxidu hlinitého zjištěného pomocí chemického rozboru využít jen necelou polovinu (42,69 %) pro uvažovanou alkalizaci a tvorbu 3D geopolymerní sítě. Ostatní Al_2O_3 je v popílku součástí mulitu nebo živcové taveniny. Do geopolymerní reakce se tak zapojí místo původního množství 29,61 hm. % Al_2O_3 pouze 12,46 hm. %.

Při porovnání záznamu ze spektroskopie ^{27}Al MAS NMR lze konstatovat, že zastoupení reaktivních hliníků je v obou druzích popílků totožné, viz Obr. 13.



Obr. 13 Záznam z ^{27}Al MAS NMR, porovnání popílků

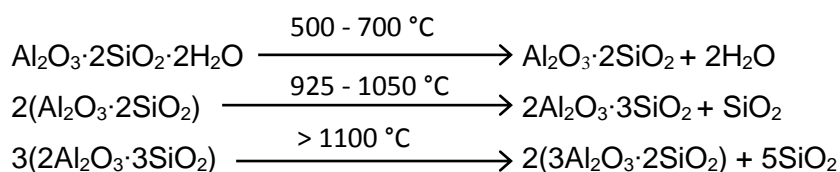
3.2.6 Původ SiO_2 v popílku

Podobně jako v případě oxidu hlinitého je v živcové tavenině obsaženo i množství SiO_2 , které odpovídá stechiometrii, tj. $2,3 \times 360/94 = 8,8$ hm. %

Z celkového množství hlinitého oxidu podle chemické analýzy lze stanovit množství oxidu křemičitého opět ze stechiometrie ideálního vzorce kaolinitu,

$$\text{tj. } (29,61 - 2,49) \times 120/102 = 31,9 \text{ hm. \%}$$

Z celkového množství oxidu křemičitého $56,59$ hm. % - $8,8 - 31,90 = 15,89$ hm. % SiO_2 lze stanovit jako volný křemen v popel. Přechodem kaolinitického podílu na spinel a později na mulit se uvolňuje další SiO_2 podle následujících rovnic:



Lze uvažovat o tom, že při tavení živce vzniká tavenina nejen ze samotného minerálu, ale současně je taven i přítomný křemen a množství taveniny bude s největší pravděpodobností podstatně větší než množství, které by odpovídalo samotnému živci.

3.3 Hydroxid sodný

Pro přípravu směsi byl zvolen pevný hydroxid sodný v šupinkách o čistotě 98 % od firmy PENTA.

3.4 Vodný roztok křemičitanu sodného – vodní sklo

Zdrojem rozpuštěných křemičitanů bylo vodní sklo sodné 36/38. Jeho chemické složení je patrné z následující tabulky Tab. 10. Hodnoty jsou převzaty od výrobce Vodní sklo a.s. [108]

Tab. 10 Složení sodného vodního skla 36/38 [108]

Hustota [kg/m ³]	Silikátový modul Ms	Na₂O [%]	SiO₂ [%]	H₂O [%]
1328 - 1352	3,3	8	26,5	65,5

4. Metodika hodnocení vzorků

4.1 Použité metody analýz a přístrojové vybavení

XRF - rentgenfluorescenční analýza

Rentgenfluorescenční (XRF) spektrometrie je jednou z nejpoužívanějších aplikací atomové spektroskopie subvalenčních elektronů v běžné analytické praxi. Tato metoda využívá interakci rentgenového záření s atomy vzorku [109] a nejčastěji se používá pro analýzu hlavních a stopových prvků pevných materiálů. Vlivem rentgenového záření dojde k vyražení elektronu z některé vnitřní dráhy, uvolněné místo je okamžitě zaplněno elektronem z vyšší hladiny zároveň s vyzářením energetického rozdílu ve formě fotonu. Tyto energetické rozdíly jsou charakteristické pro jednotlivé prvky a umožňují určit složení neznámé látky. Emitovaná energie ve formě RTG záření je následně zachycena detektorem a pomocí výpočetní techniky je signál zpracován do charakteristických spekter. Pro chemické analýzy byl v této práci použit rentgen-fluorescenční analyzátor Spectro IQ od firmy Spectro, Kleve, Německo. Získaná data byla vyhodnocena pomocí počítačového programu XLabPro.

XRD - rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je metoda založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Rentgenové záření při kontaktu s atomem rozkmitá elektronové obaly atomů a ty se stanou zdrojem sekundárního RTG záření. Interference sekundárního záření způsobí v různých směrech zesílení a zeslabení a vede k tvorbě difrakčního obrazce. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu [110].

Mineralogické složení použitého popílku bylo zjišťováno na přístroji Philips Source Data digitálním záznamem naměřených intenzit. Naměřená difrakční spektra byla zpracována pomocí programu X'Pert High Score.

MAS-NMR - spektroskopie nukleární magnetické rezonance v pevné fázi

Spektroskopie nukleární magnetické rezonance neboli NMR spektroskopie (zkratka NMR pochází z angl. Nuclear magnetic resonance) je fyzikálně-chemická metoda využívající interakce atomových jader (s nenulovým jaderným spinem) s magnetickým polem. Atomové jádro se spinem se chová jako magnetický dipól a v magnetickém poli se vektor magnetického momentu jádra orientuje ve směru případně proti směru vnějšího magnetického pole. Následným působením radiofrekvenčního pulsu dojde k překlopení vektoru magnetického momentu jádra a jeho rotace indukuje proudový signál v detekční cínce. Při relaxaci se úhel vektoru magnetizace snižuje, a tak klesá i indukovaný proud, tím

se získá závislost intenzity signálu na čase. Pomocí Fourierovy transformace je původní záznam převeden na závislost intenzity signálu na frekvenci. Na základě NMR spektroskopie lze určit složení a strukturu molekul zkoumané látky i jejich množství [111].

NMR spektroskopie může být využita i na zkoumání struktury pevných vzorků, v tomto případě ji lze označit jako NMR spektroskopie v pevné fázi. Při analýze vzorek rotuje frekvencí až 35kHz a osa rotace musí svírat se směrem vnějšího magnetického pole úhel $54,7^\circ$. Tomuto úhlu se říká „magický“, protože právě při rotaci pod tímto úhlem se spinový systém tuhé látky začíná chovat jako by byl v roztoku [112]. Od toho pochází i název MAS NMR (magic angle spinning). Pomocí spektroskopie NMR lze zjišťovat vnitřní uspořádání neznámé látky a nachází uplatnění v řadě odvětví (lékařství, farmacie, biologie, chemie). V oblasti výzkumu geopolymerů ji lze využít jako doplňující analýzu pro zjišťování vnitřní struktury geopolymerů a surovin pro jejich přípravu [41, 43, 107, 113-116].

NMR spektroskopie v pevné fázi byla měřena na přístroji Bruker Avance 500 WB/US NMR spectrometer (Karlsruhe, Německo, 2003).

FTIR - infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

FTIR (Fourier transform infrared (spectroscopy)) je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení struktury anorganických látek. Tato technika využívá infračervené záření a schopnost látky pohlcovat určitá spektra tohoto záření. Při analýze se měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Schopnost absorbovat dané kmitočty infračerveného záření je charakteristická pro každý druh výchozí látky. Tato vlastnost nám umožňuje určit neznámou látku pomocí infračerveného spektra zkoumané látky. Infračervené spektrum je analytickým výstupem, který je grafickým zobrazením funkční energie. [117].

Infračervené spektrum použitého popílku bylo měřeno spektrometrem Nicolet 7600 (Thermo Nicolet Instruments Co., Madison, USA) s DTGS detektorem a KBr paprskovým rozdělovačem. Spektra byla hodnocena pomocí programu Nicolet OMNIC verze 7.3.

Analýza velikosti částic

Velikost částic popílku, respektive distribuce velikosti částic byla měřena na laserovém granulometru CILAS 920 s rozsahem $0,7 - 400 \mu\text{m}$ a Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments Ltd., Velká Británie) pro rozsah $0,02 - 2000 \mu\text{m}$. Oba dva přístroje využívají světelnou difrakci na částicích, které procházejí tzv. průtokovou optickou celou přes laser. Fotodetektorem je následně snímána intenzita dopadajícího světla a interferenční obrazce vznikající rozptylem laserového paprsku na procházejících částicích. Signál z detektoru je přenášen do počítače a následně zpracováván.

Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie využívá na rozdíl od světelné mikroskopie urychlené elektrony, které díky kratší vlnové délce než mají fotony, umožňují elektronovému mikroskopu vyšší rozlišovací schopnost. Podle toho zda elektrony projdou vzorkem nebo se od něj odrazí, rozlišujeme transmisní elektronový mikroskop (TEM) a rastrovací elektronový mikroskop (SEM).

Povrch solidifikovaného popílku byl studován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Vzorky byly pozlaceny katodovým rozprašovačem K550X Emitech v argonové atmosféře a zkoumány skenovacím elektronovým mikroskopem Quanta 450. Rentgenová mikroanalýza chemických prvků byla pořízena pomocí EDS (energy dispersive spectrometer). Získaná data byla zpracována softwarem EDAX TSL OIM s korekcí ZAF.

5. Metodika přípravy vzorků

5.1 Příprava vzorků

Pro přípravu směsí byly použity následující materiály a přístroje: NaOH, vodný roztok křemičitanu sodného, destilovaná voda, elektrárenský úletový popílek z elektrárny Opatovice, hřídelová vrtačka s míchadlem, vibrační stůl Brio VSB-15, sušárna KBC G100/250, laboratorní váhy.

Vzorky se připravovaly z odměřených složek dle navržených molárních poměrů. Navážené množství NaOH bylo smíchané s odměřeným roztokem vodného křemičitanu sodného. Tato reakce je silně exotermická, proto byl roztok smíchán s popílkem až po jeho ochlazení na pokojovou teplotu. Ochlazený roztok byl přidán do odváženého množství popílku a směs byla míchána hřídelovou vrtačkou po dobu 10 minut. Následně byla směs hutněna 10 minut na vysokofrekvenčním vibračním stole, tím došlo k odstranění části vzduchu, který se dostal do směsi při míchání popílku s roztokem alkalického aktivátoru. Takto připravená popílková směs byla naplněna do forem a vzorky byly vloženy do sušárny, ve které vlivem zvýšené teploty dochází k urychlení alkalické aktivace popílku a k rychlému nárůstu pevnosti vzorků. Doba během tohoto procesu byla na základě průběžně získávaných zkušeností stanovena na 18 hodin, při teplotě ošetření vzorků 60°C. Po odformování byly vzorky ponechány volně v laboratoři, ve které docházelo vlivem provozních podmínek k výraznému kolísání teploty.

5.2 Stanovení limitních faktorů pro průběh alkalizace popílku

5.2.1 Určení minimální a maximální koncentrace NaOH ve směsi

Tab. 11 Složení vzorků pro hodnocení vlivu alkálií, w - voda, c - popílek, Akt - alkalický aktivátor, Ms = SiO₂/Na₂O

Označení Vzorku	Směs - S (Akt + c)					Akt
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	w/c	Ms
S5	0,80	3,61	0,22	18,32	0,33	2,15
S7	0,91	3,61	0,25	16,07	0,33	1,89
S9	1,02	3,61	0,28	14,31	0,33	1,68
S10	1,08	3,61	0,30	13,57	0,33	1,60
H1S10	1,08	3,61	0,30	14,93	0,36	1,60
H2S10	1,08	3,61	0,30	15,39	0,37	1,60
S11	1,14	3,61	0,32	12,90	0,33	1,52
S13	1,25	3,61	0,35	11,74	0,33	1,38
S15	1,36	3,61	0,38	10,78	0,33	1,27

Tabulka Tab. 11 ukazuje složení vzorků z monodisperzního popílku (letní), které je popsáno pomocí molárních poměrů hlavních reakčních prvků. Při návrhu jednotlivých vzorků se vycházelo z molárních poměrů, které byly popsány Davidovitem [18] a jsou uvedeny v kapitole 1.2.4. Pro průběh reakce je rozhodující dostatečné množství alkalických iontů,

jejichž množství by mělo odpovídat množství reaktivních hlinitých iontů, které byly kvantitativně stanoveny analýzou MAS-NMR. Molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by se měl blížit jedné, aby došlo k vyrovnání záporného náboje ve všech tetraedricky uspořádaných hlinitých iontech v molekule geopolymeru. Proto byl sledován vliv změny množství alkálií ve směsích a molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ byl měněn v rozmezí 0,8 až 1,36. Obsah ostatních složek ve směsi byl konstantní. Jejich molární poměry byly zvoleny tak, aby korespondovaly s intervaly navrženými Davidovitsem [18]. Pouze v případě poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ došlo vlivem větších změn alkálií a konstantnímu množství vody ve směsi k výraznějšímu překročení navrhovanému intervalu na obou koncích. V tabulce je dále uvedeno množství vody ve směsi a silikátový modul M_s použitého alkalického aktivátoru.

Tab. 12 Složení vzorků pro hodnocení vlivu popílku, w - voda, c - popílek, Akt - alkalický aktivátor, $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Označení vzorku	Směs - S (Akt + c)					Akt
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	w/c	M_s
S9PP	0,79	3,28	0,24	15,05	0,27	1,77
S11PP	0,88	3,28	0,27	13,65	0,27	1,60
S13PP	0,96	3,28	0,29	12,47	0,27	1,47

Tabulka Tab. 12 popisuje navrhované složení pro směsi z polydisperzního (zimního) popílku. Vzhledem k lepším výsledkům při nižším molárním poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ v případě monodisperzního popílku, bylo množství alkálií sledováno pouze v intervalu 0,79 - 0,96. Zároveň došlo ke snížení množství roztoku ve směsi. Přidávané množství roztoku bylo stanoveno tak, aby byla zachována stejná viskozita nutná ke zpracování směsí z obou druhů popílku. Pro porovnání tekutostí vyrobených směsí byl měřen čas potřebný k průtoku jednotlivých směsí (120 g) přes nálevku. Toto snížení je pravděpodobně způsobeno mechanicko-fyzikálními vlastnostmi popílku. Díky tomu došlo i k mírnému snížení ostatních poměrů.

Tab. 13 Složení vzorků, w - voda, c - popílek, Akt - alkalický aktivátor, $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

Označení Vzorku	Směs - S (Akt + c)					Akt
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	w/c	M_s
S9FA10	0,72	3,15	0,23	16,93	0,273	1,77
S9FA20	0,66	3,04	0,22	18,80	0,278	1,77
S9FA30	0,61	2,94	0,21	20,68	0,282	1,77
S9FA40	0,57	2,86	0,20	22,56	0,286	1,77
S9FA50	0,53	2,80	0,19	24,44	0,289	1,77

V tabulce Tab. 13 je popsáno složení směsí, do kterých byl přidáván popílek a voda tak, aby se jejich tekutost významně neměnila. Tím docházelo u směsí k postupnému snižování zejména sodných iontů. Zároveň by dle dosavadních zkušeností mělo docházet k zvýšenému výkvětu. Do vybrané směsi (S9PP) se přidával popílek a voda při zachování konstantního poměru popílek/voda = 3. Minimální množství přidaného popílku bylo 10% z hmotnosti popílku

ve vybrané směsi. Maximální množství bylo 50%. Tento interval byl odstupňován po deseti procentech. Z tabulky je zřejmé, že se vzrůstajícím množstvím vody a popílku ve směsi výrazně klesají molární poměry $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pod hranici navrhovaných složení, je tedy pravděpodobné, že zejména u posledních vzorků bude průběh reakce velice slabý nebo žádný.

5.3 Vliv tepelného ošetření a následného uložení vzorků

Správné podmínky ošetření vzorků po odlití a jejich uložení jsou důležitými faktory, které ovlivňují nárůst pevnosti i zrání vzorků. U betonu má doba zrání standardně hodnotu 28 dnů. V případě vzorků z alkalických aktivovaných materiálů je určení doby, od které budou přírůstky pevnosti minimální, složitější a záleží na druhu výchozí suroviny a technologickém procesu přípravy. Proto bylo nutné experimentálně stanovit co nejpřesněji vliv teploty a délky tepelného ošetření. Experimentální zjištění postupu tepelného ošetření spočívalo v určení minimální teploty a minimální délky tohoto ošetření. Lze předpokládat, že uložení vzorků po tepelném ošetření má také vliv na nárůst pevnosti, proto byl sledován i vliv různého prostředí na nárůst pevnosti připravených vzorků po tepelném ošetření.

5.3.1 Vliv doby tepelného ošetření

Během těchto testů byla vybraná směs (S15) ve formách vystavena zvýšené teplotě v různých časových intervalech. Čtyři série vzorků byly ošetřeny při teplotě 60 stupňů po dobu 6, 12, 18 a 24 hodin. Následně byla měřena pevnost v tlaku takto ošetřených vzorků pro zjištění vhodné doby tepelného ošetření.

5.3.2 Vliv teploty tepelného ošetření volně uložených vzorků v sušárně s vnitřní cirkulací vzduchu

Výsledná pevnost je ovlivněna nejenom délkou tepelného ošetření, ale i samotnou teplotou během tohoto procesu. Proto byly zhotoveny tři série vzorků, u kterých byla teplota ošetření 40, 60 a 80°C. Vzorky byly při těchto teplotách ponechány v sušárně 18 hodin. Dolní hranice teploty je pak dána okolní teplotou v laboratoři.

5.3.3 Vliv teploty a vlhkosti při stabilizaci vzorků

Během první fáze experimentů, při které se zjišťoval vliv alkálií na výslednou pevnost, byl sledován i vliv uložení vzorků během zrání v různých prostředích. Vzorky byly po dobu zrání, tj. v čase od vyndání ze sušárny a odformování až do doby před měřením pevností, ošetřeny za následujících podmínek:

- 1) Trvalé ponoření vzorků ve vodě
- 2) Vzorky uložené při konstantní vlhkosti (uložené v uzavřeném igelitovém sáčku)
- 3) Vzorky volně uložené v laboratoři
- 4) Uložení vzorků po odformování do sušárny

V případě metody popsané v bodě 3) byly vzorky umístěny v laboratoři při teplotě 18 - 22°C a relativní vlhkosti 50 - 60%. Podle bodu 4) byly vzorky po odformování umístěny v sušárně po dobu 18 hodin při teplotě 80 °C.

5.4 Zkoušky vybraných mechanických vlastností

5.4.1 Pevnost v tlaku prostém

Vzorky z různých směsí bylo nutné mezi sebou porovnávat, aby se mohl posoudit vliv sledovaného faktoru. K tomu bylo potřeba zvolit vhodnou stavovou veličinu, která by sloužila pro objektivní porovnání vyrobených vzorků. Nejsnáze měřitelnou a zároveň často používanou stavovou veličinou, která charakterizuje materiál, je pevnost v prostém tlaku. Proto byl tento druh zkoušky zvolen pro porovnání rozdílů mezi jednotlivými směsmi po alkalické aktivaci.

Pro zkoušky pevnosti v tlaku byly vzorky odlity do silikonových forem tvaru válce s průměrem podstavy 50 mm a výškou 80 mm. Po odformování byly u vzorků zarovnaný základny, aby nedocházelo na lisu k ovlivnění výsledku nerovnostmi na povrchu. Poté byla měřena pevnost v tlaku vždy 24 hodin po vyjmutí vzorků ze sušárny a jejich odformování. Následně byly zkoušky prováděny periodicky po týdnu od odformování, tedy od vyndání vzorků ze sušárny. Tyto testy probíhaly v případě sledování vlivu alkálií po dobu 2 měsíců. V ostatních případech byly testy uskutečněny vždy minimálně druhý den a po 4 týdnech. Vzorky byly během zrání umístěny volně v laboratoři. V případě jiného způsobu uložení je tato změna uvedena v příslušné kapitole. Metodika zkoušky pevnosti v tlaku vycházela z normy ČSN EN 12390-3 [118].

5.4.2 Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu stanovená pomocí zatěžování jedním břemenem uprostřed byla měřena na trámčích 40 x 40 x 200 mm a byla měřena pouze u směsi vybrané na základě výsledků zkoušek v tlaku. Průběh zkoušky pevnosti v tahu za ohybu vycházel z normy ČSN EN 12390-3 [119].

5.4.3 Statický modul pružnosti v tlaku

Jednou z hlavních materiálových charakteristik každého materiálu je modul pružnosti E, který popisuje schopnost materiálu chovat se pod určitým zatížením do jisté míry pružně a určuje, jak moc se bude daný materiál pod zatížením deformovat [120]. Při měření statického modulu v tlaku se vycházelo z normy ČSN ISO 6784 [121]

5.4.4 Zkoušky soudržnosti alkalicky aktivovaného popílku s ocelí

Pro zkoumání pojivových vlastností alkalicky aktivovaného popílku byly vyrobeny speciální formy a poté připraveny vzorky, na kterých se měřila soudržnost mezi alkalickým

materiálem a ocelí. Soudržnost je v těchto případech definována jako maximální pevnost, při níž dojde k porušení na rozhraní geopolymery a oceli. Tyto zkoušky jsou rozděleny do tří typů dle způsobu namáhání a jsou zobrazeny na Obr. 14. V případě prvního typu se jedná o stanovení maximální pevnosti v tahu, při níž dojde k porušení vzorku mezi ocelí a válcem z alkalicky aktivovaného popílků. V dalších dvou případech se jedná o maximální smykovou pevnost potřebnou k vytržení výztuže ze vzorku typu 2 a 3. Tyto pevnosti σ_s jsou rovny dle typu vzorku:

$$\text{a) Typ 1 } \sigma_{s \max 1} = F / \left(\pi \cdot r_1^2 \cdot \frac{h_2}{2} \right) \text{ [MPa]} \quad (6)$$

$$\text{b) Typ 2 } \sigma_{s \max 2} = F / \left(\pi \cdot d_2 \cdot \frac{h_2}{2} \right) \text{ [MPa]} \quad (7)$$

$$\text{c) Typ 3 } \sigma_{s \max 3} = F / \left(\pi \cdot d_3 \cdot \frac{h_3}{2} \right) \text{ [MPa]} \quad (8)$$

F [N]..... síla, při níž dojde k porušení vzorku

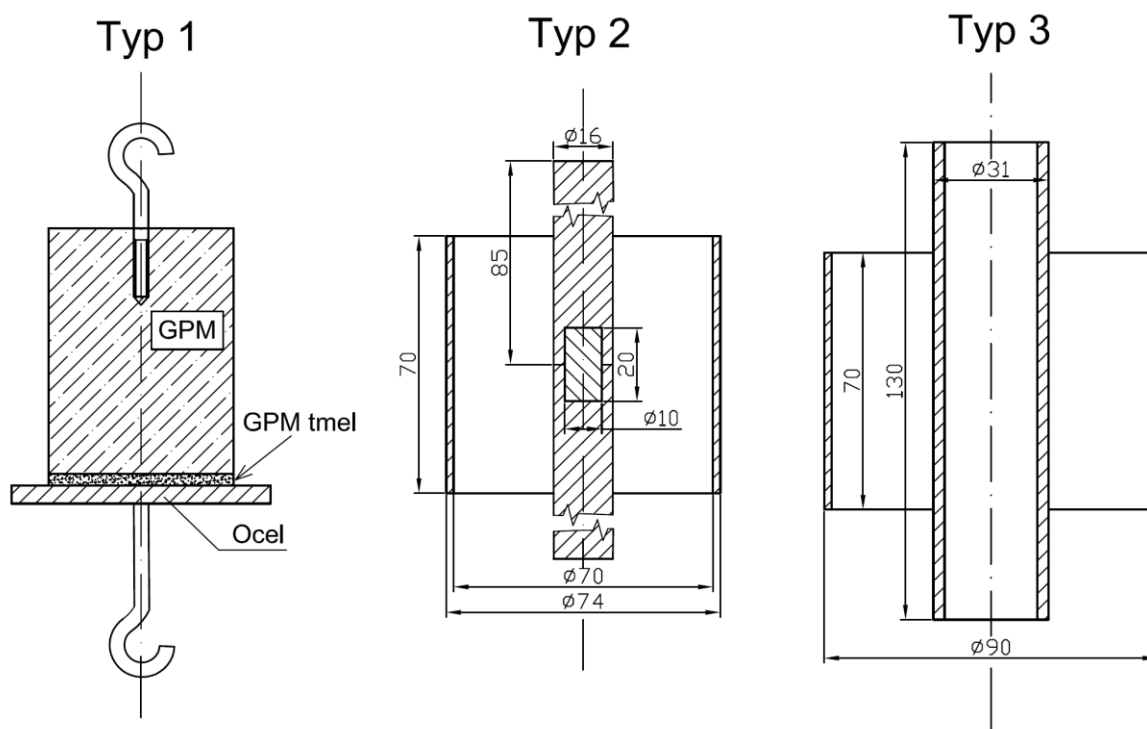
r_1 [mm] poloměr vzorku geopolymery (Typ 1)

d_2 [mm]..... průměr výztuže zalité ve vzorku (Typ 2)

h_2 [mm]..... výška vzorku (Typ 2)

d_3 [mm]..... průměr výztuže zalité ve vzorku (Typ 3)

h_3 [mm]..... výška vzorku (Typ 3)



Obr. 14 Náčres vzorků a forem pro zkoušky soudržnosti

5.5 Hodnocení vybraných fyzikálních vlastností

V průběhu testování pevnosti byla u vzorků sledována tvarová stálost a vývoj hmotnosti od vyndání vzorků ze sušárny. Před každou zkouškou byly u vzorků měřeny jejich rozměry a stanoveny jejich hmotnosti. Na základě těchto měření bylo sledováno, zda nedochází k objemovým změnám vzorků. Z naměřených hodnot byla počítána objemová hmotnost podle vzorce

$$\rho_v = m_v/V_v \quad (9)$$

Kde ρ_v značí objemovou hmotnost vzorku v kg/m^3 , m_v hmotnost vzorku v kg a V_v objem vzorku v m^3 . Objem vzorku byl spočítán z průměru naměřených hodnot výšek a diametrů naměřených na třech místech ze vzorce $V_v = \pi r^2 h$. Kde r je poloměr válcového vzorku, h je výška vzorku a π je 3,14.

Po čtyřech týdnech od odformování byla u vzorků zjišťována hodnota nasákavosti. Zkouška nasákavosti spočívala v ponoření vzorku do vody a jeho cyklickému vážení v časových intervalech. Hmotnost nasáklého vzorku byla stanovena v okamžiku, kdy další ponoření vzorku do vody nezvyšovalo jeho hmotnost. Poté byla stanovena nasákavost vzorku ze vzorce

$$NV = (m_n - m_s)/m_s [\%]. \quad (10)$$

NV [%] *nasákavost*

m_n [kg] *hmotnost nasáklého vzorku*

m_s [kg] *hmotnost vysušeného vzorku*

5.6 Pomocné metody hodnocení vzorků

V průběhu zrání vzorků byl vizuálně kontrolován jejich stav, zejména byl sledován výskyt trhlinek nebo prasklinek a strukturní nestálosti. Pod tímto termínem je myšleno takové porušení vzorku, které nastává na povrchu nebo v celém objemu, prasknutí vzorku, případně jeho tečení. Další navrženou metodou zjišťování kvality výsledných vzorků představovalo jejich ponoření po odformování do vody. Při této metodě se opět vizuálně hodnotil jejich stav, tzn. výskyt trhlinek, objemové nestálosti a případné rozpouštění vzorků. Vizuální kontrola i ponoření vzorků do vody sloužilo k vyřazení těch směsí, u kterých vzorky po tepelném ošetření vykazovaly nějaký druh porušení.

5.7 Chemická odolnost alkalicky aktivovaných materiálů

Na vybrané směsi byla zkoušena chemická odolnost. Ta je v případě této práce chápána jako schopnost vzorku odolávat kyselému prostředí. Chemická odolnost byla sledována na vzorcích vystavených působení roztoků kyseliny sírové. Vzorky byly ponořeny do dvou roztoků, koncentrované a 20% kyseliny sírové. Po nasáknutí byly vzorky zváženy a poté ponechány v roztoku. Po 7, 14 a 21 dnech byla měřena jejich hmotnost.

5.8 Hodnocení tepelných vlastností

Z literatury je známo, že alkalicky aktivované materiály snesou vysoký stupeň tepelného zatížení a zároveň u nich při kontaktu s ohněm nedochází k hoření a úniku zplodin [82, 122, 123]. To je dáno jejich anorganickou podstatou. Dále je u těchto materiálů známo, že i při vystavení ohni a žáru si zachovávají stabilitu a nedochází u nich k rozpadu. U betonu nastává rozpad jeho struktury už při teplotě nad 300°C. K ověření těchto vlastností bylo v rámci možností vybavení laboratoře přistoupeno k experimentům, jež by tyto vlastnosti potvrdily.

První experiment spočíval v měření vyzařovaného tepla za deskou, která byla z druhé strany vystavena působení teploty 500°C. Teploty se snímaly pomocí termočlánků ve vzdálenosti 5 a 20 mm od desky. Druhý experiment se zabýval šířením tepla v alkalicky aktivovaném popílku, který byl na jedné straně vystaven působení plamene plynového hořáku. Změny teploty uvnitř materiálu byly zaznamenávány 6 termočlánky ve vzdálenostech 3, 8, 13, 18, 28 a 38 mm od čela vzorku, který byl v kontaktu s plamenem.

Další dílčí krok představoval výpočet měrné tepelné kapacity alkalicky aktivovaného materiálu. Z fyzikálního hlediska tato hodnota vyjadřuje množství tepla, které přijme nebo odevzdá 1 kg materiálu, aby se zahřál, respektive ochladil o 1°C. Pro výpočet hodnoty neznámé měrné tepelné kapacity lze využít směšovací kalorimetr. Při tomto experimentu se zjišťuje teplo odevzdané vzorkem na ohřátí vody a kalorimetru. Odevzdané teplo se proto rovná součtu tepla ohřáté vody v kalorimetru a tepla ohřátého kalorimetru. Z těchto hodnot lze dopočítat neznámou měrnou tepelnou kapacitu měřeného vzorku z kalorimetrické rovnice, která má následující tvar:

$$K(t - t_k) + m_1 c_1 (t - t_1) = m_{AAP} c_{AAP} (t_{AAP} - t) \quad (11)$$

$$c_{AAP} = \frac{K(t - t_k) + m_1 c_1 (t - t_1)}{m_{AAP} (t_{AAP} - t)} \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (12)$$

AAP *alkalicky aktivovaný popílek*

K [J·kg⁻¹·K⁻¹] *měrná tepelná kapacita kalorimetru*

t [°C] *celková teplota*

t_k [°C] *teplota kalorimetru*

m₁ [kg] *hmotnost studené vody*

c₁ = 4180 J·kg⁻¹·K⁻¹ *měrná tepelná kapacita vody*

t₁ [°C] *teplota studené vody*

m_{AAP} [kg] *hmotnost vzorku*

c_{AAP} [J·kg⁻¹·K⁻¹] *měrná tepelná kapacita vzorku*

t_{AAP} [°C] *teplota vzorku AAP*

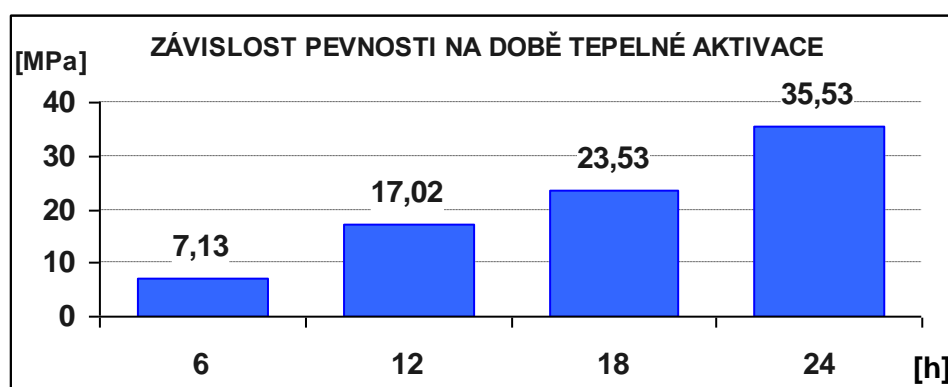
6. Výsledky a diskuze

6.1 Vliv tepelného ošetření a následného uložení vzorků

Analýzy použitého popílku, zejména analýza XRD a ^{27}Al MAS NMR prokázaly, že pouze malá část Al a Si iontů je reaktivních a zapojí se do geopolymerní reakce. Z celkového množství 29,61 hm. % oxidu hlinitého je reaktivních pouze 12,64 hm. %. Vzhledem k tomu, že popílek nebyl před alkalizací mechanicky upravován, tj. nebyl mlet, dalo se předpokládat, že geopolymerní reakce bude mít pomalý průběh. Tento předpoklad potvrdilo sledování směsí prvních vzorků, u kterých tuhnutí při laboratorní teplotě probíhalo řádově v dnech. Pro zrychlení reakce byly směsi ošetřovány v sušárně, ve které docházelo vlivem vyšší teploty ke zrychlení vytvrzení. Faktory, kterými je možno ovlivňovat rychlost reakce jsou jak teplota, tak i doba tepelného ošetření. Následující experimenty měly objasnit vliv těchto činitelů.

6.1.1 Vliv doby tepelného ošetření

Vliv tepelného ošetření byl hodnocen na 4 sériích vzorků (směs S15) ošetřených při teplotě 60 stupňů po dobu 6, 12, 18 a 24 hodin. U těchto vzorků byla 24 hodin po tepelném ošetření zjišťována pevnost a výsledky byly zaneseny do grafu, viz Obr. 15. Z grafu je patrný značný nárůst pevnosti s rostoucí délkou tepelného ošetření a na základě výsledků lze jako minimální dobu pro tepelné ošetření navrhnout hodnotu z rozmezí 12 - 18 hodin. Při těchto hodnotách je pevnost vzorků plně dostačující pro manipulaci. Pevnost je sice o třetinu menší než v případě nejdelšího tepelného ošetření, ale zkrácení doby ohřevu do jisté míry sníží náklady spojené s tepelným ošetřením.



Obr. 15 Vliv doby tepelného ošetření směsi na pevnost v tlaku

6.1.2 Vliv teploty během tepelného ošetření

Dalším proměnným faktorem během tepelného ošetření je samotná teplota, které jsou vzorky vystaveny. Proto byly zhotoveny tři série vzorků, u kterých byla teplota ošetření 40, 60 a 80 °C. Vzorky byly při těchto teplotách ponechány v sušárně standardní dobu 18 hodin a pro jejich výrobu byla použita směs S9PP.

Vývoj pevnosti v závislosti na teplotě během ošetření vzorků je popsán v Tab. 14. Z tabulky je zřejmé, že se zvýšením teploty dojde k rychlejší migraci sodných iontů transportovaných vodou a tedy k rychlejší polymeraci, jehož projevem je solidifikace a nárůst pevnosti. Z tabulky je dále patrné, že koncová pevnost je u všech tří sérií shodná. Proto lze prohlásit, že teplota ošetření v rozmezí 40 až 80°C má nejméně výrazný vliv na počáteční nárůst pevnosti. Teplota 40°C se ukázala jako příliš nízká pro urychlení geopolymerizační reakce. Pevnost vzorků byla natolik nízká, že neumožňovala jejich odformování. Pevnost těchto vzorků byla proto měřena samostatně v době, kdy jejich solidifikace umožňovala odformování, ostatní vzorky v této době nebyly měřeny a v Tab. 14 jsou označeny písmenem N. Vlastnosti materiálů ošetřené teplotou 60°C a 80°C nebyly příliš rozdílné a proto je možné s ohledem na snížení nákladů považovat teplotu 60°C za optimální.

Z těchto experimentů ovšem nelze prohlásit, jak by pevnost ovlivňovala kombinace tohoto faktoru a doby tepelného ošetření při dané teplotě. Na základě poznatků z předchozí kapitoly je pravděpodobné, že s rostoucí teplotou by byla potřebná doba pro dosažení stejných pevností kratší. Za upozornění stojí ale i fakt, že teplota může mít vliv i na vnitřní strukturu materiálu, neboť se vzrůstající teplotou dochází v počátečních fázích reakce ke snížení viskozity směsi, což může pravděpodobně vést k vyplavování lehčích částic (nedopalu - uhlíku v popelu) na povrch. Tento předpoklad by dokazovalo různé zbarvení vzorků připravovaných za vyšších teplot, kdy je v jejich horní části patrná zóna s tmavším zbarvením.

Tab. 14 Porovnání vývoje pevností vzorků při různých teplotách ošetření (N - neměřeno)

Teplota ošetření	Vývoj pevností vzorků ze směsi S9PP [MPa]		
	24h	9 dní	28 dní
40°C	0,00	7,53	27,49
60°C	8,52	N	27,10
80°C	12,06	N	32,09

6.1.3 Vliv teploty a vlhkosti při stabilizaci vzorků

Zvýšená teplota během procesu tepelného ošetření vedla k rychlejšímu zesíťování základních stavebních jednotek, proces geopolymerizace by tak měl být po tepelném ošetření dokončen. Poté dochází pomocí polykondenzace k dalšímu propojování již vzniklých sítí v poměrně dlouhém časovém horizontu. Tento proces se projevuje trvalým narůstáním pevnosti. Během této doby mohou na vzorky působit různé okolní vlivy. V následujícím experimentu je hodnocen vliv vlhkostních podmínek na uložené vzorky po odformování. Po standardním tepelném ošetření směsí v délce 18 h a teplotě 60 °C byly vzorky odformovány a uloženy za vlhkostních podmínek uvedených v kapitole 4.1.3.

Tab. 15 Porovnání vývoje pevností vzorků uložených v různých typech prostředí (A - trvalé ponoření vzorků ve vodě, B - Vzorky v konstantní vlhkosti (v uzavřeném igelitovém sáčku), C - Vzorky volně uložené v laboratoři, D - Uložení vzorků po odformování do sušárny

Označení vzorku	Pevnost [MPa]		Pevnosti vzorků po 28 dnech podle místa uložení [MPa]			
	Po 24 h		A	B	C	D
S9	7,1		8,0	10,0	29,4	
S11	17,0		18,8	21,4	25,2	
S13	23,5		23,5	26,3	30,4	
S15	35,5		24,18	27,1	0	
S9PP	C - 8,52	D - 37,55			27,10	54,06

V Tab. 15 jsou shrnuty výsledky z tohoto experimentu. V případě, že došlo k porušení vzorků před měřeními je pevnost uvedená v tabulce 0 MPa. První skupina výsledků představuje pevnosti vzorků 24 h po odformování. V případě vzorků S9PP je zde uvedena pevnost po 24 h vzorků uložených v podmínkách typu C a D. Další skupiny (A - D) popisují pevnosti vzorků po 28 dnech vystavené prostředí dle předchozího seznamu. Z Tab. 15 je zřejmé, že v případě vzorků trvale ponořených ve vodě, došlo ke snížení pevnosti u vzorků S15, tedy u vzorků s nejvyšším podílem alkálií. U vzorků S9 a S11 došlo k mírnému nárůstu pevnosti. Pevnost vzorků S13 zůstala stejná. V případě vzorku S15 to lze vysvětlit nadbytkem sodných iontů ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,36$), jejichž přebytek vede k urychlení reakce. Po tepelném ošetření se pevnost po odformování blíží pevnosti konečné a její pokles během ponoření vzorku ve vodě je způsoben nasáknutím vody do pórovité struktury materiálu. V ostatních případech, kdy je koncentrace alkálií nižší, se lze domnívat, že i když proces hlavní geopolymerizace byl ukončen během tepelného procesu, následná polykondenzace a dotváření sítí nastává významnou měrou i po odformování, to dokazuje nárůst pevností např. v případě vzorků S9. Tento nárůst je nejvyšší v případě suchého prostředí, viz skupina pevností C v Tab. 15.

Tento závěr potvrdil i měření pevností vzorků uložených v prostředí typu D. Nejlepších výsledků bylo dosahováno u směsi S9 z polydisperzního (zimního) popílku, proto měření probíhalo pouze u této směsi a pouze v tomto typu prostředí. Nárůst pevnosti oproti volně uloženým vzorkům byl několikanásobný. Zatímco volně uložené vzorky vykazovaly pevnost kolem 8 MPa, u vzorků po tepelném ošetření byla pevnost 37 MPa, po měsíci pak byla pevnost ještě vyšší, a to 54 MPa, jednalo se tak o vzorky s nejvyšší dosaženou pevností a to díky správnému technologickému postupu ošetření vzorků.

6.1.4 Závěr

Provedení těchto experimentů prokázalo pozitivní vliv tepelného ošetření na průběh geopolymerizace. Nízký stupeň reaktivity je způsoben malým zastoupením reaktivních tetraedrů hliníku v popílku, který byl prokázán analýzou ^{27}Al MAS NMR. Nízkou reaktivitu popílku při jeho alkalizaci je možné zvýšit tepelným ošetřením směsi. Bylo zjištěno, jak

jednotlivé parametry tepelného ošetření ovlivňují proces geopolymerizace a jak je možné urychlit proces zrání vzorků. Následně byl nalezen technologický postup vedoucí k maximálnímu dosažení pevnosti. Poznatky z této kapitoly lze shrnout do následujících bodů:

- Malý podíl reaktivních hlinitých iontů prokázaný při analýze ^{27}Al MAS NMR vede k pomalému procesu geopolymerizace při laboratorních teplotách.
- Reaktivitu použitého popílku je možné zvýšit tepelným ošetřením směsi.
- Vyšší doba tepelného ošetření zvyšuje počáteční pevnost. Doba pro získání vzorků s dostačující pevností leží v rozsahu 12 - 18 hodin.
- Vyšší teplota během tepelného ošetření zvyšuje počáteční pevnost vzorků. Na základě výsledků byla stanovena teplota pro ošetření vzorků na 60°C .
- Výsledky z pevnostních zkoušek vzorků z různých podmínek uložení ukázaly značnou závislost zvyšování pevností podle charakteru prostředí, v kterém byly uloženy.
 - A - U vzorku trvale ponořených do vody došlo k zastavení nárůstu pevnosti.
 - B - Vzorky vystavené konstantní vlhkosti vykazovaly pouze minimální přírůstky pevnosti.
 - C - U vzorků volně uložených v laboratoři docházelo k trvalému nárůstu pevnosti.
 - D - U vzorků umístěných po tepelném ošetření do sušárny došlo k výraznému nárůstu pevnost.
- Vzorky by měli být po tepelném ošetření udržovány v prostředí s nízkou vlhkostí.
- Byl stanoven technologický postup k dosažení nejvyšších pevností vzorků. Tento postup spočívá v tepelném ošetření směsi v sušárně při teplotě 60°C po dobu 18 hodin a následném uložení odformovaných vzorků do sušárny po dobu 18 hodin při teplotě 60°C .

6.2 Stanovení limitních faktorů pro průběh alkalizace popílku

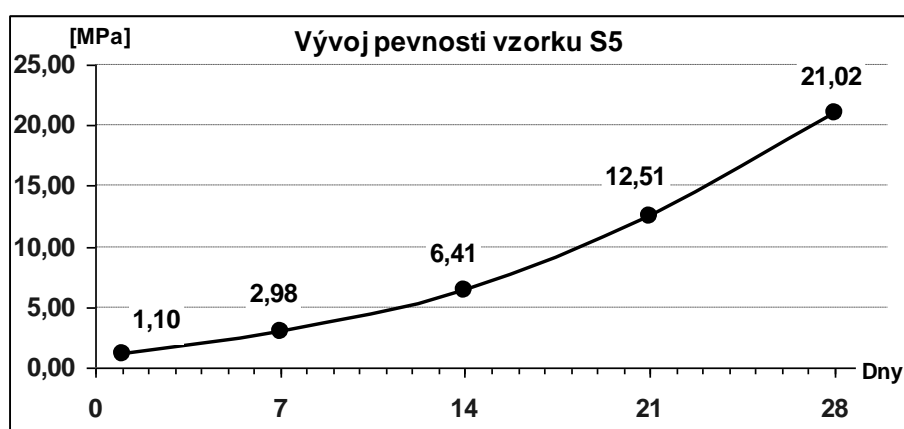
6.2.1 Určení minimální a maximální koncentrace NaOH ve směsi s monodisperzním popílkem

Pro zhodnocení vlivu koncentrace NaOH ve směsi na vlastnosti alkalicky aktivovaného popílku byly připraveny vzorky s různým molárním poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ podle postupu v kapitole 4.1. Složení směsí je uvedeno v kapitole 4.2.1 a zkoušky výsledných vzorků byly prováděny podle kapitoly 5. Urychlení reakce probíhalo v sušárně s vnitřní cirkulací vzduchu, která zajišťovala vyšší vlhkost a minimalizovala odpařování vody z povrchu vzorků. Při přípravě vzorků byla rovněž sledována rychlost tuhnutí a konečný vzhled výsledných vzorků. Vzorky byly po dobu zrání umístěny volně v laboratoři a jejich

pevnost byla měřena v rozmezí 56 dnů, případně 28 dnů pokud došlo k porušení vzorků před uplynutím 56 dnů.

Vzorky S5, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,80$

Tyto vzorky měly molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ z dolního konce navrhovaného intervalu pro tento poměr, viz kapitola 1.2.4. Množství sodných iontů, které jsou potřebné pro vyrovnání záporného náboje tetraedru AlO_4 , je menší než počet volných hlinitých iontů, proto se u nich dal předpokládat pomalý průběh reakce a nejnižší počáteční pevnost a nestabilní struktura. Tyto předpoklady potvrdil i vývoj pevnosti, jenž je patrný z Obr. 16. Hodnoty objemové hmotnosti směsi a vzorku jsou uvedeny v Tab. 16. V této tabulce je zaznamenán i pokles hmotnosti vzorku po 28 dnech od vyndání vzorku ze sušárny po tepelném ošetření.

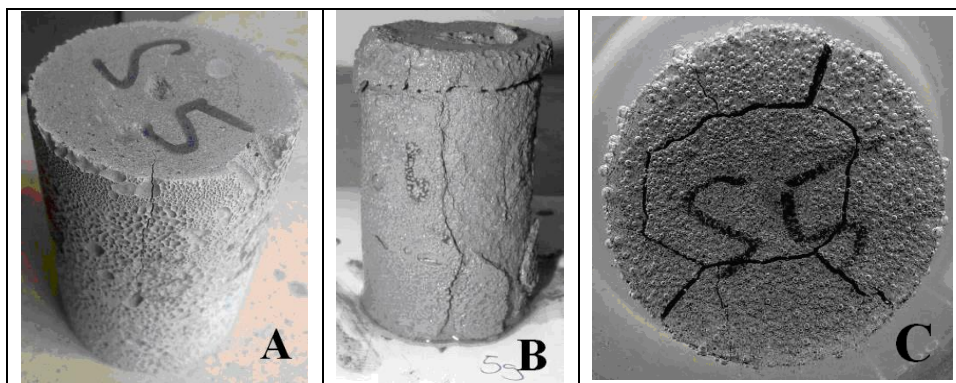


Obr. 16 Vývoj pevnosti vzorků S5

Tab. 16 Objemová hmotnost, nasákovost a přírůstky pevnosti vzorků S5

Objemová hmotnost směsi		1605 kg/m ³
Objemová hmotnost vzorku po 28 dnech		1380 kg/m ³
Pokles hmotnosti během tvrdnutí (po 28 dnech)		12,8 %
Nárůst pevnosti	po 28 dnech	+ 14,29 MPa
	po 56 dnech	+ 20,63 MPa

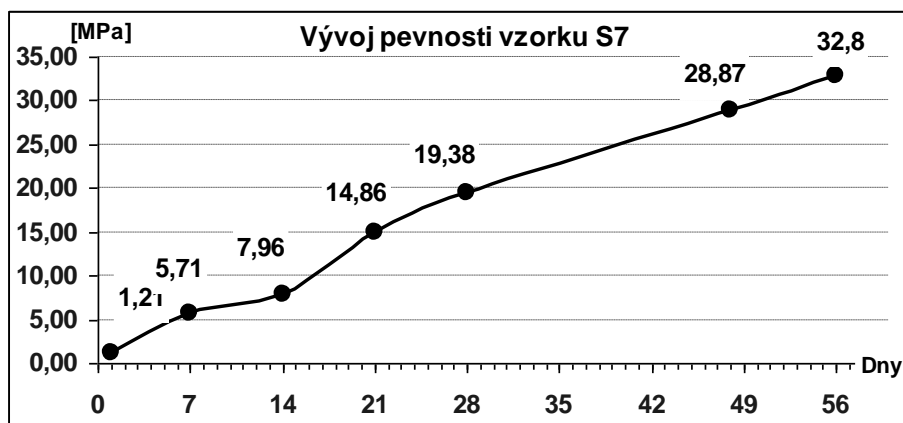
Nárůst pevnosti u vzorků S5 byl minimální a i po týdnu vzorky vykazovaly známky nekompaktní struktury, která se projevila poklesem tvrdosti směrem ke středu vzorku. V samotném středu pak byla hmota vzorku dosud neztvrdlá, což potvrzuje předpoklad nedostatečného množství sodných iontů, nebo málo aktivních hlinitanových tetraedrů. Vzorky z této směsi byly po 28 dnech strukturně nestálé, docházelo u nich k rozvoji trhlin Obr. 17 A. Při ponoření do vody docházelo u vzorků k jejich rozpouštění, viz Obr. 17 B a C. Nežádoucí vlastností, která byla u těchto vzorků pozorována, byla změna tvaru vzorku v prvních dnech po odformování a vylučování pravděpodobně nezreagovaného vodního skla ze struktury vzorku. Tvarová změna vzorku spočívala v sesedání materiálu vlivem gravitační síly.



Obr. 17 Strukturální nestálost a porušování vzorků ve vodě

Vzorky S7, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,91$

U těchto vzorků se pozitivně projevilo zvýšení molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na průběh reakce a na stálost vzorků. Vzorky neprojevily během zrání povrchové trhliny, nedocházelo u nich k rozpouštění ve vodě a byly objemově stálé. Proto lze tuto hranici množství NaOH prohlásit za nejnižší použitelnou pro přípravu alkalicky aktivovaných popílků. Pevnost takto připravených vzorků je zobrazena v grafu na Obr. 18. Objemová hmotnost a nasákavost těchto vzorků je uvedena v Tab. 17. I přes toto zvýšení množství alkálií jsou počáteční pevnosti stále nízké a pro zlepšení průběhu reakce je nutné jejich množství zvýšit.



Obr. 18 Vývoj pevnosti v tlaku vzorků S7

Tab. 17 Objemová hmotnost, nasákavost a přírůstky pevnosti vzorků S7

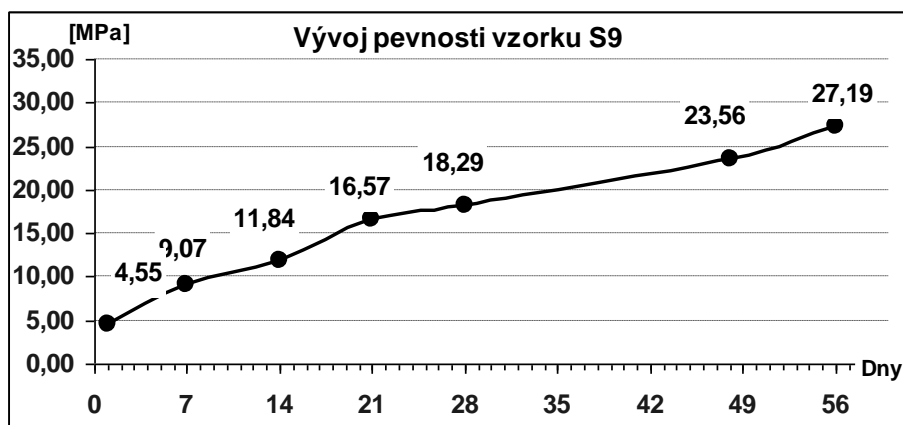
Objemová hmotnost směsi		1612 kg/m ³
Objemová hmotnost vzorku po 28 dnech:		1385 kg/m ³
Pokles hmotnosti během tvrdnutí po 28 dnech		13,1 %
Nasákavost		14 %
Nárůst pevnosti	po 28 dnech	+ 18,17 MPa
	po 56 dnech	+ 31,59 MPa

Vzorky S9, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,02$

Molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ v úzkém intervalu okolo 1, by měl poskytovat nejlepší výsledky, neboť množství sodných iontů odpovídá množství hlinitých iontů a může tak být

vyrovnán náboj na aktivních hlinitanových tetraedrech. Množství Na^+ iontů je nutné nejen pro vyrovnání náboje, ale pro počáteční hydrataci Al a Si iontů, která nastává jen tehdy, je-li dosaženo dostatečné koncentrace $(\text{OH})^-$ anionu. Průběh reakce by tak měl být rychlejší s rostoucím množstvím Na^+ iontů a měl by nastávat v celém objemu směsi. To by se mělo projevit vyššími pevnostmi jak počátečními tak koncovými a stabilitou vzorků. S dalším růstem sodných iontů by se jejich nadbytek měl projevit výraznějším a rychlejším průběhem reakce. Zároveň by se ale s tímto nadbytkem sodíku měla zvýšit jeho vyluhovatelnost ze struktury geopolymeru.

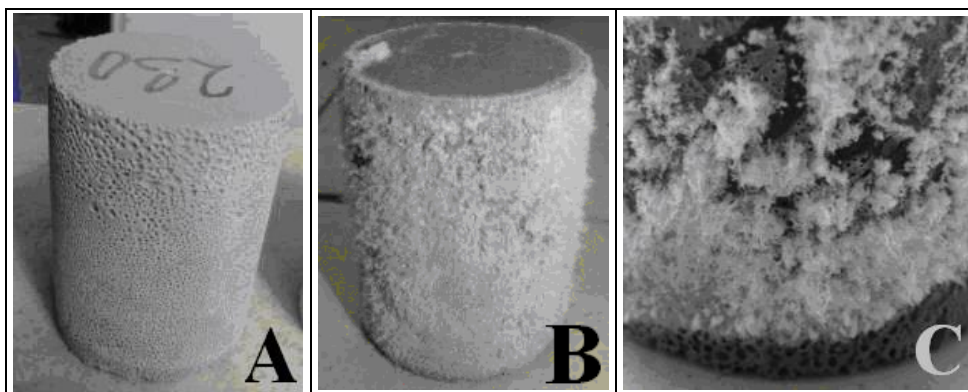
Výsledky měření mechanických pevností potvrdily předpokládané vyšší počáteční pevnosti, viz Obr. 19. Tato pevnost byla dostatečná pro manipulaci se vzorky. Zároveň byly vzorky objemově stálé a nerozpustné ve vodě ihned po odformování. Za zmínku stojí, že během volného uložení v laboratoři došlo u vzorků do druhého dne k rozvinutí značných výkvětů. Tyto výkvěty byly způsobeny migrací sodných iontů na povrch geopolymeru Obr. 20 snímky B a C. Tento jev byl nejspíše způsoben uložení vzorků ve vlhkém prostředí, neboť vzorky uložené na sušším místě laboratoře byly bez těchto výkvětů Obr. 20 snímek A. S tímto problémem je nutné počítat a je nepříjemnou vlastností alkalicky aktivovaných materiálů. Technologickou úpravou během zrání lze tento problém do značné míry eliminovat. Nutno ale poznamenat, že k výkvětům dochází i po této úpravě, hlavně při vystavení vzorků vlhkému prostředí a vodě. Důležitou roli také hraje množství Na^+ ve vazbě na množství aktivních Al^{3+} v koordinaci 4.



Obr. 19 Vývoj pevnosti v tlaku vzorků S9

Tab. 18 Objemová hmotnost, nasákavost a přírůstky pevnosti vzorků S9

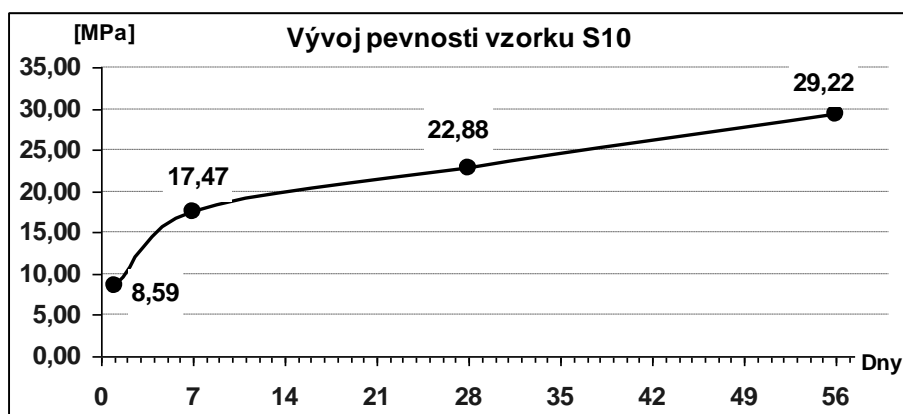
Objemová hmotnost směsi		1619 kg/m ³
Objemová hmotnost vzorku (po 28 dnech)		1410 kg/m ³
Pokles hmotnosti během tvrdnutí (po 28 dnech)		12 %
Nasákavost		12,0 %
Nárůst pevnosti	po 28 dnech	+ 13,74 MPa
	Po 56 dnech	+ 22,64 MPa



Obr. 20 Tvorba výkvětů při různých podmínkách uložení

Vzorky S10, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,08$

Dle předpokladů se u těchto vzorků nárůst sodných iontů projevil nárůstem počáteční pevnosti. Pevnost po 4 týdnech respektive po 8 týdnech je však obdobná jako u vzorků S7 a S9, lze proto tvrdit, že množství alkálií (Na_2O) má hlavně vliv na počáteční pevnost. Vývoj pevnosti a objemové hmotnosti je ukázán na následujícím obrázku Obr. 21 a tabulce Tab. 19.



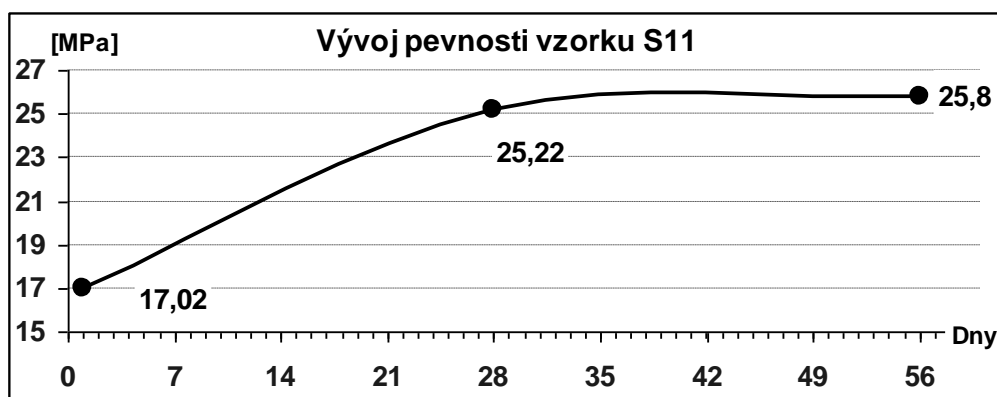
Obr. 21 Vývoj pevnosti v tlaku vzorků S10

Tab. 19 Objemová hmotnost, nasákavost a přírůstky pevnosti vzorků S10

Objemová hmotnost směsi		1622 kg/m^3
Objemová hmotnost vzorku po 28 dnech		1445 kg/m^3
Pokles hmotnosti během tvrdnutí po 28 dnech		9,9 %
Nasákavost		11,8 %
Nárůst pevnosti	po 28 dnech	+ 14,29 MPa
	po 56 dnech	+ 20,63 MPa

Vzorky S11, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,14$

Další zvýšení molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se výrazným nárůstem počáteční pevnosti, který je téměř dvojnásobný oproti vzorkům S10, viz Obr. 22 a Tab. 19. Další přírůstky během zrání ale již tak výrazné nejsou.



Obr. 22 Vývoj pevnosti v tlaku vzorků S11

Tab. 20 Objemová hmotnost, nasákavost a přírůstky pevnosti vzorků S11

Objemová hmotnost směsi		1625 kg/m ³
Objemová hmotnost vzorku (po 28 dnech)		1445 kg/m ³
Pokles hmotnosti během tvrdnutí (po 28 dnech)		8,6 %
Nasákavost		7,2 %
Nárůst pevnosti	(po 28 dnech)	+ 8,20 MPa
	(po 56 dnech)	+ 8,28 MPa

Vzorky S13 a S15, Na₂O/Al₂O₃ = 1,25 a 1,36

Vzorky s molárním poměrem vyšším jak 1,25 se projevovaly výrazným nárůstem pevnosti po tepelném ošetření, v průběhu času ale u nich docházelo k výraznému rozvoji trhlin. Proto maximální hodnota Na₂O v alkalickém aktivátoru pro monodisperzní popílek byla stanovena hodnotou molárního poměru Na₂O/Al₂O₃ = 1,14. Množství Na₂O, při kterém vzorky dosahují nejvyšších pevností a zároveň u nich nedochází k trhlinám ve struktuře, odpovídá molárnímu poměru Na₂O/Al₂O₃ v intervalu 0,91 až 1,14.

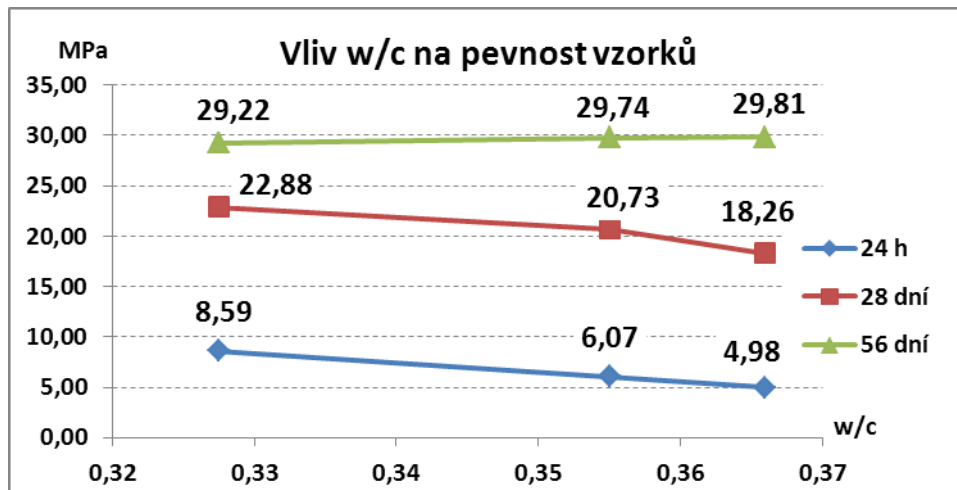
6.2.1.1 Porovnání vývoje pevnosti u vzorků S5 – S15

Výsledky provedených experimentů dokazují, že je možné alkalizovat použitý popílek i přes to, že analýza ²⁷Al MAS NMR prokázala malé zastoupení reaktivního Al₂O₃. Z celkového množství 29,61 hm. % je reaktivních pouze 12,64 %. Tedy méně jak polovina původního množství dostupného Al₂O₃. To se projevuje především sníženou reaktivitou směsi při normální teplotě, proto je nutné směsi tepelně ošetřovat, aby byla reaktivita a tedy nárůst pevnosti větší. Z naměřených hodnot je patrné zvýšení počáteční pevnosti (24 hodin po tepelném ošetření) při větším množství alkálií v aktivátoru. Tento rozdíl se snižuje se stářím vzorků a po 56 dnech se konečná pevnost vzorků vyrovnává a pohybuje se kolem 30 MPa. Výsledky experimentu potvrdily předpoklad, že pro zdárný průběh geopolymerní reakce je nutné, aby se množství sodných iontů rovnalo množství hliníkových, molární poměr Na₂O/Al₂O₃ by se měl blížit jedné. Při jeho nižších hodnotách 0,9 a méně je průběh reakce nedostatečný, pomalý a nenastává v celém objemu vzorků. To potvrdila postupná deformace

tvarů po odformování u vzorků S5, jejich rozpustnost ve vodě a strukturní nestabilita. Naopak při hodnotách vyšších, 1,15 a více, sice docházelo u vzorků k velice rychlému nárůstu pevnosti, později ale nastávala jejich degradace vlivem vzniku trhlin. Tento fenomén by mohl být způsoben nevhodným poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, který překračuje interval navržený Davidovitssem [18]. Molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí 0,91 a 1,14 poskytoval vzorky, které byly po odformování nerozpustné ve vodě a vykazovaly dostatečnou pevnost pro jejich odformování. Tyto znaky byly předpokladem pro to, že geopolymerní reakce nastala v celém objemu směsi. Lze tedy konstatovat, že je nutné v případě monodisperzního popílku dodržovat molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ v intervalu $1 \pm 0,1$ při zachování molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí 0,2 - 0,28. V takovém případě sodné ionty vyrovnávají náboj na všech tetraedrech hliníku a reakce nastává v celém objemu. Při vyšších nebo při příliš nízkých hodnotách molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ je výsledný produkt (vzorek) nekvalitní a často dochází k jeho strukturní nestálosti a rozvoji trhlin.

Dalším důležitým faktorem ovlivňující průběh reakce je voda respektive molární poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Při nadbytku vody bude geopolymerní reakce pomalejší a výsledný produkt bude pórovitější. S klesající hodnotou sice poroste rychlost reakce, ale směs bude hůře zpracovatelná. Molární poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ se u navrhovaných směsí pohyboval v rozmezí 10,78 – 18,32, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorků s molárním poměrem $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 13,57 – 16,07. To plně souhlasí s navrhovanými intervaly dle Davidovitse [18]. Při hodnotách vyšších než 16,07 docházelo pouze k pozvolnému tuhnutí směsí, které svědčilo o nízké rychlosti geopolymeryce. Při nízkých hodnotách byla rychlost reakce výrazně rychlejší, viz vyšší počáteční pevnosti, ale u vzorků docházelo k jejich popraskání. To by mohlo být indikátorem pro horší zpracování směsi, rychlejší odpaření vody během tepelného ošetření, případně příliš vysoké hodnoty alkálií.

Pro ověření vlivu vody na rychlost reakce byl modifikován vodní součinitel w/c (hmotnost vody/hmotnost popílku) ve směsi S10 přidáním vody podle Tab. 11 v kapitole 5.2.1. Vzorky byly standardně ošetřeny v sušárně při 60°C po dobu 18 hodin. Po odformování vzorků byla měřena jejich pevnost po 24 hodinách, 28 a 56 dnech. Výsledky jsou zaneseny do grafu na Obr. 23. Z grafu je patrné, že přídavek vody snižuje pevnost vzorků hlavně v počátečních fázích. S postupem času se pevnosti pomalu vyrovnávají a po 56 dnech jsou pevnosti téměř shodné. Z výsledků je zřejmé, že přídavek vody zpomaluje reakci a tím ovlivňuje zejména počáteční pevnosti. Je tedy výhodné dodržet při přípravě směsi co nejmenší vodní součinitel w/c tak, aby směs byla ještě zpracovatelná.



Obr. 23 Vliv w/c na pevnost vzorků (w - hmotnost vody, c - hmotnost popílku)

S množstvím vody souvisí i naměřené hodnoty objemových hmotností a nasákavostí v Tab. 21, z kterých je zřejmé, že s klesajícím molárním poměrem H_2O/Na_2O klesá objemová hmotnost a nasákavost. Tento pokles je způsoben snížením pórů, které jsou způsobeny vypařovanou vodou. To je zřejmé hlavně u vzorků S10, H1S10 a H2S10 u kterých bylo zvýšeno množství vody ve směsi. S rostoucím množstvím vody ve směsi roste nasákavost a klesá objemová hmotnost, což dokazuje rostoucí objem pórů ve struktuře materiálu. Snížení pórovitosti u vzorků s nižším molárním poměrem H_2O/Na_2O může být také pravděpodobně způsobeno lepším a rozsáhlejší naleptáním a rozpouštěním popílkových částic při vyšší alkalitě roztoku a tvorbě kompaktnější struktury výsledného solidifikátu. Objemová hmotnost se u tohoto materiálu pohybuje mezi 1380 a 1500 kg/m^3 , jedná se tak o značně lehký materiál s příznivou pevnostní charakteristikou.

Tab. 21 Porovnání vývoje objemové hmotnosti a nasákavosti vzorků po 28 dnech (ρ_v - objemová hmotnost vzorků po 28 dnech, Δm - hmotnostní úbytek po 28 dnech)

Označení Vzorku	Vývoj objemové hmotnosti a nasákavosti		
	ρ_v [kg/m^3]	Δm	nasákavost
S5	1380	12,8 %	Neměřeno
S7	1385	13,1 %	14,0 %
S9	1410	12,0 %	12,2 %
S10	1445	9,9 %	11,8 %
H1S10	1400	13,5 %	14,3 %
H2S10	1390	13,9 %	14,5 %
S11	1445	8,6 %	7,2 %
S13	1480	7,9 %	7,5 %
S15	1500	7,1 %	7,8 %

6.2.1.2 Závěr

I přes nepříznivé zastoupení reaktivních hlinitých iontů, viz analýza ^{27}Al MAS NMR lze alkalizovat použitý elektrárenský popílek a připravit z něj stabilní vzorky s pevností překračující 30 MPa. Vzhledem k nízké reaktivitě směsí při laboratorních teplotách,

způsobené nízkým zastoupením reaktivních tetraedrů AlO_4 , je nutné jejich tepelné ošetření dle výsledků předchozí kapitoly. Provedené experimenty potvrdily předpoklad, že pro zdárný proces geopolymizace by mělo množství Na iontů odpovídat reaktivním Al iontům. Jejich nadbytek nebo nedostatek vede k poškození vzorků a jejich degradaci. Důležité je i dodržení vhodného množství vody ve směsi tedy molárního poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ a vodního součinitele w/c . Se vzrůstajícím množstvím vody ve směsi klesá rychlost reakce a roste objem pórů ve struktuře materiálu. Při vysokých hodnotách molárního poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ je geopolymerní reakce pomalá, naopak při nízkých hodnotách dochází u vzorků k jejich porušení vlivem trhlin. K urychlení reakce je proto nutné použít co nejmenší množství vody, tak aby směs byla ještě zpracovatelná. Výsledky z provedených experimentů lze shrnout do následujících bodů:

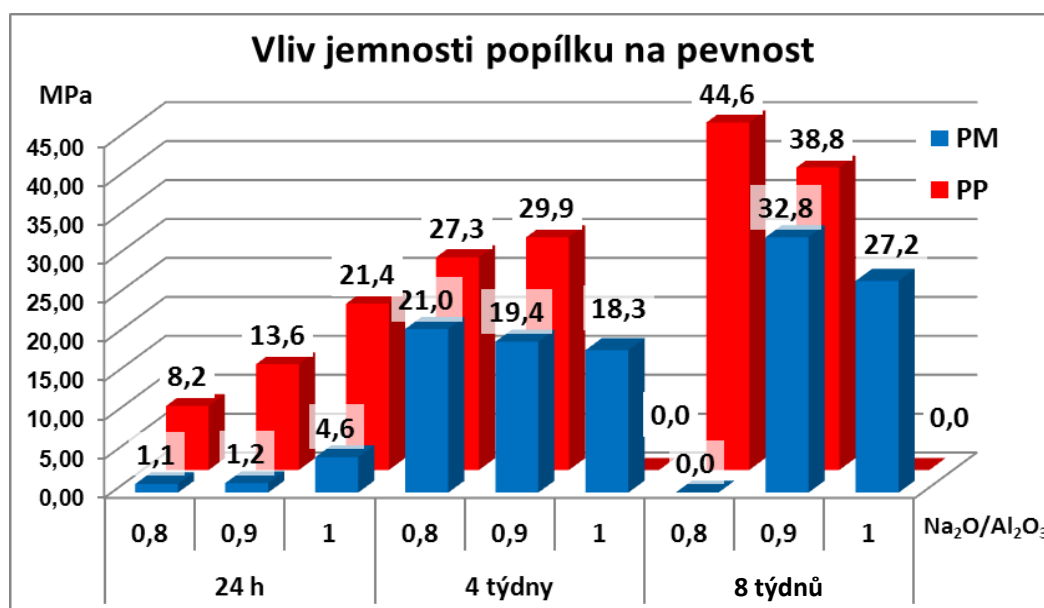
- 1) Správné množství alkálií je nutné pro úspěšný průběh geopolymerní reakce a stálosti výsledných vzorků.
 - Při jeho nedostatku se pravděpodobně reakce nemůže rozvíjet a nedochází tak k tuhnutí směsi nebo je tuhnutí velice pozvolné a v konečných fázích tuhnutí dochází k prasklinám ve struktuře. V počátečních fázích jsou tyto vzorky rozpustné. Výše zmiňované poznatky se týkají směsí, ve kterých je molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,91$.
 - Při jeho nadbytku sice dochází k výrazným nárůstům pevnosti v počátečních fázích tuhnutí, ale v průběhu zrání vzorků dochází k jejich degradaci vlivem rozvoje trhlin. Tento závěr se týká vzorku s molárním poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1,14$.
- 2) V pásmu molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \pm 0,1$ lze dosáhnout vzorků s obdobnou pevností a stabilní strukturou.
- 3) Molární poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ by měl ležet v intervalu 13,57 – 16,07.
- 4) Množství vody (velikost součinitele w/c) ve směsi ovlivňuje rychlost reakce a strukturu výsledného solidifikátu. S rostoucí velikostí vodního součinitele w/c klesá rychlost reakce a roste objem pórů v materiálu. Pro vyšší rychlost reakce by měla být hodnota w/c co nejmenší, v případě monodisperzního popílku menší jak 33 %.
- 5) Vliv množství Na_2O v alkalickém aktivátoru se projevuje zejména v počátečních fázích tvrdnutí, v pozdějších fázích nemá téměř žádný vliv na pevnost a všechny vzorky ve vybraném intervalu dosahují přibližně stejných hodnot.
- 6) Při porovnání objemových hmotností směsí a objemových hmotností výsledných vzorků z těchto směsí je patrné, že v procesu alkalické aktivace dochází k úbytku hmotnosti, jenž se pravděpodobně rovná části hmotnosti vody obsažené ve vzorku.

6.2.2 Určení minimální a maximální koncentrace NaOH ve směsi s polydisperzním popílkem

Porovnání pevností vzorků z různých druhů popílků

Předchozí analýzy odhalily značnou rozdílnost produkovaných popílků a na základě jejich výsledků byly stanoveny dva rozdílné stavy popílků, tj.: Polydisperzní popílek (PP) a monodisperzní popílek (PM). Oba druhy se od sebe liší hlavně fyzikálními vlastnostmi a na základě výsledků měření se dalo předpokládat, že rozdíly budou i v pevnostech připravených vzorků. Proto byly připraveny vzorky z polydisperzního popílku pro tlakové zkoušky a jejich porovnání s předchozími výsledky. Na základě znalostí získaných při zjišťování minimálních a maximálních hodnot NaOH ve směsích z monodisperzního popílku byl molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zvolen v rozmezí 0,79 - 0,96.

Na následujícím grafu Obr. 24 jsou porovnány dosažené pevnosti vzorků z obou popílků podle molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tabulka Tab. 22 srovnává složení a naměřené objemové hmotnosti a hodnoty nasákavosti připravených vzorků z polydisperzního a monodisperzního popílku.



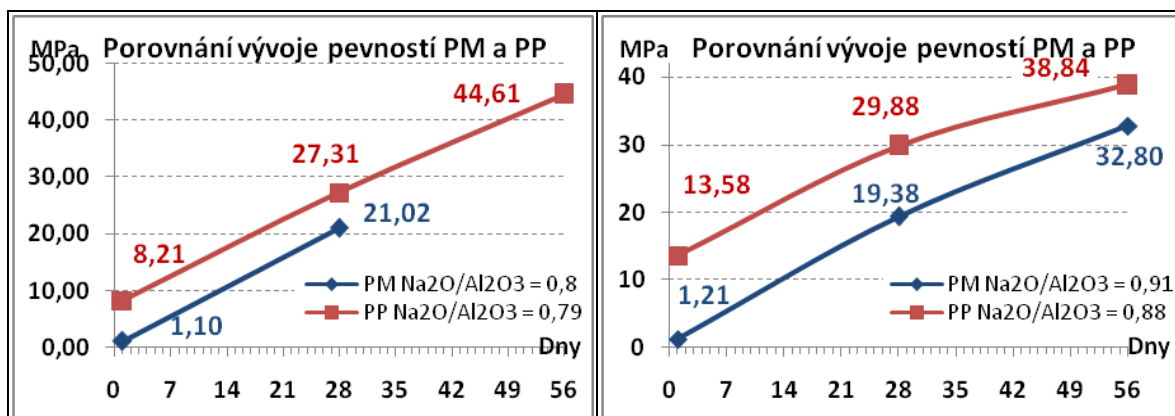
Obr. 24 Vliv distribuce velikosti částic popílku na pevnost

Tab. 22 Složení, objemová hmotnost, nasákavost a pokles hmotnosti vzorků z různých druhů popílku

Označení vzorků	S5	S9PP	S7	S11PP	S9
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,80	0,79	0,91	0,88	1,02
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,61	3,28	3,61	3,28	3,61
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,22	0,24	0,25	0,27	0,28
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	18,32	15,05	16,07	13,65	14,31
vodní součinitel w/c	0,33	0,27	0,33	0,27	0,33
Objemová hmotnost [kg/m^3]:	1380	1460	1385	1490	1410
Pokles hmotnosti během tvrdnutí (4 týdny)	12,8 %	10,7 %	13,1 %	10,2 %	12 %
Nasákavost	N	5,9 %	14 %	4,4 %	12,2 %

Z grafu je patrná dvojitá závislost, a to na množství Na_2O a na kvalitě popílku. S rostoucím množstvím hydroxidu sodného ve směsi má rostoucí charakter i pevnost, která je hlavně patrná v počátečních fázích tvrdnutí. Naopak po měsíci už tak významná není a po dvou měsících vzorky s nejnižším podílem Na_2O mají nejvyšší pevnost. Za povšimnutí stojí fakt, že při stejném molárním poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, je průběh reakce rychlejší a pevnosti vyšší v případě vzorků z polydisperzního popílku. Tento závěr se ale týká pouze u směsí s molárním poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,96$. Vzorky s vyšším poměrem vykazovaly během zrání strukturní nestálost a docházelo u nich k popraskání a znehodnocení. To se týkalo vzorků s označením S13PP. Vzhledem k tomu, že se oba druhy popílků liší pouze fyzikálními vlastnostmi, lze hlavní vliv na průběh reakce a kvalitu vzorků připisovat zejména distribuci velikosti částic a specifickému měrnému povrchu. Vážený průměr velikosti zrn polydisperzního popílku je 1,5x menší a specifický měrný povrch je 2,4x větší. Lze tedy konstatovat, že v případě příznivějšího rozdělení velikosti částic, tedy částic s menším průměrem, je jejich rozpouštění rychlejší.

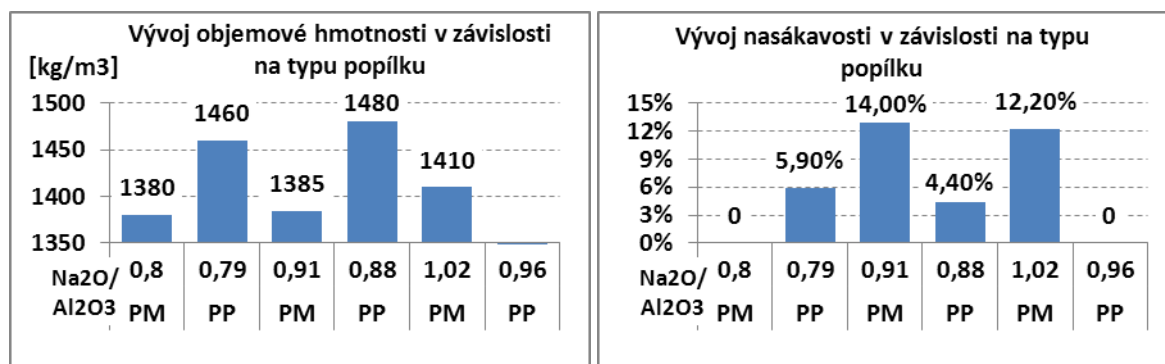
Tento závěr lze dokumentovat následujícími grafy Obr. 25, na kterých jsou porovnány vývoje pevnosti vzorků z monodisperzního a polydisperzního popílku s molárními poměry $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,8 a 0,79 a na druhém grafu 0,91 v případě monodisperzního a 0,88 v případě polydisperzního. Nárůst pevnosti a výsledná pevnost u vzorků z polydisperzního popílku byla výrazně vyšší. Molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,8 u vzorků z monodisperzního popílku vedl k strukturní nestálosti solidifikátů, zatímco v případě vzorků z polydisperzního popílku tento poměr zajišťoval vzorky s velmi dobrou pevností. Toto chování lze vysvětlit podílem menších částic, které se zapojují do reakce, kterých je u tohoto popílku více, a proto jejich naleptání je snazší a průběh reakce je rychlejší, o čemž svědčí i nárůst pevnosti. Rychlost reakce, dle závěrů z předchozí kapitoly, může ovlivňovat i nižší vodní součinitel u směsí z polydisperzního popílku. Nižší vodní součinitel byl zapříčiněn menší potřebou alkalického aktivátoru, který byl potřebný k dosažení stejné tekutosti jako u směsi s monodisperzním popílkem. Tekutost směsi byla porovnávána časem potřebným k protečení stejného objemu přes nálevku.



Obr. 25 Vývoj pevnosti vzorků z monodisperzního - PM a polydisperzního PP popílku

Porovnání objemové hmotnosti, hmotnostního úbytku a nasákavosti vzorků z popílku s monodisperzním a polydisperzním rozdělením

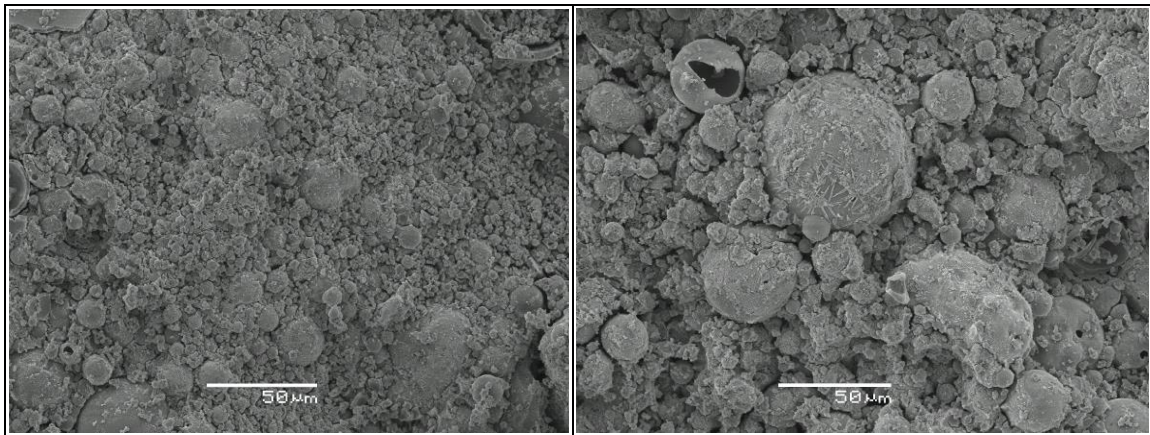
Obdobný závěr jako u pevností přineslo i sledování vývoje objemové hmotnosti a nasákavosti. I zde je patrný rozdíl mezi oběma popílky. V případě polydisperzního jsou hodnoty objemové hmotnosti po 28 dnech vždy vyšší a hodnoty nasákavosti nižší. Tento rozdílný výsledek lišící se od předpokladů lze vysvětlit, pokud budou vzaty v potaz výsledky z měření distribuce velikosti částic a znalosti o průběhu geopolymerních reakcí. V roztoku alkálií dochází k hydrolyze původního materiálu. Při následné polykondenzaci vzniklých ortosialátu dochází k uvolnění vody ze vzniklé molekuly. Tato voda je obsažena ve struktuře geopolymery a postupně dochází k jejímu odchodu ze struktury vysycháním. Tím vznikají v geopolymery póry, které ovlivňují nasákavost a objemovou hmotnost výsledného materiálu. Vzhledem k tomu, že u směsi z polydisperzního popílku bylo použito menší množství vody, bude ve vzniklém geopolymery menší objem pórů. Objemová hmotnost proto bude vyšší a nasákavost nižší. Pokud vezmeme v potaz rozdělení velikosti částic a jejich jemnost, která je v případě polydisperzního popílku několikanásobně vyšší, lze si vyšší objemové hmotnosti vysvětlit lepší reaktivností a tím, že reakce nastává v souvislejším objemu původního materiálu. Dosažené výsledky ukazuje Obr. 26, který porovnává hodnoty objemových hmotností a nasákavostí vzorku z obou druhů popílků po 28 dnech.



Obr. 26 Porovnání objemové hmotnosti vzorků PP a PM

6.2.2.1 Závěr z porovnání rozdílnosti popílků

Popílek s monodisperzním rozdělením velikosti částic měl méně příznivý vliv na výslednou pevnost vzorků a na rychlost tuhnutí směsi. Tento jev je možné vysvětlit menším množstvím malých zrn, které se zapojují do reakce a nedojde tak ke zreagování v celém objemu. Jejich počet je tak malý, že nedojde k celkovému propojení velkých nezreagovaných zrn popílku.



Obr. 27 Snímky geopolymery z elektronového mikroskopu

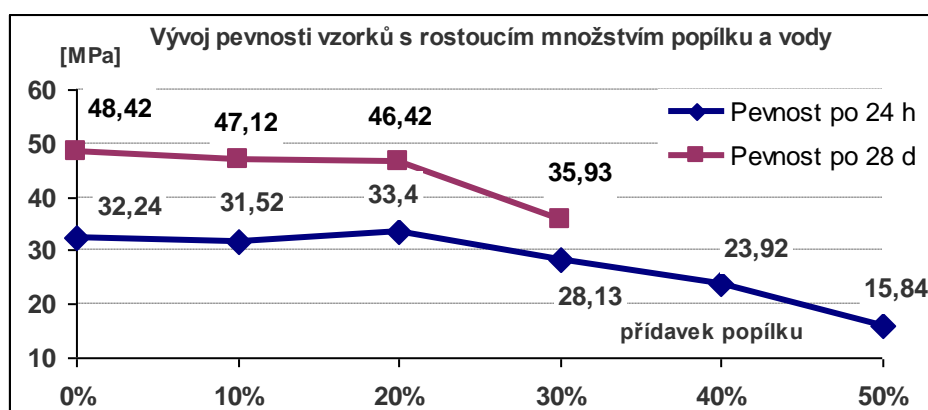
Obr. 27, snímek vlevo ukazuje hotový geopolymer připravený z polydisperzního popílku a je zde patrné dobré spojení a kompaktní vyplnění prostoru obsazeného širokou rozměrovou škálou částic popílku. Na druhém snímku geopolymery z monodisperzního popílku je vidět větší pórovitost mezi velkými nezreagovanými zrny popílku, která je způsobena nedostatkem drobných částí popílku. Z toho vyplývají i zhoršené mechanické vlastnosti [162]. Velikost částic popílku tak zásadně ovlivňuje rychlost reakce a do značné míry lze reaktivitu popílku ovlivňovat právě změnou velikostí zrn popílku, např. mletím. Lze tedy konstatovat, že jednou z hlavních možností, jak urychlit alkalizaci popílku je mechanickým mletím zmenšit velikost částic popílku a tím výrazně zvýšit jeho reaktivitu. Vliv popílku lze na základě dosažených poznatků shrnout do následujících bodů.

- Nejvýrazněji se rozdílnost popílku projevuje v rozdílném rozložení velikosti částic. Na základě této odlišnosti lze popílek rozdělit do dvou variant. Monodisperzní s nižším podílem malých zrn a polydisperzní s velkým zastoupením všech velikostí.
- Specifický měrný povrch je v případě polydisperzního popílku několikanásobně větší
- Sypná a setřesená hmotnost je v případě polydisperzního popílku nižší.
- Velikost částic popílku zásadně ovlivňuje jeho reaktivitu a s jeho rostoucí jemností roste rychlost reakce. Proto jednou z možností, jak zvýšit reaktivitu popílku, je zmenšení velikosti zrn mletím.
- Nárůst pevnosti i konečné pevnosti jsou u vzorků z popílku s polydisperzním rozložením vyšší. To je způsobeno hlavně změnami ve velikosti rozdělení částic a měrného povrchu, které přímo ovlivňují reaktivnost popílku.
- Objemové hmotnosti jsou vyšší v případě polydisperzního popílku, to je způsobeno pravděpodobně lepším proreagováním částic menších rozměrů, kterých je u tohoto typu popílku výrazně větší množství. S tím souvisí i nižší pórovitost a nasákavost vzorků.

- Množství Na_2O potřebné k procesu alkalické aktivace je výrazně nižší než v případě monodisperzního popílku. Toto snížení je pravděpodobně způsobeno opět menšími rozměry částic, které se snadněji rozpouští v alkalickém roztoku i při nižší alkalitě.

6.2.3 Experimentální přidání popílku do vybrané směsi S9 z polydisperzního popílku v rozsahu 10 - 50 hm. %

Pro přípravu byly použity formy tvaru krychle o hraně 30 mm a tepelné ošetření, které spočívalo v umístění směsí v sušárně po dobu 18 hodin, po této době byly vzorky odformovány a znovu umístěny do sušárny při teplotě 80°C po dobu dalších 18 hodin. Druh popílku byl zvolen polydisperzní a jeho množství se ve směsi zvyšovalo s krokem 10% až na hodnotu 50% z množství popílku z původní směsi S9PP. Do směsi byla zároveň přidána voda z důvodu zpracovatelnosti směsi. Množství přidané vody bylo zvoleno tak, aby se zachoval konstantní poměr přidaný popílek/přidaná voda = 3. Alkalický aktivátor pro směs S9 byl modifikován o zvolený přírůstek vody a smíchán s úměrně zvýšeným množstvím popílku. Přidaný popílek zde hlavně sloužil jako plnivo, vzhledem ale k pomalejšímu průběhu reakce se lze domnívat, že se částečně může během tepelného ošetření zapojit do reakce. Nežádoucím faktorem u směsí je přírůstek vody, který bylo nutné přidat kvůli tomu, aby směs byla zpracovatelná. Podle nových studií [18] je tento přírůstek nežádoucí, neboť může zcela zastavit probíhající geopolymerní reakce. Je tedy zřejmé, že v procesu alkalizace bude hrát negativní roli a průběh geopolymerní reakce omezovat. Se vzrůstajícím množstvím popílku a vody se bude i snižovat koncentrace alkálií a vodního skla ve směsi. Dá se proto předpokládat, že pevnosti vzorků budou postupně klesat. Výsledky z tohoto experimentu jsou zaneseny do grafu na Obr. 28.



Obr. 28 Porovnání vývoje pevností vzorků ze směsí s rostoucím množstvím popílku a vody

Na první pohled je patrný pokles pevností se vzrůstajícím množstvím popílku. Zajímavý je ale fakt, že při zvýšení popílku o 10 a 20 % (vzorky S9FA10 a S9FA20) jsou pevnosti stejné. Obdobný charakter měla i pevnost po 28 dnech, která jen minimálně klesala s rostoucím množstvím popílku do 20 %. Od této hranice se již výrazně projevila přítomnost vody a pevnost výrazně poklesla. Od hranice 30 % docházelo u vzorků k jejich popraskání, které zabránilo

změření jejich pevnosti. V grafu je těmto vzorkům přiřazena nulová pevnost. Lze proto poznamenat, že přídavek popílku v rozmezí hodnot 0 – 25 % nesníží počáteční pevnosti vzorků. Od hodnoty 20% dochází téměř k lineárnímu poklesu pevnosti vzorků a v procesu zrání vzorků dochází k jejich degradaci. Tento pokles lze vysvětlit značným úbytkem volných křemičitanů, které jsou ve směsi dotovány alkalickým vodným roztokem křemičitanů. Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ klesá pod hodnoty navržené Davidovitssem [18] a ve směsi značně přibývá voda. Ta způsobuje zvýšenou pórovitost vzorků, která je patrná z hodnot nasákavosti a objemové hmotnosti v Tab. 23. Je zřejmé, že přídavek vody má negativní vliv na průběh reakce. Její rostoucí množství ovlivňuje strukturu materiálu rostoucí pórovitostí, která souvisí s poklesem pevnosti. Porušení vzorků pak nejspíše souvisí s nedostatečně proběhlou geopolymerní reakcí vlivem zvýšeného množství vody a nedostatečného množství alkálií. Lze konstatovat, že od určitých vysokých hodnot množství vody by pravděpodobně k reakci nedošlo, nebo by byla natolik slabá, že by nedocházelo k tuhnutí vzorků.

Tab. 23 Porovnání vývoje objemové hmotnosti a nasákavosti vzorků (ρ_v - objemová hmotnost vzorků po 28 dnech, Δm_s - hmotnostní úbytek vzorku po tepelném ošetření)

Označení Vzorku	Vývoj objemové hmotnosti a nasákavosti	
	ρ_v [kg/m ³]	Δm_s
S9PP	1445	7,5 %
S9FA10	1402	12,1 %
S9FA20	1365	14,2 %
S9FA30	1360	14,3 %
S9FA40	1354	14,4 %
S9FA50	1333	15,6 %

6.2.3.1 Závěr

Z naměřených hodnot pevností je zřejmé, že lze v základní směsi zvýšit množství popílku o 20 % a poměr w/c o 1,1 % aniž by došlo k výraznému snížení pevnosti po 28 dnech. Přesto má zvýšené množství vody negativní vliv na průběh geopolymerní reakce a výrazně ovlivňuje jeho strukturu změnou pórovitosti. Tento negativní vliv se výrazně projevuje od 20 hm. % přidaného popílku a způsobuje degradaci vzorků.

Vliv zvýšeného množství popílku a vody je možno z předložených výsledku shrnout do následujících bodů:

- Přídavek vody do základní směsi má od určité hranice (25 hm. % z původního množství H_2O) negativní vliv na průběh alkalizace popílku.
- Přidané množství popílku v intervalu 0 – 20 hm. % a zvýšení poměru w/c o 1,1 % nemá vliv na výslednou pevnost vzorků. To je velice důležitý poznatek, protože lze ušetřit náklady za vodní sklo a snížit cenu výsledného materiálu téměř o třetinu. Případně lze na základě výsledků MAS-NMR snížit množství alkálií a vodného roztoku křemičitanů sodného v alkalickém aktivátoru

- Od množství 30 hm. % přidaného popílku dochází k degradaci vzorků způsobené rozvojem trhlin, proto lze tuto hodnotu prohlásit jako maximální použitelné množství přidaného popílku.
- Objemová hmotnost vzorků klesá s přidavkem popílku. To je způsobeno vzrůstajícím množstvím vody a s tím souvisejícím růstem pórovitosti.

6.3 Hodnocení vybraných fyzikálních a mechanických vlastností

6.3.1 Soudržnost

Geopolymery, tedy alkalicky aktivované materiály na bázi kaolínu, jsou známy svou přilnavostí k cizímu povrchu a schopností spojit dva materiály převážně anorganického původu. Tyto vlastnosti byly reálně prokázány při restaurování památek, při kterých se dospělo k velmi pozitivním výsledkům [176,177]. Lze proto předpokládat, že podobné pojivové a spojovací vlastnosti by mohly mít i směsi z alkalicky aktivovaného popílku. Ze současného stavu poznání není doposud známo, že by byly provedeny experimentální zkoušky, které by tyto vlastnosti exaktně popsaly a vyčíslily. Mezi nejpoužívanější materiály v současnosti patří ocel a beton. Lze tedy předpokládat, že pravděpodobně nejčastěji bude docházet k využití pojivových vlastností alkalicky aktivovaného popílku s výše zmiňovanými materiály. Proto budou v následujících kapitolách popsány pojivové a adhezní vlastnosti právě na rozhraní těchto nejčastěji používaných materiálů

Pod pojmem soudržnost se v této práci rozumí schopnost tohoto materiálu přenášet napětí (síla lomená plochou, na kterou působí) mezi povrchy dvou materiálů, které jsou spojené. Číselně ji lze vyjádřit jako maximální pevnost, která je dosažena při odtržení geopolymery od materiálu se kterým je spojen. Dle charakteru zatížení a vzorku se může jednat o namáhání smykem nebo tahem. V současnosti nejsou v literatuře dosud uvedeny experimenty, které by se danou problematikou zabývaly. Proto byly navrženy zkoušky k testování soudržnosti alkalicky aktivovaného popílku s ocelí a betonem. Soudržnost s ocelí byla testována na třech modifikovaných zkouškách, kdy se měřila maximální síla potřebná k odtržení ocelové desky o známé ploše (namáhání spoje tahem) nebo vytržení ocelové výztuže při známé ploše kontaktu (namáhání spoje smykem).

Zkouška soudržnosti s ocelí - Typ 1

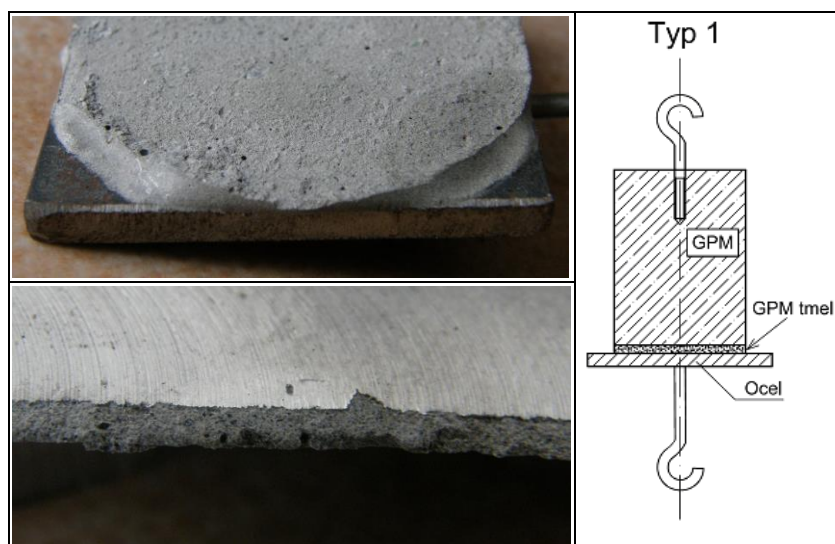
U tohoto typu bylo rozhraní geopolymery (GPM)/kov namáháno tahem podle pravého snímku Obr. 29. Vzorky byly zhotoveny tak, že mezi ocelovou deskou s háčkem a připraveným válcem z geopolymery ze směsi S9PP, v kterém byl zalit háček, byla nanášena vrstva alkalicky aktivované směsi S9PP. Vrstva směsi mezi válcem a ocelovou deskou sloužila jako pojivo. Vzorky byly první týden zakryty plastovou folií, aby se snížilo vypařování

vody, poté byly až do měření 3 týdny umístěny volně v laboratoři. Po měsíci od přípravy vzorků byla změřena maximální síla potřebná k porušení tohoto spoje. Podle vzorce (1) byla z naměřené síly dopočítána hodnota soudržnosti, představovaná pevností v tahu při porušení spoje.

Během zkoušek došlo k porušení vždy na rozhraní geopolymerního válce a geopolymerního pojiva (směs S9), tato skutečnost ukazuje na to, že geopolymerní válec byl nedostatečně navlhčen a odsátí vody ze směsi válcem porušilo geopolymerní reakci. Naměřená soudržnost na rozhraní válec a GPM pojivo se pohybovala okolo 900 kPa a výsledky z pěti měření jsou zapsané v Tab. 24. Charakteristické porušení na rozhraní je ukázáno na Obr. 29. Na snímcích vlevo je vidět ocelovou desku po zkoušce v tahu, na které je patrné, že celý objem ulpívá na desce bez přetvoření. Vzhledem k tomuto poznatku, kdy k odtržení vždy došlo mezi geopolymery, nebyly získány hodnoty pro soudržnost na rozhraní GPM/kov. Proto lze považovat za nutné zopakování zkoušek na vzorcích přizpůsobených této vlastnosti. I tak lze výsledek zkoušky považovat za významný a důležitý, neboť prokázal soudržnost tohoto materiálu s ocelí v prostém tahu. Pro porovnání je možno uvést výsledky z článku [69], kde se takto měřila soudržnost betonu s pozinkovaným plechem. Pevnost takto připravených vzorků byla tak nízká, že k oddělení vzorku od kovu stačila pouhá hmotnost betonového tělíska a proto nemohlo dojít k jejímu změření.

Tab. 24 Hodnoty soudržnosti AAP s ocelí - typ 1, $\varnothing_{1,3,5}$ - průměr ze vzorků 1,3,5

Číslo měření	1	2	3	4	5	$\varnothing_{1,3,5}$
F [N]	1816	512	1869	1902	696	1359
$\sigma_{\max 1}$ [kPa]	889	251	915	931	341	665



Obr. 29 Ukázka ocelového plechu po odtržení a nákres vzorku

Zkouška soudržnosti s ocelí - Typ 2

Vzorky pro měření soudržnosti byly připraveny ze směsi S10 odlitím do připravených forem, které byly uzavřeny a umístěny do sušárny po dobu 18 h při teplotě 60°C. Po tepelném ošetření byly vzorky odformovány a ponechány 28 dní volně v laboratoři. Následně byl proveden test soudržnosti. Při tomto měření pevnosti docházelo na rozhraní GPM s ocelovou výztuží ke smykovému namáhání. Hodnota soudržností je dána pevností, při které dojde k vytržení výztuže z geopolymerního válce. Při testech ale místo vytržení ocelové výztuže došlo k přetržení geopolymerního válce v místě, kde byly obě dvě výztuže spojeny čepem pro zajištění souososti. Z tohoto výsledku je vidět, že síla potřebná k vytržení tyče byla větší než síla potřebná pro „přetržení vzorku“. Na základě těchto výsledků lze usuzovat na poměrně nízkou pevnost alkalicky aktivovaného materiálu v tahu, naopak soudržnost mezi ocelovou výztuží a alkalicky aktivovaným materiálem je významná. Pro její přesné zjištění je nutné pro další experimenty modifikovat formy, nebo vyztužit strukturu geopolymerního válce.

Síly zaznamenané při porušení vzorku jsou uvedeny v Tab. 25 a je z nich dopočítané napětí ve smyku podle vzorce (7) mezi výztuží a geopolymery v okamžiku přetržení vzorku. Z naměřené síly byla také dopočítána pevnost geopolymery v tahu prostém. Pevnost v tahu GPM válce je rovná podílu naměřené síly při přetržení a ploše základny válce bez plochy výztuže. Porušení vzorku během experimentu ukazuje Obr. 30.

Tab. 25 Napětí ve smyku na rozhraní geopolymery/výztuž při přetržení vzorku

Číslo měření	1	2	3	4	Ø
F [N]	3015	4213	3479	3133	3455
$\sigma_{\max 2}$ [MPa]	1,715	2,396	1,979	1,770	1,970

Tab. 26 Dopčítané napětí v tahu geopolymery

Číslo měření	1	2	3	4	Ø
F [N]	3015	4213	3479	3133	3455
σ_{tah} [MPa]	0,207	0,289	0,239	0,213	0,240



Obr. 30 Porušení vzorku během zkoušky

Zkouška soudržnosti s ocelí- Typ 3

Pro hodnocení soudržnosti typu 3 byla směs S10 odlita do zhotovených forem, které byly poté uzavřeny a umístěny po dobu 18 h v sušárně při teplotě 60°C. Po odformování

byly umístěny 28 dní volně v laboratoři. Následně bylo provedeno měření soudržnosti. U vzorku tohoto typu docházelo během tvrdnutí k prasklinám šířícím se od vrubů po obvodě, až k výztuži viz Obr. 31 vlevo, vždy se jednalo o jedinou prasklinu jdoucí od kraje až do středu, proto nelze výsledky považovat za spolehlivé. I přes tyto praskliny se soudržnost pohybovala kolem 0,5 MPa.



Obr. 31 Vznik trhlin během zrání

Závěr

- Alkalicky aktivovaný popílek dobře ulpívá na ocelový podklad. Předmětem práce nebylo vysvětlení tohoto chování, přesto je toto chování natolik zajímavé, že by se mělo stát námětem pro další práce. Lze poznamenat, že pravděpodobně velký vliv bude mít hustota pojiva.
- Než došlo ke změření soudržností alkalicky aktivovaného popílku s ocelí (zkouška soudržnosti s ocelí 1. typu), došlo vlivem výše zmíněného chování k porušení vazby mezi geopolymerním pojivem a válcem z GPM.
- Na základě výsledků zkoušky soudržnosti 2. typu byla vypočítána hodnota pevnosti v tahu vzorku z alkalicky aktivovaného popílku. Pevnost v tahu se pohybuje kolem 0,2 MPa. Tato hodnota zapříčinila porušení vzorku při zkoušce soudržnosti s ocelí typu 2.
- Hodnota soudržnosti v případě vzorku typu 2 je vyšší než 1,97 MPa.
- Provedené experimenty potvrzují, že formy pro testování soudržnosti byly navrženy správně.

6.3.2 Tah za ohybu

Pro tuto zkoušku byly zhotoveny trámky o rozměrech 200 x 40 x 40 mm ze směsi S10. Souběžně s touto zkouškou byla provedena i zkouška pevnosti. Získané hodnoty viz Tab. 27 vypovídají o nízké pevnosti v tahu za ohybu, k tomuto závěru přispívá i výsledek zkoušek soudržnosti 1. typu, kde došlo k dosažení meze pevnosti v tahu ještě před vytržením výztuže. Vzhledem k povaze materiálu jsou to výsledky předpokladatelné a je nutné s touto vlastností počítat, případně využít jiný materiál s větší tahovou odolností v kombinaci s alkalicky aktivovaným materiálem na bázi popílku. Výsledky této zkoušky jsou

ukázány v následující tabulce. Je zde nutné ale upozornit na fakt, že vzorky byly testovány po měsíci a je pravděpodobné, že se i tato hodnota bude vyvíjet a u ostatních směsí může být odlišná, což by potvrzovaly poslední testy, kdy byly zkoušeny trávky po dvou měsících u směsí z polydisperzního popílku a hodnoty dosahovaly 11 MPa.

Tab. 27 porovnání vývoje pevností vzorků při různých teplotách ošetření

Číslo měření	Pevnost v tahu za ohybu						Pevnost v tlaku			
	1	2	3	4	5	Ø	1	2	3	Ø
F [N]	667	750	758	940	822	787,4	71 249	72 097	71 894	71 747
σ [MPa]	2,97	3,34	3,38	4,19	3,66	3,51	34,88	35,29	35,21	35,13

Závěr

- Průměrná hodnota pevnosti v tahu za ohybu je u vzorku ze směsí S10 po 28 dnech 3,51 MPa, řádově je to 10x méně než hodnota v prostém tlaku. Bylo provedeno orientační měření na trávku z polydisperzního popílku, při kterém byla dosažena hodnota 11 MPa po 56 dnech.

6.3.3 Statický modul pružnosti v tlaku

Statický modul pružnosti v tlaku E_c představuje pružnostní charakteristiku vyjadřující vlastnosti materiálu v tlaku. Zjišťuje se z deformací, které nastávají při známém zatížení na základě Hookova zákona [163]. Statický modul pružnosti v tlaku se z naměřených hodnot vypočítá ze vztahu:

$$E_c = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} [\text{N/mm}^2] \quad (13)$$

$\Delta\sigma$ rozdíl napětí

$\Delta\varepsilon$ rozdíl poměrného přetvoření

Pro změření statického modulu v tlaku byly vybrány 3 vzorky ze směsí S10 z monodisperzního popílku a pro porovnání bylo měření provedeno na 3 vzorcích z polydisperzního popílku (směs S9PP). Z výsledků pevnostních zkoušek byla stanovena horní zatěžovací mez, která měla hodnotu 1/3 maximální pevnosti. Dolní zatěžovací mez byla dle normy [164] stanovena hodnotou 0,5 MPa. Po provedení 5 zatěžovacích cyklů byly změřeny hodnoty deformací a z nich byl spočítán statický modul pružnosti. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 28. V porovnání s betonem se jedná o hodnoty 10x menší. Při stejných zatíženích tak u tohoto materiálu dochází k větším deformacím. Je nutné ale poznamenat, že modul pružnosti nebyl měřen na normou definovaných vzorcích, tzn. že poměr délky ku jeho průměru neležel v intervalu 2 - 4. Poměr u měřených vzorků byl 1,5. Hlavní myšlenkou bylo porovnat statický modul pružnosti v tahu mezi vzorky připravenými z monodisperzního a polydisperzního popílku.

Tab. 28 Statický modul pružnosti vzorků S10 a S9PP

Označení vzorku	S10	S9PP
Statický modul pružnosti [GPa]	1,12	1,52

Závěr

- Hodnota statického modulu pružnosti v tlaku dosahuje v případě polydisperzního popílku nepatrně vyšších hodnot. Vzhledem k tak nepatrnému rozdílu v hodnotách, lze konstatovat, že rozdělení velikosti částic nemá výrazný vliv na statický modul pružnosti v tlaku.

6.4 Chemická odolnost alkalicky aktivovaných materiálů

Vzorky během zkoušky nevykazovaly v obou koncentracích kyseliny sírové (20% a koncentrované) známky rozpouštění povrchu a zachovávaly si svou kompaktnost. Během této doby nebyly zjištěny žádné hmotnostní úbytky, je proto nutné zvolit jiný postup pro hodnocení odolnosti vzorků vystavených agresivním látkám. I tak to ale vypovídá o značné odolnosti vzorků v kontaktu s kyselým prostředím.

Závěr

- Alkalicky aktivovaný popílek odolává působení kyseliny sírové.
- Vzhledem k tomu, že u vzorků z alkalizovaného popílku nedošlo během experimentu k poškození ani úbytku materiálu, lze předpokládat, že molekuly geopolymery odolávají působení kyseliny sírové a struktura geopolymery je stálá.

6.5 Tepelná odolnost

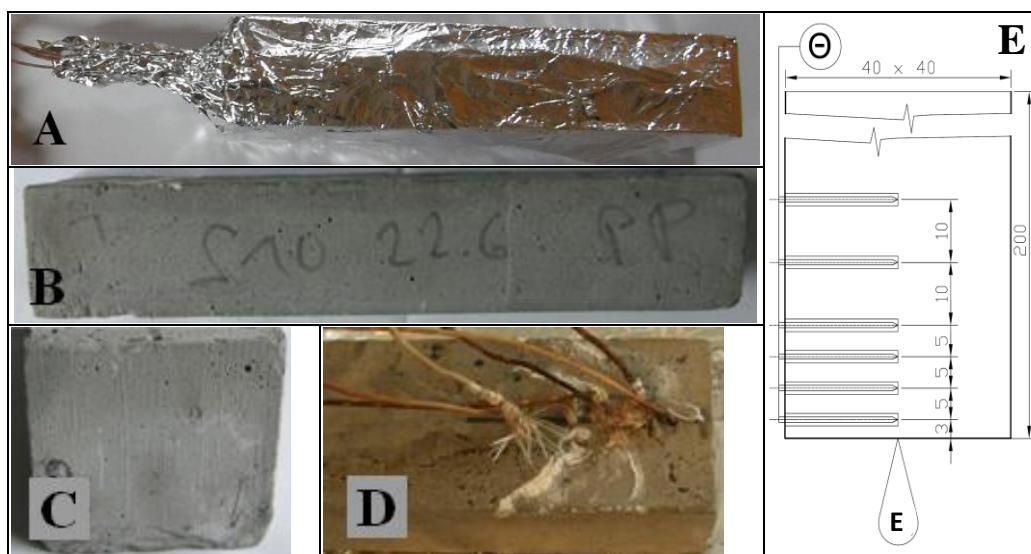
Z literatury je známé, že alkalicky aktivované materiály mají dobrou tepelnou odolnost [82, 122, 123] a je předpoklad, že by se daly používat např. jako tepelné clony. Tato vlastnost je tak zajímavá, že bylo přistoupeno k jejímu ověření. První předběžná tepelná zkouška, kterou dovolovalo vybavení laboratoře, spočívala v tom, že deska o rozměru 500 x 500 mm a tloušťce 5 mm, která byla zpevněna perlínkou, byla vystavena bodovému žáru o teplotě 500 °C. Deska byla vyrobena odlitím směsi S9 do připravené formy ve dvou vrstvách mezi které byla před odlitím druhé vrstvy vložena perlínka. Forma poté byla zakryta a umístěna v laboratoři. Po 28 dnech byla deska odformována a po dobu dalších 56 dnů probíhalo její vysušování ve volném prostředí laboratoře.

Výsledky z této předběžné orientační zkoušky přinesly optimistické výsledky a ukazují na dobré tepelně izolační vlastnosti a tepelnou odolnost materiálu proti zvýšené teplotě. Po půlhodinové expozici dosahovala teplota termočlánků umístěných 5 mm od desky teploty 200°C (T_1). Teplota T_2 ve vzdálenosti 20 mm byla 60°C. Druhým a podstatně významnějším zjištěním byla skutečnost, že deska nevykazovala žádné poškození kromě

několika mělkých povrchových trhlinek. Tyto trhlinky mohly být pravděpodobně způsobeny tavící se perlínkou.

Toto zjištění potvrzuje předpoklad využití tohoto materiálu jako protipožární termopřepážky. Tento orientační experiment byl námětem provést další měření, která byla bohužel značně omezena vybaveností laboratoře, proto ji můžeme považovat pouze za orientační. Jednalo se o měření rychlosti šíření teploty v samotném alkalicky aktivovaného popílku.

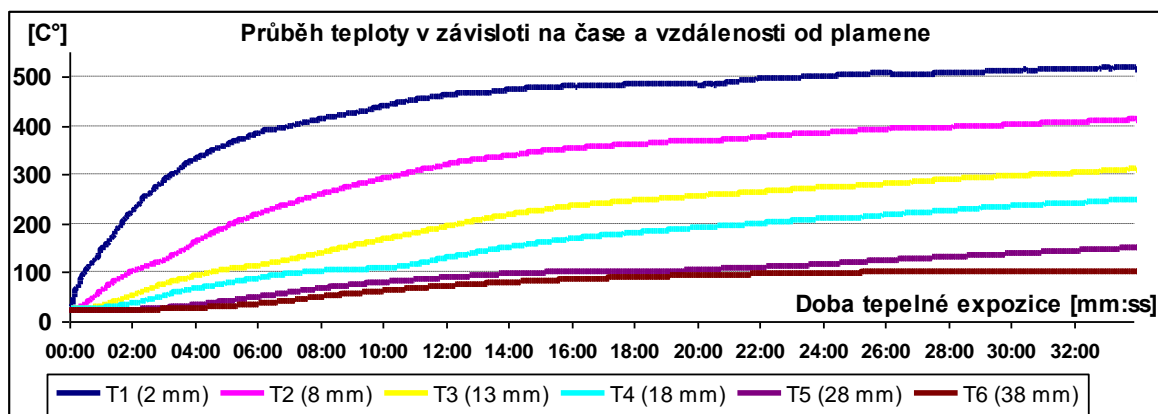
K experimentu zjišťujícím rychlost šíření teploty ve vzorku z alkalicky aktivovaného popílku byl vyroben trámeček o délce 200 mm a příčném průřezu 40 x 40 mm, ve kterém byly vrtáním zhotoveny otvory pro umístění termočlánků ve vzdálenostech 3; 8; 13; 18; 28 a 38 mm od čela. Termočlánky byly v otvorech zality směsí S10PP a vzorek byl ponechán 28 dní v laboratorním prostředí. Samotný trámek byl před umístěním termočlánků ponechán volně v laboratoři po dobu 28 dní a poté byl ještě dosušen 24h v sušárně při 80°C. Schéma připraveného vzorku je ukázáno na Obr. 32 vpravo. Vzorek byl před experimentem zabalen do hliníkové fólie, aby se zčásti zamezilo vyzařování tepla do okolí Obr. 32 horní snímek. Čelo vzorku bylo zahříváno plamenem plynového hořáku (na Obr. 32 vpravo je popsán symbolem E), teplota plamene zemního plynu je 1970°C [124].



Obr. 32 Experimentální měření šíření teploty (vzorek připravený pro měření - A, celkový pohled na vzorek po tepelné expozici - B, čelo vzorku vystavené ohni - C, část vzorku s umístěním termočlánku po experimentu - D, schéma vzorku - E)

Průběh teplot v závislosti na čase je uveden na Obr. 33, kde je vidět přírůstek teploty v závislosti na vzdálenosti od zdroje tepla a v čase. Křivka T1 ukazuje průběh teploty 3 mm od zdroje tepla, křivka T6 představuje průběh teploty na nejvzdálenějším termočlánku ve vzdálenosti 38 mm. Teplota na čele vzorku nebyla změřena, protože došlo ke shoření termočlánku. Z grafu Obr. 33 je patrné, že již tloušťka materiálu 38 mm snižuje teplotu v této vzdálenosti od zdroje tepla na 100°C. Tato hodnota je již dostatečně nízká teplota na to, aby

nedošlo k samovolnému vznícení např. dřeva. Po půlhodinovém působení plamene na vzorek zůstává teplota v této vzdálenosti víceméně konstantní.



Obr. 33 Průběh teploty v závislosti na čase a vzdálenosti od plamene

Na čele vzorku nebylo po experimentu pozorováno žádné poškození, to je patrné z Obr. 32 snímek v levém dolním rohu. Stejný obrázek, prostřední snímek, ukazuje celý vzorek po zkoušce. Obdobně jako u čela vzorku na něm nebyly nalezeny známky poškození v celém jeho objemu a nebyly pozorovány povrchové trhlinky. Vzorek je tedy i po půlhodinovém vystavení intenzivnímu zdroji tepla kompaktní. Tento předběžný experiment potvrdil, že i alkalicky aktivovaný popílek je ohnivzdorný a po tepelné expozici u něj nedochází k viditelnému porušení.

Dále byla spočítána měrná tepelná kapacita alkalicky aktivovaného popílku podle vzorce (12). Tato hodnota je $1672 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Obdobnou měrnou tepelnou kapacitu mají např. dřevovláknité desky ($1630 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), pilinový beton ($1470 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), pryž ($1510 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a pevný polyuretan ($1510 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). U betonu je tato materiálová konstanta malá a dosahuje hodnoty $1020 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [125]. Lze tedy říci, že tento materiál má poměrně velkou tepelnou kapacitu a potřebuje delší dobu na ohřátí nebo na ochlazení.

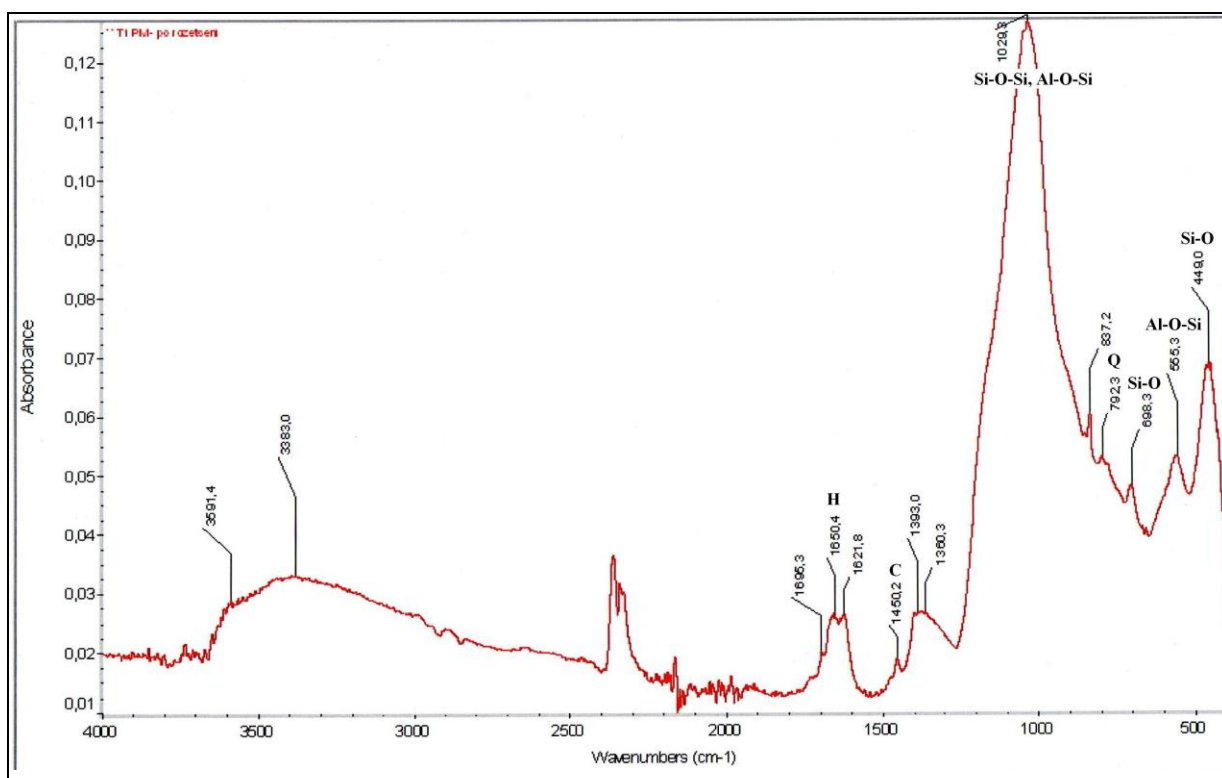
Závěr – bylo potvrzeno, že:

- Alkalicky aktivovaný materiál na bázi popílku je odolný proti vysokým teplotám a účinkům plamene.
- Teplotní rozdíl po 33 minutách vzorku vystaveného účinkům plamene činil 109°C v délce 5 mm při teplotách v jednotlivých bodech $T1 = 520^\circ\text{C}$ a $T2 = 411^\circ\text{C}$. Teplota v materiálu ve vzdálenosti 38 mm byla po půlhodinovém vystavení vzorku plamenu 100°C .
- Měrná tepelná kapacita alkalicky aktivovaného popílku c je $1672 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Na základě provedených experimentů je zde předpoklad pro využití alkalicky aktivovaného popílku v aplikacích, kde se vyskytuje zvýšená teplota, např. protiteplotní desky a prvky zajišťující odvod kouře a tepla.
- Byla prokázána zvýšená tepelná odolnost alkalicky aktivovaného popílku.

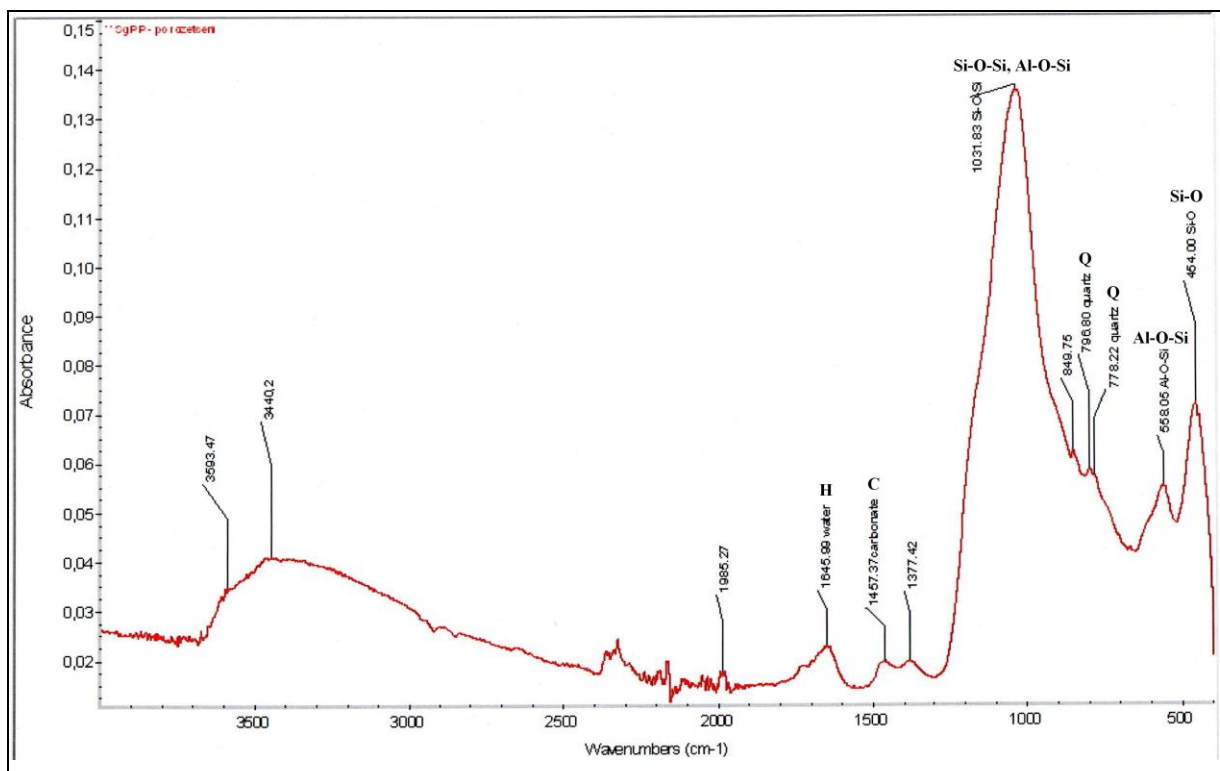
6.6 Analýzy připravených vzorků

6.6.1 Analýza výsledků IR spekter připravených vzorků

Vznik geopolymerních struktur při alkalizaci popílku je možno zjistit z infračervených spekter analyzovaného materiálu. Proto bylo provedeno měření infračervených spekter na vybraných vzorcích z polydisperzního a monodisperzního popílku. V případě polydisperzního popílku se jednalo o vzorek S9PP, v druhém případě byl vybrán vzorek S9T1. Podle [18] se IR spektra geopolymery skládají z nejsilnějších vibrací, které jsou přiřazeny vnitřním vibracím vazeb Si-O-Si a Si-O-Al v intervalu 950 – 1250 a 420 – 500 cm^{-1} . Z přiložených záznamů, viz Obr. 34 a Obr. 35 je zřejmé, že při alkalizaci došlo k tvorbě geopolymerních struktur, pík v oblasti 1030 cm^{-1} , který představuje vazbu Si-O-Si, Al-O-Si. Dále jsou ze záznamu patrné vazby Si-O-Si (pík kolem 450 cm^{-1}) a vazby Al-O-Si (pík 560 cm^{-1}), které lze přiřadit ke geopolymerním strukturám. Píky v oblasti 770 - 800 cm^{-1} ukazují na přítomnost křemene a pík na 1457 cm^{-1} potvrzuje výskyt uhličitany sodného. Z provedené analýzy je zřejmé, že během alkalizace popílku došlo k tvorbě geopolymerních struktur, viz charakteristický pík 1030 cm^{-1} a v oblasti kolem píku 560 cm^{-1} a 450 cm^{-1} .



Obr. 34 IR spektra vzorku S9PM (H – H₂O, C – uhličitany, Q – křemen)



Obr. 35 IR spektra vzorku S9PP (H – H₂O, C – uhlíčitany, Q – křemen)

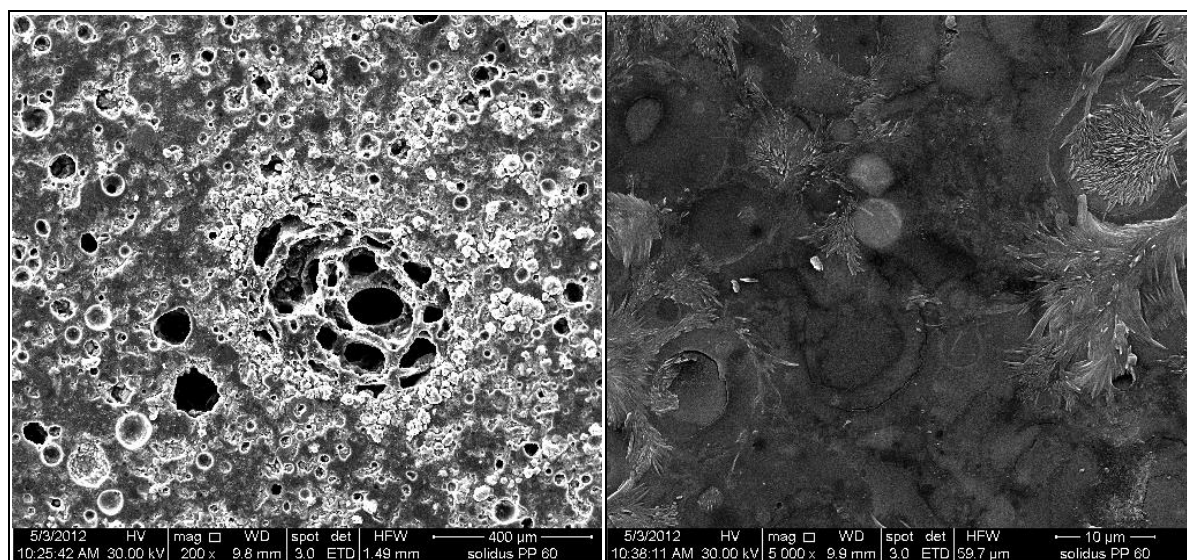
6.6.2 Sledování krystalových struktur připravených vzorků pomocí XRD

Analýza XRD použitých popílků, viz kapitola 2.2.4, prokázala ve vzorku z krystalových fází majoritní množství mulitu a křemene, částečně byl zastoupen magnetit. Významný podíl popílku tvořila rentgen-amorfní fáze. Pro sledování změn krystalových struktur, případně pro zjištění vzniku nových krystalových struktur při alkalizaci popílků byla provedena analýza XRD na vybraných vzorcích z obou druhů popílku. Provedené analýzy, viz příloha 5 a 6, nepotvrdily významný vznik nových krystalických fází. Opět zde byl v majoritním množství zastoupen mulit, což hovoří o tom, že se geopolymerní reakce neúčastní, stejně jako křemen. Minoritní podíl je tvořen magnetitem. Významnou složku tvoří rentgen-amorfní fáze, která v tomto případě může být zastoupena nově vzniklými geopolymerními strukturami. Z nově vzniklých struktur analýzy prokázaly NaHCO₃, který se postupně vytváří při transportu přebytečných sodných iontů za účasti vody na povrch vzorku, kde se dostávají do kontaktu se vzdušným CO₂. Za zmínku stojí stopové zastoupení granátu, který se v původním popílku nevyskytoval.

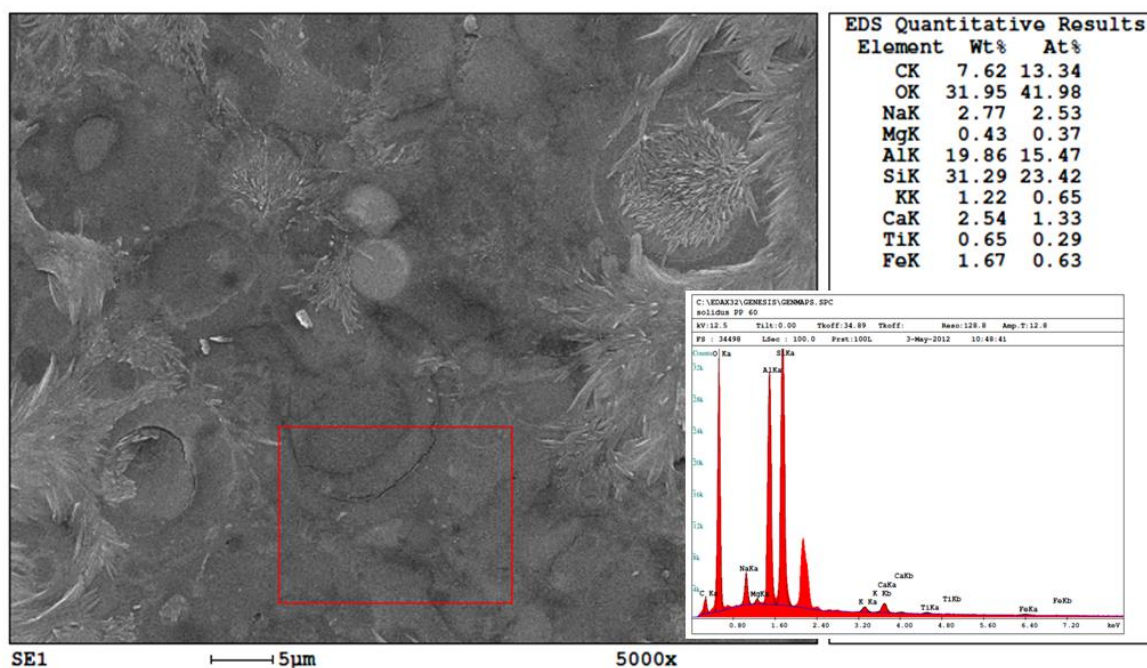
6.6.3 Zhodnocení struktury vzorků pomocí elektronové mikroskopie a rentgenové mikroanalýzy

Pro zhodnocení mikrostruktury a sledování nově vzniklých geopolymerních struktur připravených vzorků byla použita elektronová mikroskopie s možností mikroanalýzy pozorované oblasti. Mikrostruktura byla sledována na vzorcích z polydisperzního popílku S9PP a monodisperzního S9 a H1S10, který obsahoval bílý povlak uhlíčitany sodného. Na

následujícím obrázku Obr. 36 je patrná struktura solidifikátu z polydisperzního popílku při 200 násobném zvětšení (levý snímek) a 5000 násobném zvětšení (pravý snímek).



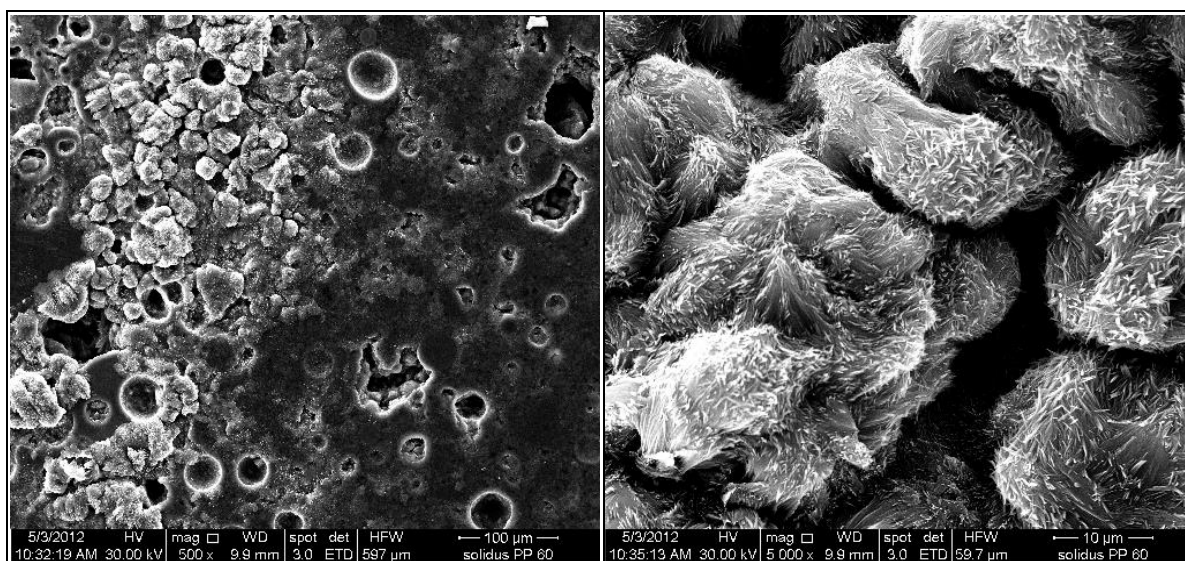
Obr. 36 Mikrostruktura vzorku S9PP, zvětšeno 200x a 5000x



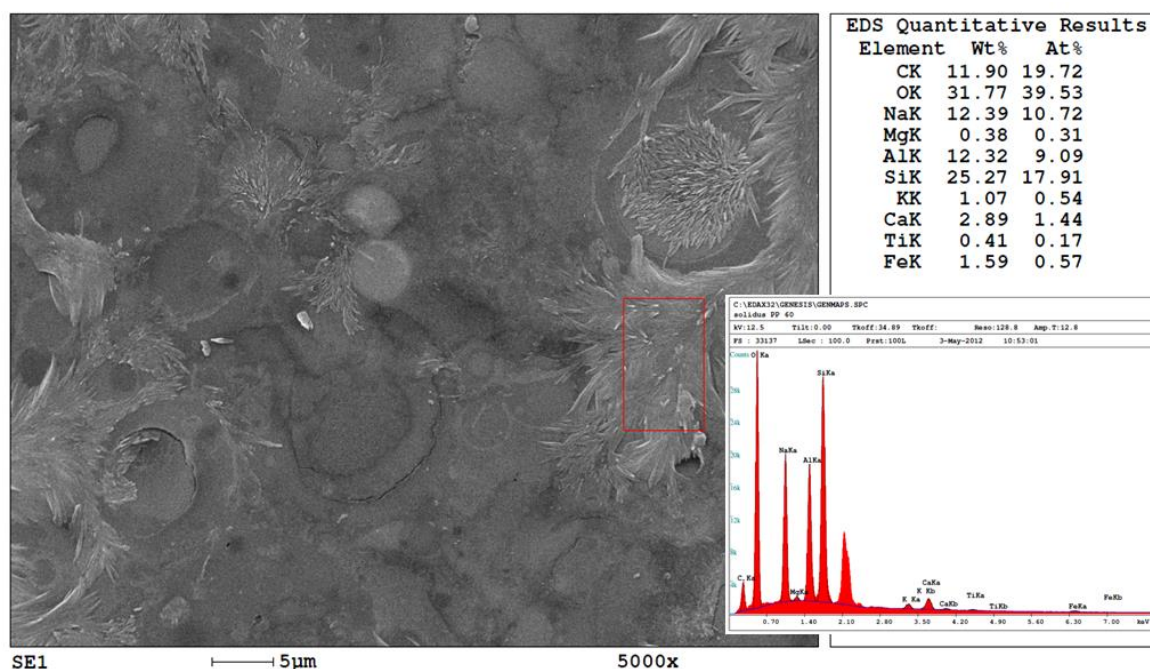
Obr. 37 Mikroprvková analýza vzorku S9PP

Z levého snímku na Obr. 36 je patrná značná pórovitost a nesourodost solidifikátu způsobena neproreagovanými a částečně povrchově rozpuštěnými zrny popílku. Mimo tyto oblasti je struktura kompaktní a proreagovaná, což je patrné při větším zvětšení z pravého snímku, kde jsou zrna propojená v kompaktní a jedolitou hmotu. Na snímku jsou dobře patrné skořepiny jednotlivých zrn, které jsou propojeny v celistvou strukturu. Jednotlivé skořepiny jsou vyplněny geopolymerní hmotou, což je patrné na řezu popílkových zrn. Lze tedy předpokládat, že v procesu geopolymrace alkalický aktivátor naleptává i větší částice do té míry, až dojde k porušení skořepiny a popílkové zrno je rozleptáváno i na vnitřním

povrchu. Následně je vnitřní prostor vyplněn geopolymerní hmotou. Z obrázku je zřejmé, že tento jev se týká částic větších jak 5 μm , jejichž skořápky jsou patrné v geopolymerní hmotě a nedochází u nich ke kompletnímu rozpuštění. Prvková mikroanalýza této oblasti prokázala, že by se skutečně mohlo jednat o strukturu geopolymery, viz Obr. 37. Na levém snímku Obr. 36 stojí za povšimnutí houbovitá struktura ve střední části obrázku, která by mohla představovat proces geopolymizace v procesu naleptávání zrn. Světlejší části na pravém snímku Obr. 36 a levém snímku Obr. 38 jsou způsobeny migrací sodíku ze struktury a na povrchu tvoří povlak, přítomnost sodíku byla prokázána prvkovou mikroanalýzou, viz Obr. 39.

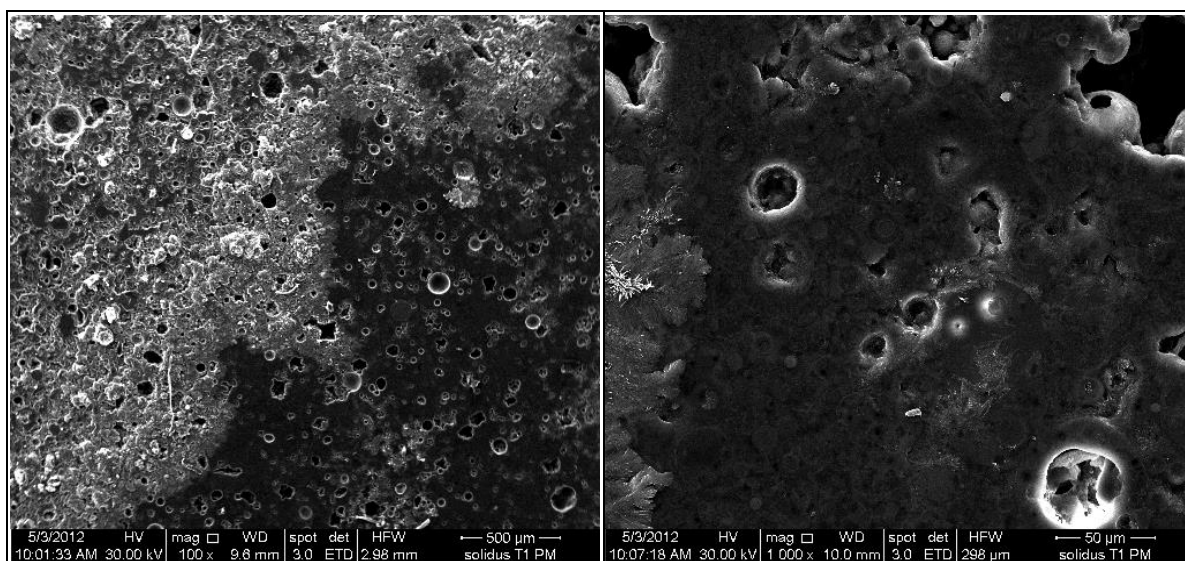


Obr. 38 Mikrostruktura vzorku S9PP, zvětšeno 500x a 1000x

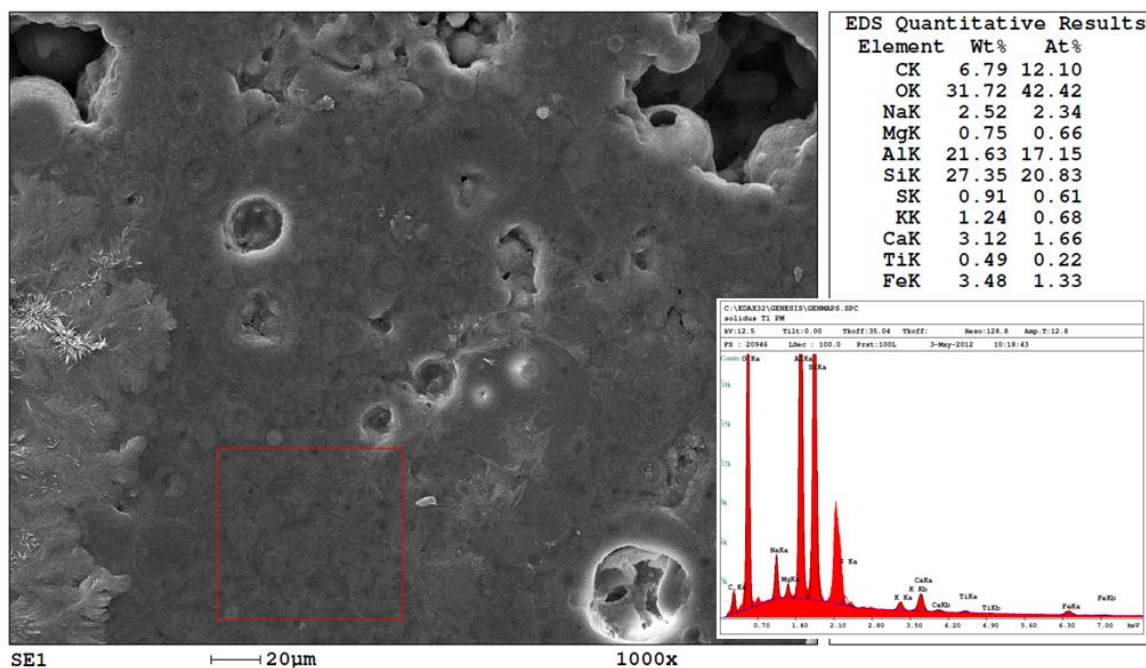


Obr. 39 Mikroprvková analýza vzorku S9PP

Sledování vzorků z monodisperzního popílku poskytlo obdobné výsledky jako v předchozím případě. Velká zrna nezreagovaného popílku jsou propojena kompaktní hmotou geopolymery, ve které jsou všechny popílkové částice proreagované, viz Obr. 40 Prvková analýza této kompaktní části prokázala, že je složena zejména z prvků Si a Al v poměru, který je charakteristický pro geopolymery. V kombinaci s analýzou FTIR lze konstatovat, že se pravděpodobně může jednat o strukturu geopolymery - Obr. 41. V opačném případě by tato struktura představovala mulit, u kterého je zastoupení prvků Si a Al obdobné. Na povrchu jsou opět patrné světlejší části, na kterých se vyskytuje sodík v podobě Na_2CO_3 nebo NaHCO_3 , který migroval ze struktury geopolymery.

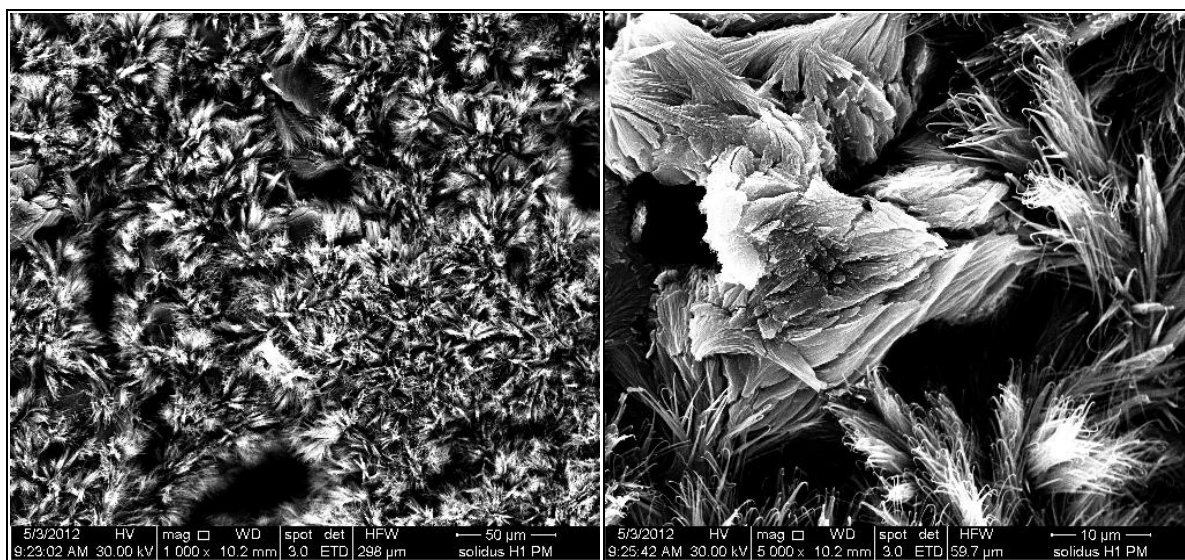


Obr. 40 Mikrostruktura vzorku S9, zvětšeno 100x a 1000x

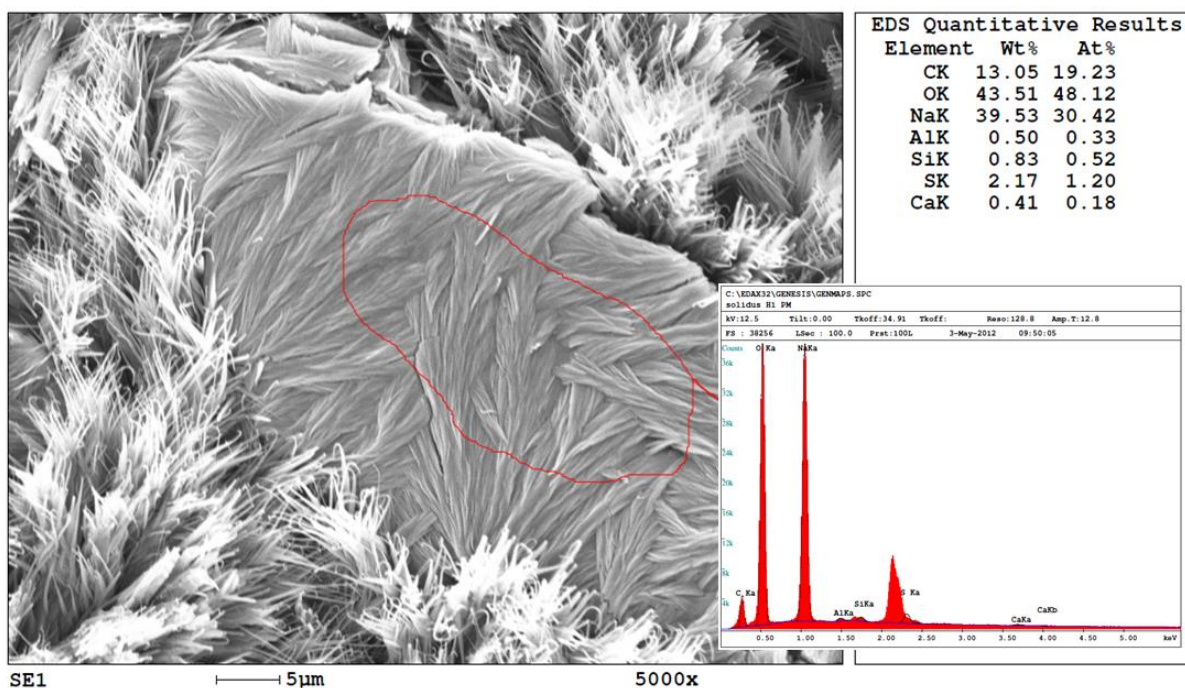


Obr. 41 Mikroprvková analýza vzorku S9PM

Na dalších snímcích Obr. 42 je vidět zvětšený bílý povlak, který pokrývá povrch geopolymeru vzorku H1S10. Z prvkové mikroanalýzy Obr. 43, která ukázala vysokou koncentraci prvků Na a C, je zřejmé, že se jedná o sloučeniny sodíku tedy Na_2CO_3 nebo NaHCO_3 . Pro eliminaci tohoto jevu byl vzorek vymýván vodou, aby došlo k vyplavení volných sodných iontů a rozpuštění již vykrystalizované sodné soli, která se usadila na povrchu struktury geopolymeru.



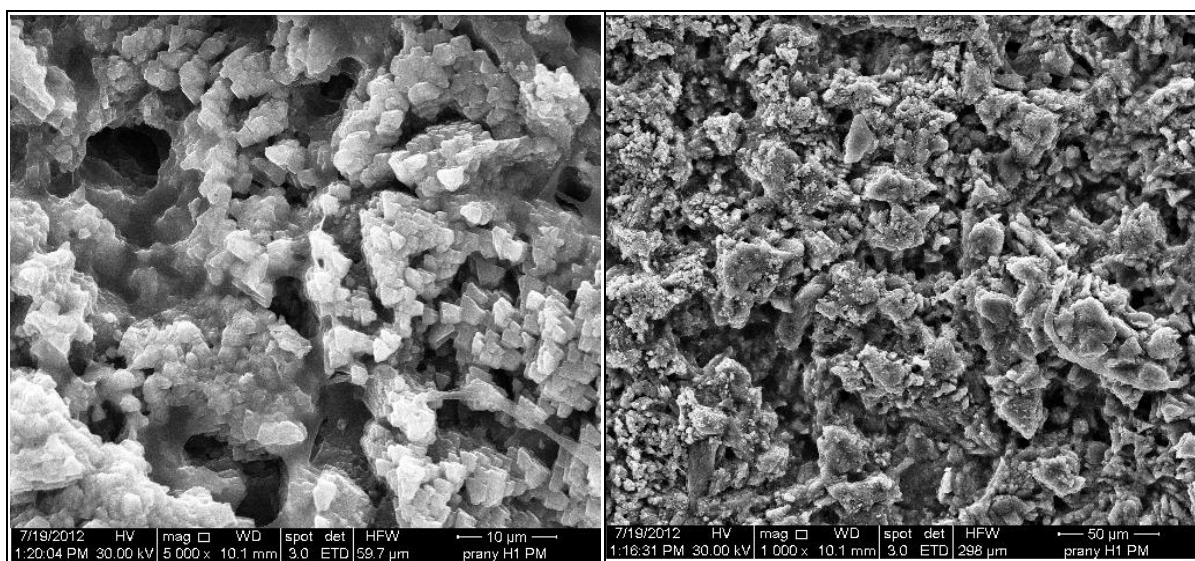
Obr. 42 Mikrostruktura povrchu vzorku H1S10, zvětšeno 1000x a 5000x



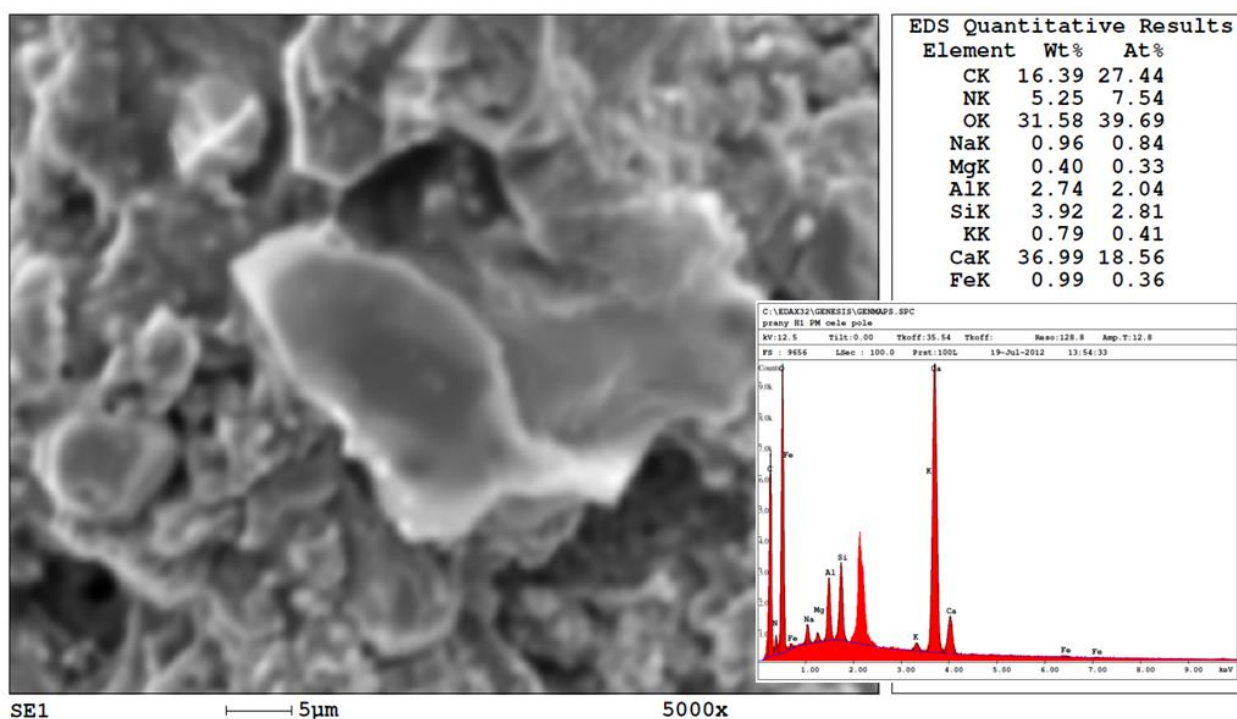
Obr. 43 Mikroprvková analýza vzorku H1S10

Povrch vzorků po vymytí je zaznamenán na Obr. 44. Ze snímků jsou patrné pravidelné krystalové útvary, které se liší od jehličkových krystalů způsobených reakcí volných sodných iontů se vzdušným CO_2 na povrchu předchozích vzorků. Prvková mikroanalýza zaznamenala na tomto povrchu velký výskyt vápenatých iontů, viz Obr. 45.

Vzhledem k tomu, že byl vzorek vymýván nedestilovanou (městskou) vodou s vyšším obsahem Ca, lze konstatovat, že vznik krystalových struktur byl podmíněn použitým druhem vody.

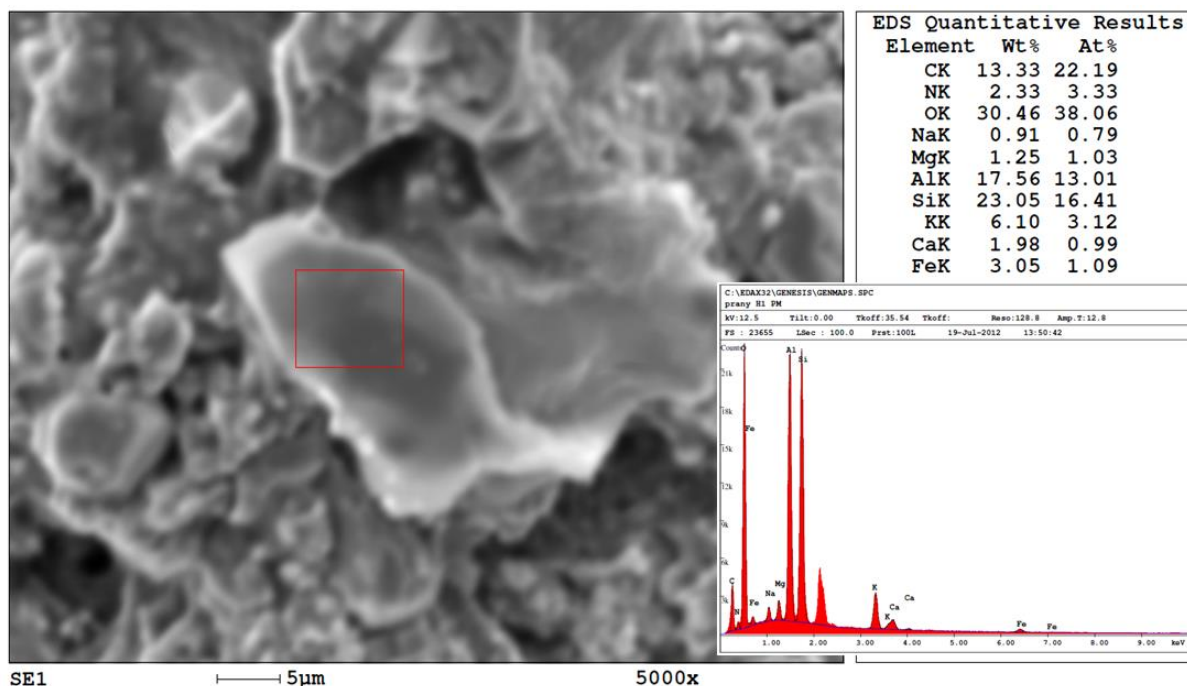


Obr. 44 Mikrostruktura povrchu vzorku H1S10 po výplachu, zvětšeno 1000x a 5000x

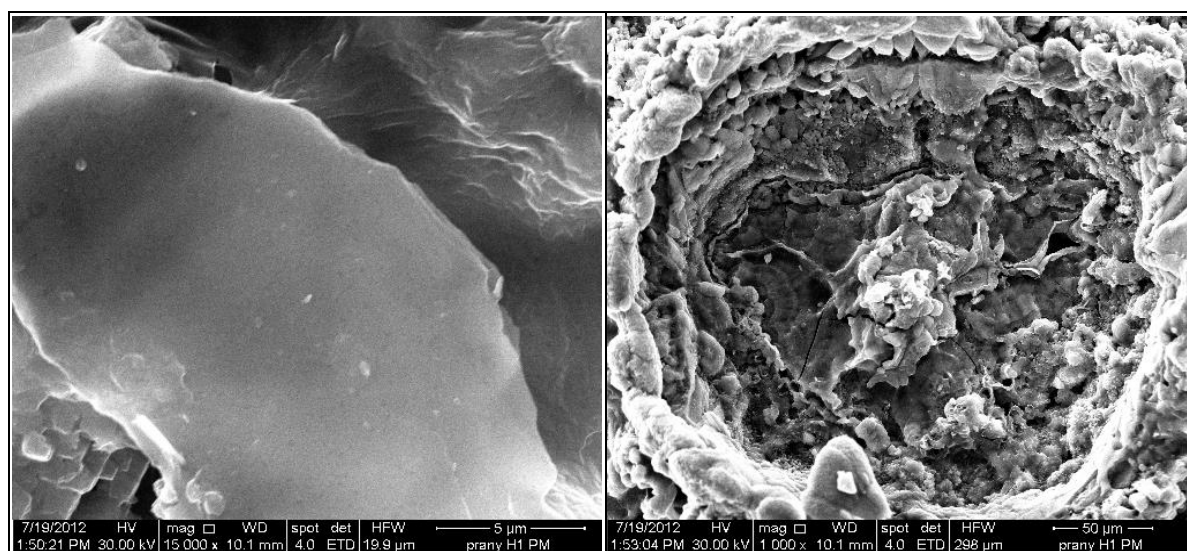


Obr. 45 Mikroprvková analýza vzorku H1S10 po výplachu

Pro zjištění chemického složení i pod touto vrstvou krystalů byla prvková mikroanalýza z předchozí plochy zaměřena na část povrchu, který nejevil známky nárůstu krystalu. Výsledky této analýzy jsou zobrazeny na Obr. 46. Z analýzy je patrné, že došlo k výraznému úbytku vápenatých iontů a vybraná struktura se opět skládá zejména z prvků Si a Al. V souvislosti s výsledky analýzy FTIR spekter lze tedy konstatovat, že pod touto vrstvou se nachází struktura tvořená geopolymérem.



Obr. 46 Mikroprvková analýza vzorku H1S10 po výplachu



Obr. 47 Mikrostruktura povrchu vzorku H1S10 po výplachu, zvětšeno 15000x a 1000x

Detail analyzovaného místa je zobrazen na levém snímku Obr. 47, který představuje kompaktní masu geopolymery. Pravý snímek na Obr. 47 zobrazuje částečně naleptanou popílkovou částici větších rozměrů, na které je vidět proces rozpouštění popílkových zrn.

Závěr

Na základě provedených analýz vzorků, zejména FTIR spektroskopie a rentgenové mikroanalýzy lze konstatovat, že během alkalizace dochází ke vzniku geopolymerních struktur, viz pík v oblasti 1030 cm^{-1} v grafech na obrázcích Obr. 34 a Obr. 35. Naopak

analýza XRD neprokázala vznik nových krystalových struktur, což je ve shodě s amorfni povahou geopolymery, která nemůže být pomocí této analýzy prokázána.

Z naměřených hodnot objemových hmotností a nasákavostí bylo zřejmé, že se bude jednat o značně porézní materiál s heterogenní strukturou. Tento předpoklad potvrdila elektronová mikroskopie, která odhalila značně nesourodou a porézní vnitřní strukturu solidifikátu. Na základě pořízených snímků lze konstatovat, že vnitřní struktura solidifikátu je tvořena geopolymerní hmotou z rozpuštěných malých částic popílku, která propojuje a vyplňuje prostor mezi většími, pouze částečně naleptanými zrny. Díky tomu je vnitřní struktura značně nesourodá a porézní. Z pořízených snímků je také zřejmé, že u částic větších jak 5 μm nedochází k jejich úplnému rozpuštění. Lze proto předpokládat, že při zvětšení množství zrn s velikostí pod tímto rozměrovým limitem, by výsledná hmota byla daleko kompaktnější, což je v souladu s výsledky porovnávacími vzorky z různých druhů popílků. Na základě těchto poznatků lze navrhnout mletí popílku jako jednu z hlavních možností, jak urychlit geopolymerní reakci a získat hutnější a homogennější strukturu výsledného solidifikátu s lepšími mechanickými parametry. Zároveň prvková mikroanalýza odhalila vysoký výskyt sodných iontů na povrchu vzorku, které byly s vodou odneseny z vnitřní struktury geopolymery při jejím vypařování. Lze proto konstatovat, že se v základní směsi nachází zbytečně velké množství alkálii, které se neúčastní reakce, ale přesto je nutné pro hydrataci. To se týká zejména vzorků z monodisperzního popílku. V souladu s výsledky MAS-NMR se jeví jako vhodné snížit množství sodných iontů ve směsích a částečně tak eliminovat tvorbu bílých povlaků tvořených sodnými ionty, které se nezapojily do molekuly geopolymery. Závěry z pořízených analýz lze shrnout v následujícím přehledu.

- Na základě výsledků FTIR spektroskopie, lze konstatovat, že v procesu alkalizace popílku dochází k tvorbě geopolymerních struktur.
- Během alkalizace nevznikají nové krystalové struktury.
- Elektronová mikroskopie odhalila značně porézní a nesourodou strukturu solidifikátu, což je v souladu s výsledky měření nasákavosti a objemových pevností.
- Vnitřní struktura solidifikátu vzniká propojením větších, částečně naleptaných částic geopolymerní hmotou vzniklou úplným rozpuštěním malých popílkových zrn.
- Částice větší jak 5 μm jsou definovatelné ve struktuře geopolymery a nedochází u nich ke kompletnímu rozpuštění. Lze proto navrhnout mletí popílku pro zlepšení a urychlení geopolymerní reakce, což je v souladu s předchozími výsledky.
- Prvková mikroanalýza odhalila velký výskyt sodných iontů na povrchu alkalizovaného popílku. Tento jev vypovídá o nadbytku alkálií ve směsi. Jako řešení pro eliminaci tohoto jevu se v souladu s výsledky analýzy MAS-NMR nabízí snížení podílu Na^+ iontů ve směsích.

7. Závěr

7.1 Přehled hlavních dosažených výsledků

Cílem této práce bylo alkalizovat elektrárenský popílek a vytvořit solidifikát s geopolymerní strukturou, v které bude zdrojem hlinitokřemičitanů pouze použitý popílek. Vstupní analýzy popílku prokázaly významný podíl (až 86 %) hlinitokřemičitanů. Zároveň analýzy MAS-NMR a XRD ukázaly, že pouze jejich malý podíl je aktivní a zapojí se do reakce. Proto se dalo očekávat, že geopolymerní reakce bude pomalá. I přes tuto zjištěnou skutečnost se během práce podařilo připravit solidifikát se stabilní strukturou, dobrou pevností a odolností vůči kyselému prostředí a zvýšeným teplotám. Zároveň vstupní analýzy odhalily dvě hranice jemnosti popílku, mezi kterými se produkovaný popílek pohybuje. Během experimentů byly nalezeny hlavní faktory, které mají vliv na průběh reakce a lze jimi významně urychlit celý proces geopolymerizace. Těmito faktory jsou zvýšená teplota a zejména jemnost výchozí suroviny. Dalším faktorem, který významně ovlivňuje proces geopolymerizace, je voda. Její rostoucí množství ve směsi zpomaluje proces alkalizace a ovlivňuje výslednou strukturu geopolymery. Při velkých množstvích může proces geopolymerizace zastavit. Zároveň se při jejím nadbytku vyskytuje zvýšená tvorba výkvětů. Dále práce upřesnila vliv Na_2O na alkalizaci popílků a stanovila jeho nezbytné množství pro získání stabilních geopolymerních struktur. Toto množství klesá s jemností popílku. Hlavní dosažené výsledky lze shrnout do následujících bodů:

- Tepelným ošetřením směsi lze zvýšit reaktivitu popílku.
- Nárůst pevnosti vzorků je možné urychlit tepelným ošetřením v sušárně.
- Množství alkálií by mělo být zvoleno tak, aby molární poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ležel v intervalu $1 \pm 0,1$, při zachování molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí 0,20 - 0,28.
- S rostoucí jemností popílku klesá potřebné množství alkálií.
- S rostoucím množstvím vody ve směsi klesá rychlost reakce a zvyšuje se objem pórů v materiálu.
- Molární poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ pro směsi z použitého popílku by měl ležet v intervalu 13,57 – 16,07.
- S rostoucí jemností popílku se zvyšuje jeho reaktivita.

Na základě těchto výsledků lze navrhnout tři základní postupy, které mohou výrazně zvýšit reaktivitu popílku a urychlit proces geopolymerace:

- Zvýšení jemnosti popílku jeho mletím,
- tepelné ošetření směsí,
- snížení vodního součinitele na hodnotu, která zajistí jak hydrataci, tak dobrou zpracovatelnost směsi.

Pro urychlení alkalizace popílku pomocí tepelného ošetření byl stanoven technologický postup k dosažení nejvyšších pevností vzorků. Tento postup spočívá v tepelném ošetření směsí v sušárně při teplotě 60°C po dobu 18 hodin a následném uložení odformovaných vzorků do sušárny po dobu 18 hodin při teplotě 60°C.

Druhá část práce byla věnována měření vybraných fyzikálně-mechanických veličin, jejichž výsledky by mohly být námětem pro aplikační možnosti připraveného materiálu. Také by mohly být výzvou pro následující práce, které by se pokusily hledat odpovědi na vyřčené otázky a pokračovat v naznačených směrech položených touto prací až k plnému pochopení a objasnění podstaty této nové hmoty.

7.2 Využití výsledků disertační práce pro praxi

Provedené experimenty ukázaly na perspektivnost použití alkalicky aktivovaných popílků. Výše uvedené poznatky jej předurčují k použití např. v chemickém průmyslu a pro aplikace vyžadující zvýšenou odolnost proti ohni a zvýšené teplotě např. teplotní přepážky a clony, komínové vložky a obklady komínu kamen a pecí. Požární prvky z alkalizovaných popílků nemusí nalézt uplatnění pouze ve stavebnictví, ale obecně i ve všech oblastech techniky a průmyslu, kde dochází k značné, náhodné nebo záměrné produkci tepla, která přímo nebo nepřímo ohrožuje životy zúčastněných lidí. To se týká i provozu dopravních prostředků, kde je pravděpodobnost nehody, při které může nastat požár. Tepelně izolační clony z alkalicky aktivovaného popílku by tyto negativní dopady požáru mohly částečně omezit. Na základě naměřených a experimentálně zjištěných fyzikálně - mechanických vlastností byly pro alkalicky aktivované materiály navrženy oblasti využití. Následující přehled shrnuje závěry z tohoto porovnání a specifikuje možné oblasti použití navržené hmoty.

1. Ochranné chemicky odolné povlaky

- Alkalický aktivovaný popílek odolává působení kyseliny sírové a zároveň je znám svou dobrou přilnavostí k cizím materiálům. Ve formě nanesených povlaků na stávající konstrukci by bylo možné alkalicky aktivovaný popílek použít pro testování směsí zvyšujících chemickou odolnost konstrukčních prvků (podlah, příček, atd.).

2. Protipožární desky, teplotní štíty a odvody kouře a tepla

- Na základě provedených experimentů a rozboru současného stavu v oblasti požárních příček je možno konstatovat, že alkalicky aktivovaný popílek by byl vhodný pro vývoj požárních desek a prvků zajišťujících odvod kouře a tepla.

3. Tepelně odolné a materiály

- Byla prokázána zvýšená tepelná odolnost alkalicky aktivovaného popílku, která je dostatečná pro experimentální přípravu a zkoušky některých výrobků v oblasti

topenářské (200 °C) a teplárenské (900 °C) izolace (komínové vložky, obklady komínu, kamen, krbů a pecí), které by zastupovaly výrobky ze šamotu a při jejich výrobě by nebyla potřeba vysokých teplot výpalu.

4. Vysokoteplotní anorganické pojivo pro lepené spoje

- Naměřené hodnoty soudržnosti a zvýšená tepelná odolnost směsí otevírají prostor pro využití alkalizovaného popílku jako anorganického tmele pro lepené spoje, které jsou tepelně namáhané.

5. Chemicky a tepelně odolné anorganické pojivo

- Provedené experimenty prokázaly pojivové vlastnosti popílků a v případě jeho využití jako pojiva, je výchozí surovina vhodná k okamžité přípravě pojiv bez nutnosti ji dále zpracovávat. Odolnost proti zvýšené teplotě lze s výhodou využít pro přípravu pojiv do formovacích směsí.

6. Alternativa stavební keramiky

- Porovnání mechanicko - fyzikálních vlastností alkalizovaných popílků s cihlářskou hrubou keramikou ukazuje určitou podobnost těchto materiálů. Tato podobnost je zřejmá hlavně v objemových hmotnostech, nasákavosti, pevnosti v tlaku a tepelných vlastnostech. Podobnost některých vlastností těchto dvou materiálů je předpokladem využívat alkalicky aktivovaný popílek jako alternativu ke stavební keramice (cihly, překlady aj.), bez nutnosti výpalu při vysokých teplotách.

I přes výše uvedené možnosti použití materiálů bude jejich praktickému použití v současnosti bránit řada překážek, tou nejhlavnější je absence norem a předpisů, které by dovolovaly tento materiál používat a byly by metodickým návodem, jak materiál charakterizovat a předepisovaly by metodiku zkoušek.

7.3 Další směřování výzkumu

Výsledky práce prokázaly, že je možné alkalizovat elektrárenský popílek a připravit nový materiál s některými význačnými vlastnostmi (chemická a tepelná odolnost, soudržnost). Zároveň ale byla prokázána nízká reaktivita popílku. Další výzkum by se měl proto hlavně zabývat zvýšením reaktivity popílku podle postupů navržených touto prací. Jedná se zejména o mletí popílku a snížení vodního součinitele v kombinaci s použitím ztekucovačů. Zvýšením reaktivnosti směsí při eliminování tepelného ošetření by se výrazně rozšířily aplikační možnosti jejich použití. Dalším směřováním výzkumu by mělo být snížení výskytu výkvětů. Jednak snížením množství alkálií a vodného roztoku křemičitanu sodného na základě výsledků analýzy MAS-NMR. Tím by došlo i k úspoře použitých surovin. Další možností by bylo použití draselných aktivátorů, případně tepelného ošetření.

Dále by se měl výzkum zaměřit na zpřesnění získaných fyzikálně-mechanických vlastností, zejména soudržnosti, tepelné a chemické odolnosti. Podle navržených oblastí využití by se měly připravit nové vzorky pro testování dalších vlastností (otěruvzdornost, vyluhovatelnost těžkých kovů, zkoušky mrazuvzdornosti a další). Tím by bylo možno získat komplexní představu o fyzikálně-mechanických vlastnostech alkalizovaného popílku. Cílem by byl vývoj a příprava konstrukčních prvků a materiálu navržených v kapitole 7.2 pro další testování. Jednalo by se zejména o materiály odolávající chemickému zatížení (povlaky, nátěry) a zvýšeným teplotám (clony, příčky, desky) a materiály, které by mohly částečně doplňovat výrobky ze šamotu bez nutnosti vysokých teplot při jeho výrobě. Zejména chemická odolnost by se dala využít při budování základů asanačních a skládkových van, pokud by se našla cesta jak zvýšit reaktivitu popílku, případně jak směs tepelně ošetřit na velkých plochách a ve velkých objemech. V neposlední řadě by se měl výzkum zaměřit na řízenou změnu fyzikálně-mechanických vlastností pomocí vhodně zvolených plniv, tím by se zvýšila oblast možného použití těchto materiálů.

7.4 Závěr

Výzkum v oblasti alkalicky aktivovaných materiálů s sebou přináší nový druh materiálů, které mohou nalézt uplatnění v mnoha technických oborech. Jejich uplatnění ve formě nových kompozitních materiálů nemusí ale skončit pouze u technických oborů. Své uplatnění zcela jistě nalezne i v ostatních oborech lidské činnosti např. při ochraně památek či jiných uměleckých disciplínách. Tyto nové materiály lze s výhodou připravovat i z vedlejších produktů energetického a těžkého průmyslu, pro které se v současnosti nenachází žádné jiné uplatnění a musí se uchovávat na skládkách. V přírodě tak dochází k hromadění nevyužitelného materiálu, který má často nepříjemný dopad na životní prostředí. Využití těchto odpadních materiálů v této oblasti otevírá možnost, jak snížit následky uskladňování těchto materiálů a přeměnit tak nepotřebný a často i nebezpečný materiál ve zcela nový, jenž by se dal dále použít. Částečně by tak mohl nahradit některé přírodní zdroje surovin, čímž by se snížily zásahy do přírody těžbou neobnovitelných zdrojů. V současné době, kdy prudce roste energetická spotřeba lidstva a znečištění okolního životního prostředí, by využití těchto odpadních materiálů bylo velkým přínosem, a proto je výzkum v této oblasti velice důležitý.

Seznam obrázků

OBR. 1 DOCHOVANÝ NÁSTĚNNÝ RELIÉF POPISUJÍCÍ STAVBU PYRAMID [1]	9
OBR. 2 SCHÉMA PŘÍPRAVY HYDROSODALITU Z KAOLINU [20]	11
OBR. 3 TETRAEDRICKÁ KONFIGURACE SIALÁTU Si-O-AL-O [18]	14
OBR. 4 TERMINOLOGIE GEOPOLYMERŮ, ATOM HLINÍKU JE ZVÝRAZNĚN TEČKOU [18]	15
OBR. 5 CHEMICKÝ POPIS POLYMERIZACE [6]	16
OBR. 6 REAKČNÍ MECHANISMUS PŘI TŘÍDU GEOPOLYMERŮ PS A PSS [18]	17
OBR. 7 SNÍMKY POPÍLKU Z ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU	32
OBR. 8 KŘIVKA ZRNITOSTI POUŽITÉHO POPÍLKU	32
OBR. 9 ROZDĚLENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC POPÍLKU	33
OBR. 10 ROZDĚLENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC POPÍLKU (VZOREK 1 PŘEDSTAVUJE KŘIVKU S MODISPERZNÍM ROZDĚLENÍM - PM, VZOREK 2 PŘEDSTAVUJE KŘIVKU S POLYDISPERZNÍM ROZDĚLENÍM PP)	33
OBR. 11 XRD ZÁZNAM POUŽITÉHO POLYDISPERZNÍHO POPÍLKU	36
OBR. 12 ZÁZNAM Z ²⁷ AL MAS NMR MONODISPERZNÍHO POPÍLKU, IV – TETRAEDRICKY KOORDINOVANÝ HLINÍK, VI – OKTAEDRICKY KOORDINOVANÝ HLINÍK	37
OBR. 13 ZÁZNAM Z ²⁷ AL MAS NMR, POROVNÁNÍ POPÍLKŮ	39
OBR. 14 NÁKRES VZORKŮ A FOREM PRO ZKOUŠKY SOUDRŽNOSTI	48
OBR. 15 VLIV DOBY TEPELNÉHO OŠETŘENÍ SMĚSI NA PEVNOST V TLAKU	51
OBR. 16 VÝVOJ PEVNOSTI VZORKŮ S5	55
OBR. 17 STRUKTURNÍ NESTÁLOST A PORUŠOVÁNÍ VZORKŮ VE VODĚ	56
OBR. 18 VÝVOJ PEVNOSTI V TLAKU VZORKŮ S7	56
OBR. 19 VÝVOJ PEVNOSTI V TLAKU VZORKŮ S9	57
OBR. 20 TVORBA VÝKVĚTŮ PŘI RŮZNÝCH PODMÍNKÁCH ULOŽENÍ	58
OBR. 21 VÝVOJ PEVNOSTI V TLAKU VZORKŮ S10	58
OBR. 22 VÝVOJ PEVNOSTI V TLAKU VZORKŮ S11	59
OBR. 23 VLIV W/C NA PEVNOST VZORKŮ (W - HMOTNOST VODY, C - HMOTNOST POPÍLKU)	61
OBR. 24 VLIV DISTRIBUCE VELIKOSTI ČÁSTIC POPÍLKU NA PEVNOST	63
OBR. 25 VÝVOJ PEVNOSTI VZORKŮ Z MONODISPERZNÍHO - PM A POLYDISPERZNÍHO PP POPÍLKU	64
OBR. 26 POROVNÁNÍ OBJEMOVÉ HMOTNOSTI VZORKŮ PP A PM	65
OBR. 27 SNÍMKY GEOPOLYMERU Z ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU	66
OBR. 28 POROVNÁNÍ VÝVOJE PEVNOSTI VZORKŮ ZE SMĚSÍ S ROSTOUCÍM MNOŽSTVÍM POPÍLKU A VODY	67
OBR. 29 UKÁZKA OCELOVÉHO PLECHU PO ODTRŽENÍ A NÁKRES VZORKU	70
OBR. 30 PORUŠENÍ VZORKU BĚHEM ZKOUŠKY	71
OBR. 31 VZNIK TRHLIN BĚHEM ZRÁNÍ	72
OBR. 32 EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ ŠÍŘENÍ TEPLoty (VZOREK PŘIPRAVENÝ PRO MĚŘENÍ - A, CELKOVÝ POHLED NA VZOREK PO TEPELNÉ EXPOZICI - B, ČELO VZORKU VYSTAVENÉ OHNI - C, ČÁST VZORKU S UMÍSTĚNÍM TERMOČLÁNKU PO EXPERIMENTU - D, SCHÉMA VZORKU - E)	75
OBR. 33 PRŮBĚH TEPLoty V ZÁVISLOSTI NA ČASE A VZDÁLENOSTI OD PLAMENE	76
OBR. 34 IR SPEKTRA VZORKU S9PM (H – H ₂ O, C – UHLIČITANY, Q – KŘEMEN)	77
OBR. 35 IR SPEKTRA VZORKU S9PP (H – H ₂ O, C – UHLIČITANY, Q – KŘEMEN)	78
OBR. 36 MIKROSTRUKTURA VZORKU S9PP, ZVĚTŠENO 200X A 5000X	79
OBR. 37 MIKROPRVKOVÁ ANALÝZA VZORKU S9PP	79
OBR. 38 MIKROSTRUKTURA VZORKU S9PP, ZVĚTŠENO 500X A 1000X	80
OBR. 39 MIKROPRVKOVÁ ANALÝZA VZORKU S9PP	80
OBR. 40 MIKROSTRUKTURA VZORKU S9, ZVĚTŠENO 100X A 1000X	81
OBR. 41 MIKROPRVKOVÁ ANALÝZA VZORKU S9PP	81
OBR. 42 MIKROSTRUKTURA POVRCHU VZORKU H1S10, ZVĚTŠENO 1000X A 5000X	82
OBR. 43 MIKROPRVKOVÁ ANALÝZA VZORKU H1S10	82
OBR. 44 MIKROSTRUKTURA POVRCHU VZORKU H1S10 PO VÝPLACHU, ZVĚTŠENO 1000X A 5000X	83

OBR. 45 MIKROPRVKOVÁ ANALÝZA VZORKU H1S10 PO VÝPLACHU.....	83
OBR. 46 MIKROPRVKOVÁ ANALÝZA VZORKU H1S10 PO VÝPLACHU.....	84
OBR. 47 MIKROSTRUKTURA POVRCHU VZORKU H1S10 PO VÝPLACHU, ZVĚTŠENO 15000X A 1000X.....	84

Seznam tabulek

TAB. 1 POČÁTEČNÍ VÝZKUMNÉ PRÁCE V OBLASTI AA HLINITOKŘEMIČITANŮ [6].....	11
TAB. 2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ ZEMIN POUŽÍVANÝCH V. D. GLUKHOVSKYM [28]	13
TAB. 3 CHEMICKÉ SLOŽENÍ PRŮMYSLVÝCH ODPADŮ POUŽÍVANÝCH V. D. GLUKHOVSKYM [28]	13
TAB. 4 POSTUPY AA POPÍLKŮ (C - POPÍLEK, B - LOŽOVÝ POPEL, VS - VODNÍ SKLO, W - VODA, Ms - SILIKÁTOVÝ MODUL SiO_2/M_2O , M - Na, K, H - VÝŠKA, AKT - ALKALICKÝ AKTIVÁTOR, ϕ - PRŮMĚR)	24
TAB. 5 FÁZE PŘÍTOMNÉ V POPÍLCÍCH PO SPALOVÁNÍ [6]	31
TAB. 6 SPECIFICKÝ MĚRNÝ POVRCH, SYPNÁ A SETŘEŠENA HMOTNOST.....	34
TAB. 7 SLOŽENÍ POPÍLKU Z ELEKTRÁRNY OPATOVICE (ZŽ – ZTRÁTA ŽÍHÁNÍM)	35
TAB. 8 PODÍL PLOCH NA CELKOVÉM MNOŽSTVÍ HLINÍKU V GRAFU ^{27}Al MAS NMR	38
TAB. 9 MNOŽSTVÍ REAKTIVNÍHO HLINÍKU NA ZÁKLADĚ ODHADU Z ANALÝZY ^{27}Al MAS NMR.....	39
TAB. 10 SLOŽENÍ SODNÉHO VODNÍHO SKLA 36/38 [108]	40
TAB. 11 SLOŽENÍ VZORKŮ PRO HODNOCENÍ VLIVU ALKÁLÍ, W - VODA, C - POPÍLEK, AKT - ALKALICKÝ AKTIVÁTOR, Ms = SiO_2/Na_2O	44
TAB. 12 SLOŽENÍ VZORKŮ PRO HODNOCENÍ VLIVU POPÍLKU, W - VODA, C - POPÍLEK, AKT - ALKALICKÝ AKTIVÁTOR, Ms = SiO_2/Na_2O	45
TAB. 13 SLOŽENÍ VZORKŮ, W - VODA, C - POPÍLEK, AKT - ALKALICKÝ AKTIVÁTOR, Ms = SiO_2/Na_2O	45
TAB. 14 POROVNÁNÍ VÝVOJE PEVNOSTÍ VZORKŮ PŘI RŮZNÝCH TEPLOTÁCH OŠETŘENÍ (N - NEMĚŘENO)	52
TAB. 15 POROVNÁNÍ VÝVOJE PEVNOSTÍ VZORKŮ ULOŽENÝCH V RŮZNÝCH TYPECH PROSTŘEDÍ (A - TRVALÉ PONOŘENÍ VZORKŮ VE VODĚ, B - VZORKY V KONSTANTNÍ VLHKOSTI (V UZAVŘENÉM IGELITOVÉM SÁČKU), C - VZORKY VOLNĚ ULOŽENÉ V LABORATOŘI, D - ULOŽENÍ VZORKŮ PO ODFORMOVÁNÍ DO SUŠÁRNY.....	53
TAB. 16 OBJEMOVÁ HMOTNOST, NASÁKAVOST A PŘÍRŮSTKY PEVNOSTI VZORKŮ S5	55
TAB. 17 OBJEMOVÁ HMOTNOST, NASÁKAVOST A PŘÍRŮSTKY PEVNOSTI VZORKŮ S7	56
TAB. 18 OBJEMOVÁ HMOTNOST, NASÁKAVOST A PŘÍRŮSTKY PEVNOSTI VZORKŮ S9	57
TAB. 19 OBJEMOVÁ HMOTNOST, NASÁKAVOST A PŘÍRŮSTKY PEVNOSTI VZORKŮ S10	58
TAB. 20 OBJEMOVÁ HMOTNOST, NASÁKAVOST A PŘÍRŮSTKY PEVNOSTI VZORKŮ S11	59
TAB. 21 POROVNÁNÍ VÝVOJE OBJEMOVÉ HMOTNOSTI A NASÁKAVOSTI VZORKŮ PO 28 DNECH (P_v - OBJEMOVÁ HMOTNOST VZORKŮ PO 28 DNECH, ΔM - HMOTNOSTNÍ ÚBYTEK PO 28 DNECH).....	61
TAB. 22 SLOŽENÍ, OBJEMOVÁ HMOTNOST, NASÁKAVOST A POKLES HMOTNOSTI VZORKŮ Z RŮZNÝCH DRUHŮ POPÍLKU	63
TAB. 23 POROVNÁNÍ VÝVOJE OBJEMOVÉ HMOTNOSTI A NASÁKAVOSTI VZORKŮ (P_v - OBJEMOVÁ HMOTNOST VZORKŮ PO 28 DNECH, ΔM_s - HMOTNOSTNÍ ÚBYTEK VZORKU PO TEPELNÉM OŠETŘENÍ)	68
TAB. 24 HODNOTY SOUDRŽNOSTI AAP S OCELÍ - TYP 1, $\phi_{1,3,5}$ - PRŮMĚR ZE VZORKŮ 1,3,5	70
TAB. 25 NAPĚTÍ VE SMYKU NA ROZHRANÍ GEOPOLYMER/VÝZTUŽ PŘI PŘETRŽENÍ VZORKU	71
TAB. 26 DOPOČÍTANÉ NAPĚTÍ V TAHU GEOPOLYMERU.....	71
TAB. 27 POROVNÁNÍ VÝVOJE PEVNOSTÍ VZORKŮ PŘI RŮZNÝCH TEPLOTÁCH OŠETŘENÍ.....	73
TAB. 28 STATICKÝ MODUL PRUŽNOSTI VZORKŮ S10 A S9PP	74

Seznam příloh

PŘÍLOHA 1: ZÁZNAM Z GRANULOMETRICKÉ ZKOUŠKY POUŽITÉHO POPÍLKU - PP	101
PŘÍLOHA 2: ZÁZNAM Z GRANULOMETRICKÉ ZKOUŠKY POUŽITÉHO POPÍLKU - PM	102
PŘÍLOHA 3: ZÁZNAM ANALÝZY XRD - POPÍLEK PP	103
PŘÍLOHA 4: ZÁZNAM ANALÝZY XRD - POPÍLEK PM.....	106
PŘÍLOHA 5: ZÁZNAM ANALÝZY XRD - VZOREK S9PP	109
PŘÍLOHA 6: ZÁZNAM ANALÝZY XRD - VZOREK T1PM	113

Seznam použité literatury

- [1] DAVIDOVITS, J. *Nové dějiny pyramid*. 1st ed. 2006. ISBN 80-7336-341-0.
- [2] HANZLÍČEK, T., STRAKA, P. Technologie sumerských staveb. *WM Magazin* [online]. 2003 [cit. 2009-08-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.mwm.cz/clanek1.php?id=1210&pjmeno=&kredit=&p1=>>. ISSN 1213-5356.
- [3] *Současný stav výzkumu v oblasti geopolimerů*. 2005, ČRA o.p.s.
- [4] MALINOWSKI, R. Concrete and Mortars in Ancient Aqueducts. *Concrete International: Design and Construction*. Detroit, Michigan, Jan. 1979, p. 66-76.
- [5] CONTENSON, H., CURTOIS, L. A propos des vases en chaux. *recherches sur leur fabrication et leur origine.Paleorient*, 1979, vol. 5, p. 172-182.
- [6] PERINET, G., CONTENSON, H. AND COURTOIS, L., 'Etude minéralogique de vaisselles blanches de Ras-Shamra et Tell Ramad (Syrie)', *Compte Rendu Acad. Sci. Paris*, 1980, 290(D), p. 143-144.
- [7] DAVIDOVITS, J., COURTOIS, L. D.T.A. detection of intra-ceramic geopolymetric setting in archaeological ceramics and mortars. *Abstracts of papers 21st Symposium on Archaeometry*, New York 1981 p. 22 .
- [8] LANGTON, C. A., ROY, D.M. Longevity of borehole and shaft sealin materials: characterization of ancient cement-based building materials: *Scientific Basis For Nuclear Waste Management* 26, 1984, p. 543-549.
- [9] CAMPBELL, D. H., FOLK, R. L. The ancient Egyptian pyramids-concrete or rock. *Concrete International*, 1991 29-44
- [10] CLAY polymers - Použití ve starověku. <http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/historie.html> (accessed March 04, 2010).
- [11] MARCUS VITRUVIUS POLLIO. *Deset knih o architektuře*. 3rd ed. Baset, Arista, 2001. ISBN 80-86410-23-4.
- [12] BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1st ed. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961. 1107 p.
- [13] NIELS OLSEN. *Verfahren zum Haerten von Ton bei niedriger Temperatur*. Deutsches Reich Patentschrift, 600327. 1934-05-28.
- [14] PURDON, A. O. The action of alkalis on blast furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1940, vol. 59, p. 191–202.
- [15] FERET, R. Slags for the manufacture of cement. *Rev. Mater. Constr. Trav. Publ.*, 1939
- [16] BORCHERT W., KEIDEL J. Heidelb. Beitr. Mineral. Petrogr 1,2, 1949.
- [17] BERG L.C., DEMIDENKO B.A., REMNIKOVA V.I. AND NISAMOV N.S. (1970), *Stroitel'nye Materialy (USSR)*, 10, 22.
- [18] DAVIDOVITS, J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. 2nd ed. Institut Géopolymère : Saint-Quentin, France, 2008. ISBN 2-9514820-1-9
- [19] STRAKA, P., HANZLÍČEK, T., PERNÁ, I., STEINEROVÁ, M. Properties of alkali activated materials suitable for normalized test. In *Proceedings of 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials: 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization*. 2007, p. 653–658. ISBN 978-80-214-3642-8.
- [20] DAVIDOVITS, J. *Geopolymer for Newcomers: A Video Tutorial* [CD-ROM]. France: Institut GEOPOLYMERE, 2008 [cited 02 Feb 2011].
- [21] GLUKHOVSKY, V. D. *Soil silicates*; Gostroiizdat Publish: Kiev, USSR, 1959.

- [22] ROY, D.M.; LANGTON, C. A. Studies of ancient concretes as analogs of cementitious sealing materials for repository in *Tuff. L A- 11527-MS* Los Alamos Nacional Laboratory 1989
- [23] PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and building materials* [online]. 2008, no. 22 [cited 2011-02-02], p. 1305–1314. Available from www.sciencedirect.com .
- [24] McINTOSH, J., TWIST, C. *Civilizace: deset tisíc let starověké historie*. 1st ed. Ottovo nakladatelství, 2002. 240 p. ISBN 80-7181-741-4.
- [25] BINGHAM, J., et al. *Encyklopedie starověkého světa: deset tisíc let starověké historie*. 1st ed. Bratislava: Perfect, a.s., 2004. 240 p. ISBN 80-8046-269-0.
- [26] GLUKHOVSKY V.D., ROSTOVSKAJA G.S. AND RUMYNA G.V., High strength slag-alkaline cements. In *7th Int. Congr. Chem. Cem.*, Paris, 1980, Vol.3, pp V164-V168
- [27] GLUKHOVSKY, V.D., Slag–Alkali Concretes Produced from Fine-Grained Aggregate., Vishcha Shkola, Kiev, USSR 1981
- [28] BENEŠ, L., HALAS, O., MINÁŘ, L. Alkali-activated materials: history review, fly ash as raw material for alkali activated materials. In BORKOWSKI, S., SHEVTSOVA, O. (ed.). *Process innovation*. 1st ed. Dnipropetrovsk, 2010, p. 10–19. ISBN 978-966-1507-33-2.
- [29] DAVIDOVITS, J. *Mineral polymers and methods of making them*. United states patent, US 4349386. 1982-09-14.
- [30] DAVIDOVITS, J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process. United states patent, US 4472199. 1984-09-18.
- [31] DAVIDOVITS, J. *Early high-strength mineral polymer*. United states patent, US 4509985. 1985-05-09.
- [32] DAVIDOVITS J. Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites. *SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers*, Brookfield Center; 1979. p. 151–154.
- [33] ŠATAVA, V. *Úvod do fyzikální chemie silikátů*. 1st ed. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 410 p. ISBN 04-835-65.
- [34] HARRIS, R. K., PARKINSON, J. A., SAMADI-MAYBODI, A., SMITH, W. Exchange Reactions in Aluminosilicate Solutions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, p. 593–594.
- [35] NORT, M. R., SWADDLE, T. W. Kinetics of Silicate Exchange in Alkaline Aluminosilicate Solutions. *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, p. 2661–2665.
- [36] PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, 2008, vol. 22, p. 1315–1322.
- [37] SINDHUNATA, VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY, G. C., XU, H. Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, p. 3559–3568.
- [38] ALONSO, S., PALOMO, A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixture. *Cem. Concr. Res.*, 2001, vol. 31, p. 25–30.
- [39] PALOMO, A., GRUTZEK, M. W., BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. *Cem. Concr. Res.*, 1999, vol. 29, p. 1323–1329.
- [40] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, A. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cem. Concr. Res.*, 2005, vol. 35, p. 1204–1209.
- [41] PALOMO, A., ALONSO, S., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., SOBRADOS, I., SANZ, J. Alkaline activation on fly ashes. A Si NMR study of the reaction products. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, , vol. 87, p. 1141–1145.

- [42] CRIADO, M., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 2005, , vol. 84, p. 2048–2054.
- [43] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., SOBRADOS, I., SANZ, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Micropor. Mesopor. Mater*, 2006, vol. 91, p. 111–119.
- [44] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. *Cem. Concr. Res.*, 2005, vol. 35, p. 1984–1992.
- [45] BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cem. Concr. Res.*, 2005, vol. 35, p. 1224–1232.
- [46] ŠKVÁRA, F. Alkali activated material - geopolymer. In Proceedings of 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials: 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization. 2007, p. 661–676. ISBN 978-80-86742-18-2.
- [47] KRIVENKO, P., KOVALCHUK, G. Fly ash based alkaline cements. In Proceedings of 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials: 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization. 2007, p. 349–367. ISBN 978-80-86742-18-2.
- [48] ANDINI, S., CIOFFI, R., COLANGELO, F., GRIECO, T., MONTAGNARO, F., SANTORO, L. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Manage*, 2007
- [49] KRIVENKO, P., KOVALCHUK, G., KOVALCHUK, O. Fly ash based geocements modified with calcium-containing additives. In BÍLEK, V., KERŠNER, Z. (ed.). *Proceedings of the International Symposium: Non-Traditional Cement & Concrete III, Brno, June 10-12. 2008*, p. 400–409. ISBN 978-80-214-3642-8.
- [50] DOLEŽAL, J., ŠKVÁRA, F., SVOBODA, P., ŠULC, R., KOPECKÝ, L., PAWLASOVÁ, S., MYŠKOVÁ, L., LUCUK, M., DVOŘÁČEK, K. Concrete based on fly ash geopolymers. In *Proceedings of 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials: 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization*. 2007, p. 661–676. ISBN 978-80-86742-18-2.
- [51] BÍLEK, V. Alkali-activated slag concrete for the production of buildings element. In Proceedings of 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials: 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization. 2007, p. 71–81. ISBN 978-80-86742-18-2.
- [52] PUERTAS, F., MARTINEZ-RAMINEZ, A., ALONSO, S., VASQUEZ, T. Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products. *Cem. Concr. Res.*, 2000, vol. 30, p. 1625–1632.
- [53] PUERTAS, F., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cem. Concr. Compos.*, 2003, vol. 25, p. 287–292.
- [54] SWANEPOEL, J. C., STRYDOM, C. A. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. *Appl. Geochem.*, 2002, vol. 17, p. 1143–1148.
- [55] CHENG, T. W., CHIU, J. P. Fire resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Miner. Eng.*, 2003, vol. 16, p. 205–210.
- [56] PAN ZHIHUA, LI DONGXU, YU JIAN, YANG NANRY. Hydration products of alkali-activated slag red mud cementitious material. *Cem. Concr. Res.*, 2002, vol. 32, p. 357–362.
- [57] PAN ZHIHUA, LI DONGXU, YU JIAN, YANG NANRY. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material. *Cem. Concr. Res.*, 2003, vol. 33, p. 1437–1441.

- [58] XU, H., VAN DEVENTER, J. S. J., JANNIE, S. J., YANG NANRY. Geopolymerisation of multiple minerals. *Min. Eng.*, 2002, vol. 15, p. 1131–1139.
- [59] BYRAPPA, K., YOSHIMURA, M. *Handbook of Hydrothermal Technology - A Technology for Crystal Growth and Materials Processing* [online]. William Andrew Publishing/Noyes, [cited 05 Feb 2011]. Available from: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=471&VerticalID=0. ISBN 0-8155-1445-X.
- [60] BARBAROSA, V. F., MACKENZIE, K. J., THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Polymer.*, 1997, vol. 2, p. 309–317.
- [61] RAHIER, H., VAN MELLE, B., BIESEMANS, M. Low temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part I. Low temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *J. Mater. Sci.*, 1996, vol. 31, p. 71–79.
- [62] VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LORENZENI, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part i. theory and applications. *Miner. Eng.*, 1997, vol. 10, no. 7, p. 659–669.
- [63] DUXON, P., PROVIS, J., GRANT, L., MALLICOAT, S., KRIVEN, W., VAN DEVENTER, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer and mechanical properties. *Colloids Surf.*, 2005, vol. 269, p. 47–58.
- [64] DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable Development . The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In DAVIDOVITS, J. (ed.). *Geopolymer: green chemistry and sustainable development solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005*. Institut Géopolymère, 2005, p. 9–15. ISBN 2-9514820-0-0.
- [65] TALLING, B., BRANDSTETTER, J. Present state and future of alkali-activated slag concretes. In *3rd International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*. Trondheim Norway, 1989, p. 1519–1546.
- [66] WANG, S. D., SCRIVENER, K., PRATT, P. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res.*, 1994, vol. 24, p. 1033–1043.
- [67] BROUGH, A. R., ATKINSON, A. Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cem. Concr. Res.*, 2002, vol. 32, p. 865–879.
- [68] GRANIZO, M. L. Activation alcalina de metacaolin: desarrollo de nuevos materiales cementantes: PhD thesis. Spain: University Autónoma of Madrid, 1998.
- [69] WENG, L., SAGOE-CRENTSIL, K., BROWN, T., SONG, S. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. *Mater. Sci. Eng.*, 2005, vol. 117, p. 163–168.
- [70] SWANEPOEL, J. C., STRYDOM, C. A. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. *Appl. Geochem.*, 2002, vol. 17, p. 1143–1148.
- [71] XIE, Z.; XI, Y. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. *Cem. Concr. Res.* 2001, vol. 31, p. 1245–1249.
- [72] BAKHAREV, T., SANJAYAN, J., CHENY, Y. B. Alkali-activation of Australian slag cements. *Cem. Concr. Res.*, 1999, vol. 29, p. 113–120.
- [73] KATZ, A. Microscopic study of alkali-activation fly ash. *Cem. Concr. Res.*, 1998, vol. 28, p. 197–208.
- [74] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 2003, vol. 82, p. 2259–2265.
- [75] VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part i. theory and applications. *Miner. Eng.*, 1997, vol. 10, no. 7, p. 659–669.

- [76] XU, H., VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, no. 7, p. 3749–3756.
- [77] KRIZAN, D., ZIVANOVIC, B. Effect of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cem. Concr. Res.*, 2002, vol. 32, no. 7, p. 11811–1188.
- [78] PINTO, A. T. *Alkali-activated metakaolin based binders: PhD thesis*. Portuguese: University of Minho, 2004.
- [79] GLUKHOVSKY, V. D., ZAITSEV, Y., PAKHOMOV, V. Slag-alkaline cements and concrete structure, properties, technological and economical aspects of use. *Silic. Ind.*, 1983, vol. 10, p. 197–200.
- [80] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., PUERTAS, F. Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Res.*, 1999, vol. 29, p. 1313–1321.
- [81] KIRSCHNER, A., HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. *Ceram. Silic.*, 2004, vol. 48, p. 117–120.
- [82] ŠKVÁRA, F., PAVLASOVÁ, S., KOPECKÝ, L., MYŠKOVÁ, L., ALBEROVSKÁ, L. High-temperature properties of fly ash-based geopolymers. In BÍLEK, V., KERŠNER, Z. (ed.). *Proceedings of the International Symposium: Non-Traditional Cement & Concrete III, Brno, June 10-12*. 2008, p. 741–750. ISBN 978-80-214-3642-8.
- [83] ŠULC, R., SVOBODA, P. Alkali activation of fly-ash binder in POPbeton. In BÍLEK, V., KERŠNER, Z. (ed.). *Proceedings of the International Symposium: Non-Traditional Cement & Concrete III, Brno, June 10-12*. 2008, p. 761–766. ISBN 978-80-214-3642-8.
- [84] VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chem. Eng. J.*, 2002, vol. 89, p. 63–73.
- [85] COLLINS, F., SANJAYAN, J. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete placed into a large column. *Cem. Concr. Res.*, 1999, vol. 29, p. 659–666.
- [86] HOLLER, H., WIRSCHING, U., PERNKLAU, E. Experiments on the hydrothermal formation of zeolites from Fly-ash. *FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE*, 1983, vol. 61, no. 1, p. 92–93.
- [87] HOLLER, H., WIRSCHING, U. Zeolite formation from fly-ash. *FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE*, 1985, vol. 63, no. 1, p. 21–43. ISSN 0015-8186.
- [88] WIRSCHING, U. Experiments on the hydrothermal formation of Calcium zeolites. *Clays Clay Miner.*, 1981, vol. 29, no. 3, p. 171–183.
- [89] QUEROL, X., ALASTUEY, A., FERNÁNDEZ-TURIEL, J. L., LBPEZ-SOLER, A. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*, 1995, vol. 74, no. 8, p. 1226–1231.
- [90] QUEROL, X., MORENO, N., UMANA, J. C., ALASTUEY, A., HERNANDEZ, E., LOPEZ-SOLER, A., PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.*, 2002, vol. 50, p. 413–423.
- [91] QUEROL, X., MORENO, N., et al. Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta*, 2007, vol. 5, no. 1, p. 49–57.
- [92] LIN, Ch., HSI, H. Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, vol. 29, p. 1109–1117.
- [93] SHIGEMOTO, N., SHIRAKAMI, S., HIRANO, S., HAYASHI, H. Preparation and characterization of zeolites from coal ash. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1992, vol. 5, p. 484–492.
- [94] MURAYAMA, N., MITSUAKI, T., HIDEKI, Y., SHIBATA, J. Reaction, mechanism and application of various zeolite synthesis from coal fly ash. *Mater. Trans.*, 2003, vol. 44, no. 12, p. 2475–2480.

- [95] RED LION CEMENT TECHNOLOGY LIMITED. *Geopolymeric cement based on fly ash and harmless to use*. Joseph Davidovits (inventor). WIPO PCT Application, WO/2008/012438. 2008-01-31.
- [96] DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 2917–2933.
- [97] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ, PRAHA, CZ. *Alkalicky aktivované pojivo na bázi latentně hydraulicky aktivních látek*. Původce vynálezu: František Škvára et. al.. Česká republika Patentový spis, 289735. 2002-01-24.
- [98] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ, PRAHA, CZ. *Geopolymerní pojivo na bázi popílků*. Původce vynálezu: František Škvára, František Kaštánek. Česká republika Patentový spis, 292875. 2003-10-31.
- [99] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ, PRAHA, CZ. *Pojivová geopolymerní směs*. Původce vynálezu: František Škvára, Ali Allahverdi. Česká republika Patentový spis, 291443. 2003-01-10.
- [100] SVOBODA, P., et al. *Popílkový beton, jeho složení, způsob přípravy geopolymerní reakci aktivovaného úletového popílku a užití*. Původce vynálezu: Pavel Svoboda, František Škvára et. al.. Česká republika Patentový spis, 301705. 2010-04-21.
- [101] DAVIDOVITS, J. Global warming impact on the cement and aggregates industries. In *Journal Volume: 6:2: 5. global warming science and policy international conference and expo, San Francisco, CA (United States), 4-7 Apr 1994*. p. 263–278. ISSN 1042-8011.
- [102] Geopolymer Institute. <http://www.geopolymer.org/> (accessed Oct 11, 2009).
- [103] BENEŠ, L., PERNÁ, I., HANZLÍČEK, J., MINÁŘ, L.: *Alkalicky aktivované materiály – charakteristika, mechanismy chemických reakcí a aplikační možnosti*. Perspektivní technologie a materiály pro technické aplikace. Sborník přednášek z konference TechMat 07, 15 listopadu 2007, Svitavy – hotel Schindlerův háj, Česká republika, s. 185 – 192. ISBN 978-80-7395-013-2.
- [104] PEŠEK, J., et al. *Terciérní pánve a ložiska hnědého uhlí České republiky*. 1st ed. Česká geologická služba, 2010. ISBN 978-80-7075-759-8.
- [105] Staňa, M.; et al. *Optimalizace primárních a sekundárních metod snižování emisí NOX pro dosažení limitu 200 mg/m³*, 2009. All for Power. <http://www.allforpower.cz/> (accessed Feb 08, 2012) Davidovits, J. *Structural Characterization of Geopolymeric Materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectroscopy*. In *Geopolymer'88 Proceedings*; , Ed.; pp 149–166.
- [106] CHINDAPRASIRT, P., JATURAPITAKKUL, Ch., CHALEE, W., RATTANASAK, U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Management*, 2009, vol. 29, p. 539–543.
- [107] Davidovits, J. *Structural Characterization of Geopolymeric Materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectroscopy*. In *Geopolymer'88 Proceedings*; , Ed.; pp 149–166.
- [108] Vodní sklo a.s.. <http://www.vodnisklo.cz/view.php?cisloaktuality=2009082504&mn=16> (accessed March 25, 2011).
- [109] Černohorský, T.; Pouzar, M. Úvod do XRF spektrometrie. http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_17.pdf (accessed May 08, 2012).
- [110] Výuka v laboratoři. <http://www.vscht.cz/clab/rtg/vyuka.html> (accessed April 25, 2012).
- [111] NMR spektroskopie. http://cs.wikipedia.org/wiki/NMR_spektroskopie (accessed April 18, 2012).

- [112] BRUS, J. NMR spektroskopie: principy a aplikace v chemii, biologii a lékařství. [online]. [cited 2012-04-18]. Available from <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/Chemie/35brus.pdf>
- [113] VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cem. Concr. Res.*, 1999, vol. 29, p. 1189–1200.
- [114] CRIADO, M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., SOBRADOS, I., SANZ, J. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey. *microporous and mesoporous mat.*, 2008, vol. 109, p. 525–534.
- [115] SANG-SOOK PARK, HWA-YOUNG KANG Characterization of fly ash-pastes synthesized at different activator conditions. *Korean j. Chem. Eng.*, 2008, vol. 25, no. 1, p. 78–83.
- [116] SANZ, J.; MADANI, A.; SERRATOSA, J. M. Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, 71 (10), C-418–C-421.
- [117] Infračervená spektroskopie a její techniky. <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm> (accessed May 08, 2012).
- [118] ČSN EN 12390-3. Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles. Praha: Český normalizační institut, 2009. 20 p.
- [119] ČSN EN 12390-5. Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 5: Pevnost v tahu ohybem zkušebních těles. Praha: Český normalizační institut, 2009. 12 p.
- [120] HUŇKA, P.; KOLÍSKO, J. Studium vlivu tvaru, velikosti a způsobu přípravy zkušebního tělesa na výsledek zkoušky statického modulu pružnosti betonu v tlaku. <http://www.betontks.cz/casopis/2011-1/69.pdf>. <http://www.betontks.cz/casopis/2011-1/69.pdf> (accessed March 25, 2011).
- [121] ČSN ISO 6784 (731319). *Beton. Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku*. Praha: Český normalizační institut, 1993. 8 p.
- [122] PALOMO, A., FERNANÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PASTOR, J. Y., MARTÍN, A., LLORCA, J. Alkali activated fly ash: mechanical behaviour at high temperatures. In BÍLEK, V., KERŠNER, Z. (ed.). *Proceedings of the International Symposium: Non-Traditional Cement & Concrete III, Brno, June 10-12. 2008*. p. 525–535. ISBN 978-80-214-3642-8.
- [123] KRIVENKO, P., GUZIY, S. Fire-resistant alkaline portland cements and concretes. In *Proceedings of 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials:: 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization*. 2007, p. 333–347. ISBN 978-80-214-3642-8.
- [124] Zemní plyn. <http://cs.wikipedia.org> (accessed March 24, 2011).
- [125] Katalog stavebních materiálů. http://www.tzb-info.cz/docu/tabulky/0000/000068_katalog.html (accessed March 29, 2011).

Příloha 1: Záznam z granulometrické zkoušky použitého popílku - PP

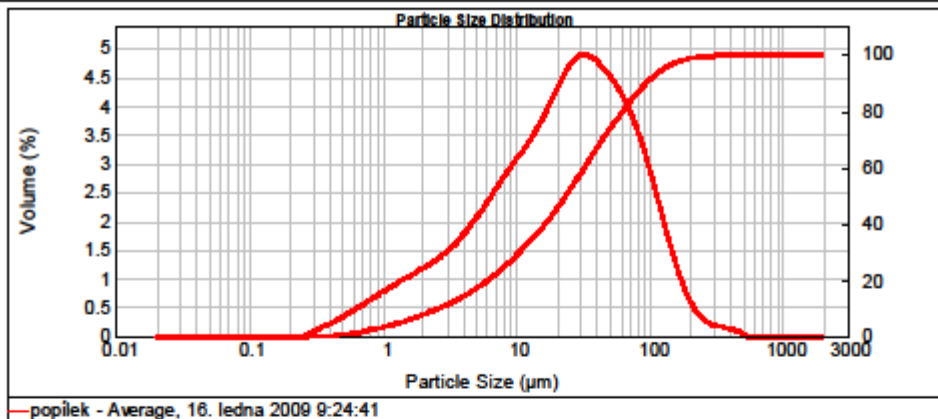


Result Analysis Report

Sample Name: popilek - Average	SOP Name: Fraunhofer	Measured: 16. ledna 2009 9:24:41	
Sample Source & type: Univerzita Pardubice - KANT	Measured by: uzivatel	Analysed: 16. ledna 2009 9:24:42	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 12.44 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.345 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0120 %Vol	Span : 3.924	Uniformity: 1.27	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.943 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 6.365 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 39.335 um	

d(0.1): 2.593 um d(0.5): 23.509 um d(0.9): 94.833 um



popilek - Average, 16. ledna 2009 9:24:41

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.006	0.80	11.462	3.05	120.226	1.77
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.87	13.185	3.25	138.098	1.32
0.013	0.00	0.136	0.00	1.445	0.94	15.136	3.47	158.460	0.95
0.015	0.00	0.156	0.00	1.660	1.02	17.378	3.73	181.970	0.61
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.09	19.963	3.99	208.930	0.40
0.020	0.00	0.200	0.00	2.188	1.16	22.900	4.22	238.883	0.28
0.025	0.00	0.240	0.00	2.512	1.25	26.303	4.37	275.423	0.19
0.028	0.00	0.275	0.01	2.884	1.36	30.200	4.42	316.226	0.15
0.030	0.00	0.316	0.06	3.311	1.48	34.674	4.37	363.078	0.13
0.035	0.00	0.363	0.14	3.802	1.62	39.811	4.26	416.889	0.10
0.040	0.00	0.417	0.26	4.365	1.78	45.700	4.12	478.630	0.09
0.048	0.00	0.479	0.39	5.012	1.96	52.461	3.94	548.541	0.00
0.052	0.00	0.550	0.41	5.754	2.15	60.256	3.72	626.957	0.00
0.060	0.00	0.631	0.48	6.607	2.33	69.183	3.44	724.438	0.00
0.069	0.00	0.724	0.56	7.586	2.52	79.433	3.10	831.794	0.00
0.079	0.00	0.832	0.64	8.710	2.69	91.201	2.89	954.983	0.00
0.091	0.00	0.955	0.72	10.000	2.87	104.713	2.64	1096.478	0.00
0.105	0.00	1.096	0.72	11.462	2.87	120.226	2.34	1258.925	0.00

Operator notes:

Příloha 2: Záznam z granulometrické zkoušky použitého popílku - PM

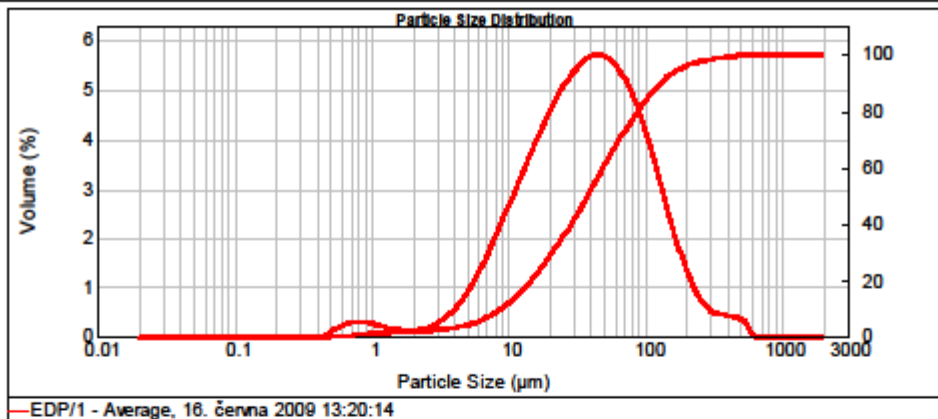


Result Analysis Report

Sample Name: EDP/1 - Average	SOP Name: Fraunhofer	Measured: 16. června 2009 13:20:14	
Sample Source & type: Univerzita Pardubice - KAN T	Measured by: uzivatel	Analysed: 16. června 2009 13:20:16	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 12.58 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 1.053 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0294 %Vol	Span : 3.220	Uniformity: 1.09	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.39 m/g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 15.376 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 59.683 um	

d(0.1): 8.890 um d(0.5): 37.860 um d(0.9): 130.816 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.006	0.19	11.482	2.98	120.226	2.85
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.15	13.189	3.20	138.098	2.28
0.013	0.00	0.136	0.00	1.445	0.12	15.136	3.63	158.480	1.75
0.015	0.00	0.156	0.00	1.660	0.10	17.378	3.98	181.970	1.28
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.11	19.963	4.28	208.930	0.91
0.020	0.00	0.200	0.00	2.188	0.13	22.900	4.53	239.883	0.65
0.025	0.00	0.240	0.00	2.512	0.18	26.303	4.98	275.423	0.45
0.028	0.00	0.275	0.00	2.884	0.26	30.200	5.08	316.226	0.36
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.37	34.674	5.19	363.078	0.28
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.52	39.811	5.15	416.889	0.21
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.71	45.700	5.08	478.630	0.16
0.048	0.00	0.479	0.10	5.012	0.95	52.481	4.82	548.541	0.12
0.052	0.00	0.550	0.19	5.754	1.22	60.256	4.27	626.957	0.08
0.060	0.00	0.631	0.25	6.607	1.52	69.183	3.85	724.438	0.06
0.069	0.00	0.724	0.27	7.586	1.85	79.433	3.36	831.794	0.04
0.079	0.00	0.832	0.27	8.710	2.20	91.201	2.98	954.983	0.03
0.091	0.00	0.955	0.24	10.000	2.57	104.713	2.63	1096.478	0.02
0.105	0.00	1.096	0.24	11.482	2.98	120.226	2.32	1258.925	0.01

Operator notes:

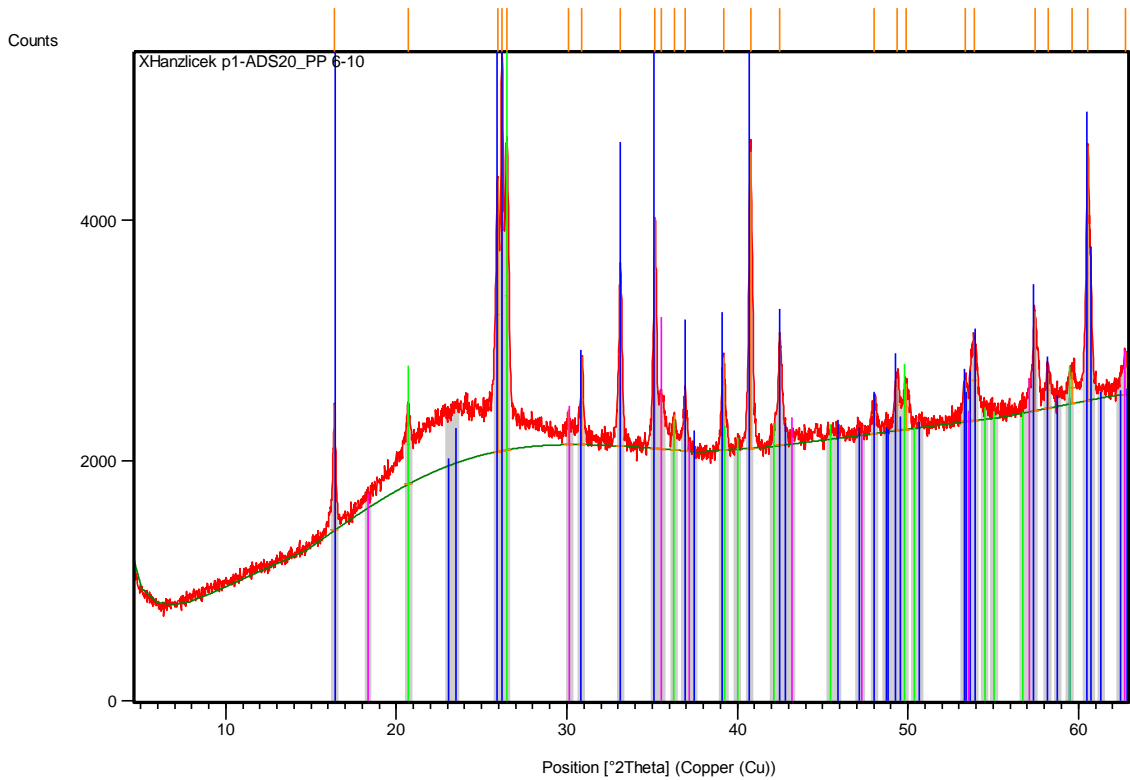
Příloha 3: Záznam analýzy XRD - popílek PP

PP 6-10

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Dataset Name	XHanzlicek p1-ADS20_PP 6-10
File name	E:\Dokumenty\X'Pert Data\Hanzlicek\2011\2011-11-21\XHanzlicek p1-ADS20_PP 6-10.xrdml
Sample Identification	PP 6-10
Comment	4,6-62,5, 20s, 10 min
Measurement Date / Time	21.11.2011 14:04:01
Operator	User
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,6024
End Position [°2Th.]	62,9804
Step Size [°2Th.]	0,0170
Scan Step Time [s]	19,6850
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2,12
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Automatic
Irradiated Length [mm]	20,00
Specimen Length [mm]	10,00
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [A]	1,54060
K-Alpha2 [A]	1,54443
K-Beta [A]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	0000000080910230
Diffraction Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
16,3816	1051,20	0,0836	5,41123	32,39	04-013-6999
20,6968	665,99	0,1673	4,29172	20,52	01-089-8938
25,9324	2276,58	0,1506	3,43592	70,16	04-013-6999
26,1966	3244,97	0,1171	3,40185	100,00	04-013-6999
26,4728	2570,18	0,1673	3,36699	79,21	01-089-8938
30,1001	295,74	0,0900	2,96654	9,11	04-002-3668
30,8846	736,58	0,1506	2,89534	22,70	04-013-6999
33,1351	1533,50	0,1506	2,70366	47,26	04-013-6999
35,1715	1930,09	0,1171	2,55165	59,48	04-013-6999
35,5301	451,69	0,0900	2,52462	13,92	04-002-3668
36,3031	290,61	0,0900	2,47262	8,96	01-089-8938
36,9278	512,07	0,1673	2,43423	15,78	04-013-6999
39,1794	769,72	0,2007	2,29937	23,72	04-013-6999; 01-089-8938
40,7669	2464,03	0,1171	2,21342	75,93	04-013-6999
42,4806	943,47	0,1338	2,12801	29,07	04-013-6999
48,0281	306,19	0,2676	1,89438	9,44	04-013-6999
49,3701	434,03	0,2676	1,84598	13,38	04-013-6999
49,8987	382,76	0,2007	1,82766	11,80	01-089-8938
53,3775	345,76	0,2007	1,71646	10,66	04-013-6999
53,8739	662,41	0,3346	1,70181	20,41	04-013-6999
57,4433	825,17	0,1338	1,60426	25,43	04-013-6999
58,2363	291,75	0,2007	1,58429	8,99	04-013-6999
59,6357	262,65	0,4015	1,55042	8,09	04-013-6999;

60,5558	2124,04	0,1171	1,52905	65,46	01-089-8938
62,7531	355,80	0,0900	1,47947	10,96	04-013-6999
					04-013-6999;
					04-002-3668

Pattern List: (Bookmark 4)

Ref. Code	Mineral Name	Chemical Formula	SemiQuant [%]	Display Color
04-013-6999	Mullite	Cr _{0.20} Al _{2.05} Si _{0.75} O _{4.88}	78	clBlue
01-089-8938		Si O ₂	19	clLime
04-002-3668	magnetite	Fe ₃ O ₄	3	clFuchsia

Identifikace: (Bookmark 5)

Majoritní: mulit, křemen

Minoritní: magnetit

Vzorek obsahuje významné množství rentgenamorfni fáze (fází).

Vzorek obsahuje zvýšené množství Fe (nebo Co, Cr, Mn) – zvýšené pozadí směrem k vyšším úhlům.

V Praze 21.11.2011
 Ing. Richard Pažout, Ph.D.
 Laboratoř rtg. difraktometrie
 VŠCHT Praha

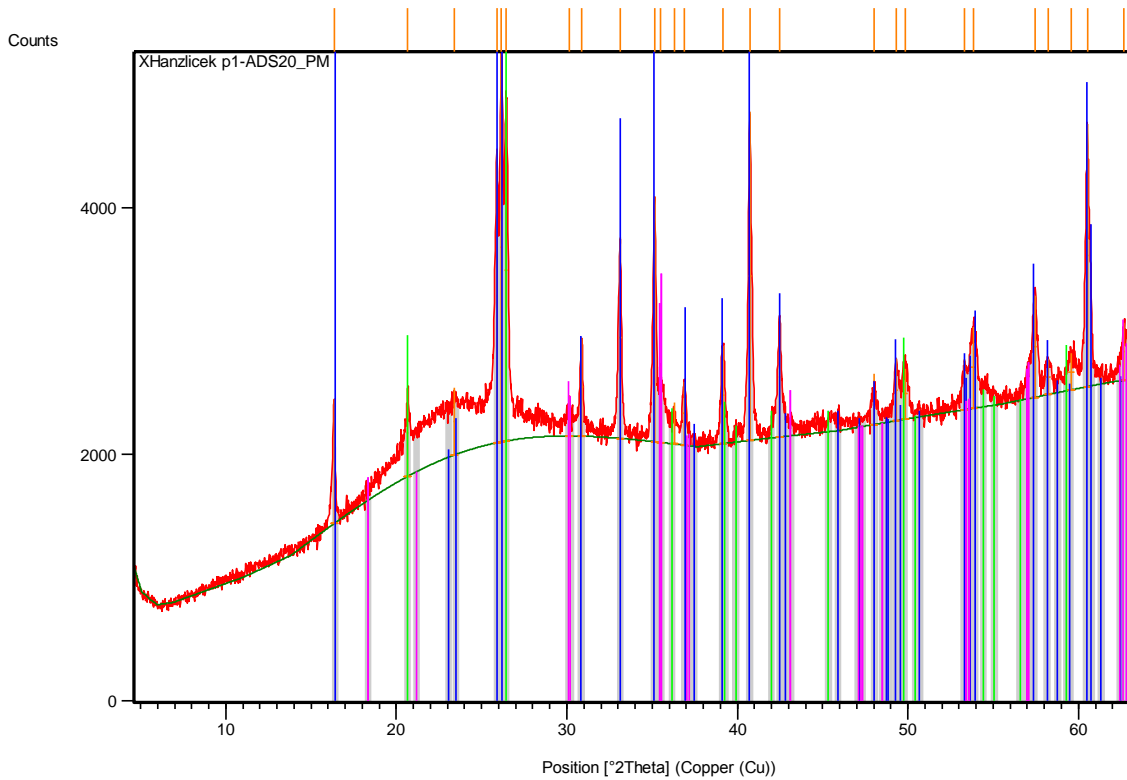
Příloha 4: Záznam analýzy XRD - popílek PM

PM

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Dataset Name	XHanzlicek p1-ADS20_PM
File name	E:\Dokumenty\X'Pert Data\Hanzlicek\2011\2011-11-21\XHanzlicek
p1-ADS20_PM.xrdml	
Sample Identification	PM
Comment	4,6-62,5, 20s, 10 min
Measurement Date / Time	21.11.2011 13:43:15
Operator	User
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,6024
End Position [°2Th.]	62,9804
Step Size [°2Th.]	0,0170
Scan Step Time [s]	19,6850
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2,12
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Automatic
Irradiated Length [mm]	20,00
Specimen Length [mm]	10,00
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [A]	1,54060
K-Alpha2 [A]	1,54443
K-Beta [A]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	0000000080910230
Diffraction Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
16,3449	1006,19	0,1171	5,42329	31,74	04-013-6999
20,6717	709,51	0,1338	4,29688	22,38	04-008-4821
23,3967	546,74	0,0900	3,79908	17,25	04-013-6999
25,8892	2382,99	0,1004	3,44154	75,17	04-013-6999
26,1607	3170,14	0,1171	3,40645	100,00	04-013-6999
26,4425	2780,24	0,1673	3,37078	87,70	04-008-4821
30,1648	332,45	0,0900	2,96032	10,49	04-007-2412
30,8698	794,11	0,1506	2,89670	25,05	04-013-6999
33,1199	1629,99	0,1506	2,70487	51,42	04-013-6999
35,1370	1987,95	0,1171	2,55408	62,71	04-013-6999
35,4795	617,62	0,0900	2,52811	19,48	04-007-2412
36,2886	339,53	0,0900	2,47358	10,71	04-008-4821
36,8864	512,03	0,1673	2,43687	16,15	04-013-6999; 04-007-2412
39,1498	794,85	0,2007	2,30104	25,07	04-013-6999; 04-008-4821
40,7361	2666,06	0,1506	2,21502	84,10	04-013-6999
42,4735	967,64	0,1171	2,12835	30,52	04-013-6999
48,0145	409,12	0,0900	1,89331	12,91	04-013-6999
49,3051	503,98	0,1673	1,84826	15,90	04-013-6999
49,8328	410,69	0,2676	1,82992	12,95	04-008-4821
53,3208	412,30	0,0900	1,71673	13,01	04-013-6999; 04-007-2412
53,8529	662,56	0,3346	1,70243	20,90	04-013-6999

57,4384	821,95	0,2007	1,60439	25,93	04-013-6999
58,2275	287,09	0,3346	1,58451	9,06	04-013-6999
59,5719	298,92	0,4015	1,55193	9,43	04-013-6999
60,5191	2129,00	0,1171	1,52989	67,16	04-013-6999
62,6663	467,92	0,0900	1,48131	14,76	04-007-2412

Pattern List: (Bookmark 4)

Ref. Code	Mineral Name	Chemical Formula	SemiQuant [%]	Display Color
04-013-6999	Mullite	Cr _{0.20} Al _{2.05} Si _{0.75} O _{4.88}	72	clBlue
04-008-4821	Quartz, syn	Si O ₂	19	clLime
04-007-2412	magnetite lt, syn	Fe ₃ O ₄	9	clFuchsia

Identifikace: (Bookmark 5)

Majoritní: mulit, křemen

Minoritní: magnetit

Vzorek obsahuje významné množství rentgenamorfni fáze (fází).

Vzorek obsahuje zvýšené množství Fe (nebo Co, Cr, Mn) – zvýšené pozadí směrem k vyšším úhlům.

V Praze 21.11.2011
 Ing. Richard Pažout, Ph.D.
 Laboratoř rtg. difraktometrie
 VŠCHT Praha

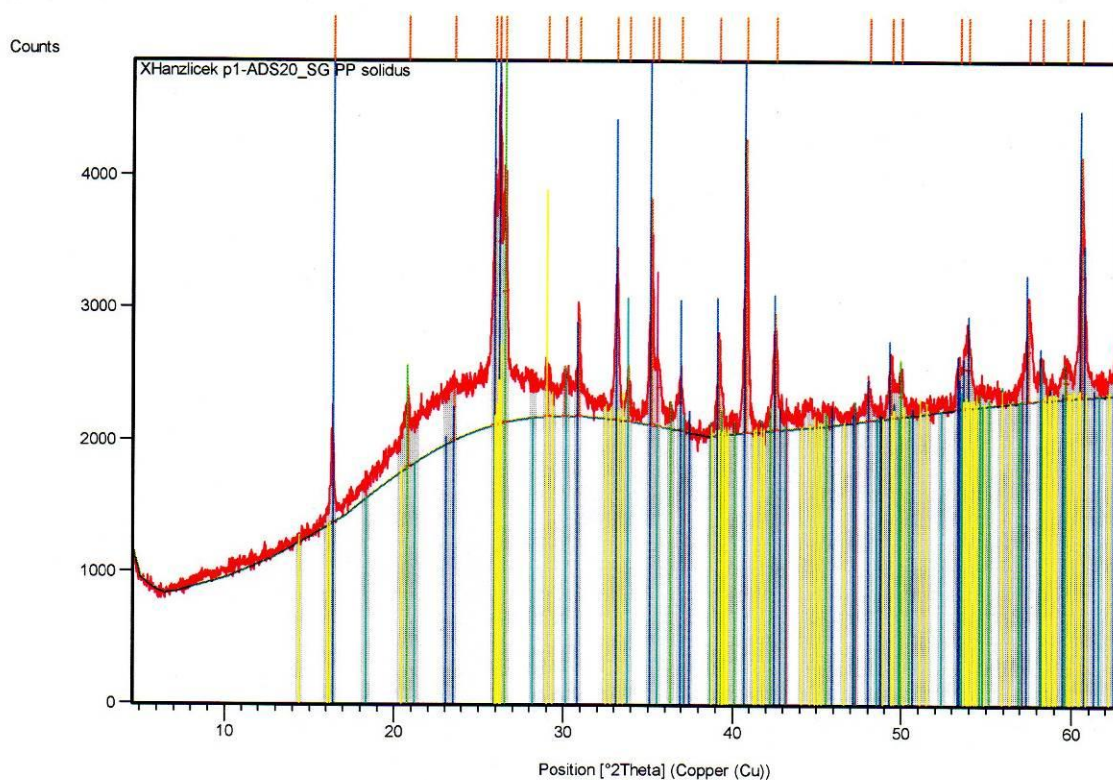
Příloha 5: Záznam analýzy XRD - vzorek S9PP

SG PP solidus

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Dataset Name	XHanzlicek p1-ADS20_SG PP solidus
File name	E:\Dokumenty\X'Pert Data\Hanzlicek\2011\2011-11-21\XHanzlicek p1-ADS20_SG PP solidus.xrdml
Sample Identification	SG PP solidus
Comment	4,6-62,5, 20s, 10 min
Measurement Date / Time	21.11.2011 13:53:37
Operator	User
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,6024
End Position [°2Th.]	62,9804
Step Size [°2Th.]	0,0170
Scan Step Time [s]	19,6850
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2,12
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Automatic
Irradiated Length [mm]	20,00
Specimen Length [mm]	10,00
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	0000000080910230
Diffraction Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
16,3955	823,10	0,1004	5,40665	29,69	04-013-6999; 01-075-4403
20,8119	609,96	0,0900	4,26471	22,00	01-089-8937
23,5573	482,21	0,0900	3,77355	17,39	04-013-6999
25,9370	1965,89	0,1171	3,43532	70,91	04-013-6999; 01-075-4403
26,2047	2772,42	0,1171	3,40082	100,00	04-013-6999; 01-075-4403
26,5271	1969,54	0,1673	3,36022	71,04	01-089-8937
29,0145	392,51	0,2676	3,07756	14,16	01-075-4403
30,1104	375,12	0,0900	2,96554	13,53	04-002-3668; 04-009-8366
30,9022	797,12	0,1171	2,89373	28,75	04-013-6999
33,1542	1257,27	0,1673	2,70215	45,35	04-013-6999; 01-075-4403
33,8324	404,51	0,1338	2,64952	14,59	04-009-8366
35,1863	1707,96	0,1338	2,55061	61,61	04-013-6999
35,5453	570,03	0,0900	2,52358	20,56	04-002-3668; 04-009-8366
36,9408	427,92	0,1673	2,43340	15,44	04-013-6999

39,1998	730,06	0,1338	2,29822	26,33	04-013-6999; 01-089-8937; 01-075-4403
40,7838	2207,60	0,1338	2,21254	79,63	04-013-6999
42,5039	875,94	0,1338	2,12690	31,59	04-013-6999
48,0601	278,35	0,2676	1,89319	10,04	04-013-6999
49,4095	418,84	0,2342	1,84460	15,11	04-013-6999; 01-075-4403
49,9612	303,93	0,2007	1,82552	10,96	01-089-8937; 04-009-8366; 01-075-4403
53,3896	344,75	0,2007	1,71610	12,43	04-013-6999; 04-009-8366
53,8732	587,32	0,2676	1,70183	21,18	04-013-6999; 01-075-4403
57,4685	743,61	0,2007	1,60362	26,82	04-013-6999
58,2446	293,02	0,2676	1,58409	10,57	04-013-6999; 04-009-8366; 01-075-4403
59,6823	240,66	0,4015	1,54932	8,68	04-013-6999; 01-089-8937; 01-075-4403
60,5701	1808,49	0,1171	1,52872	65,23	04-013-6999; 01-075-4403
62,8342	358,63	0,0900	1,47775	12,94	04-013-6999; 04-002-3668; 04-009-8366; 01-075-4403

Pattern List: (Bookmark 4)

Ref. Code	Mineral Name	Chemical Formula	SemiQuant [%]	Display Color
04-013-6999	Mullite	Cr _{0.20} Al _{2.05} Si _{0.75} O _{4.88}	60	clBlue
01-089-8937		Si O ₂	13	clLime
04-002-3668	magnetite	Fe ₃ O ₄	2	clFuchsia
04-009-8366	grossular	Ca ₃ Al ₂ (Si O ₄) ₃	4	clAqua
01-075-4403	Coesite	Si O ₂	21	clYellow

Identifikace: (Bookmark 5)

Majoritní: mulit, křemen

Minoritní: magnetit, granát (grossular), coesit

Vzorek obsahuje významné množství rentgenamorfni fáze (fází).

Vzorek obsahuje zvýšené množství Fe (nebo Co, Cr, Mn) – zvýšené pozadí směrem k vyšším úhlům.

V Praze 21.11.2011
Ing. Richard Pažout, Ph.D.
Laboratoř rtg. difraktometrie
VŠCHT Praha

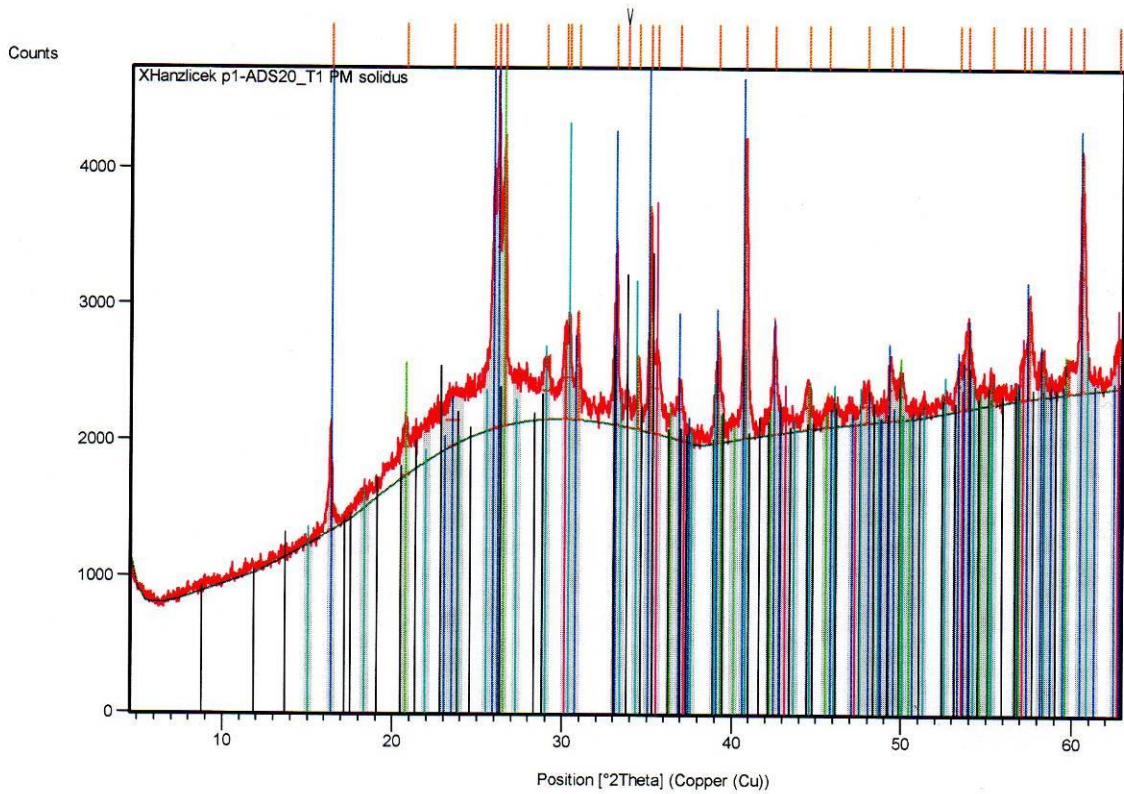
Příloha 6: Záznam analýzy XRD - vzorek T1PM

T1 PM solidus

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Dataset Name	XHanzlicek p1-ADS20_T1 PM solidus
File name	E:\Dokumenty\X'Pert Data\Hanzlicek\2011\2011-11-21\XHanzlicek p1-ADS20_T1 PM solidus.xrdml
Sample Identification	T1 PM solidus
Comment	4,6-62,5, 20s, 10 min
Measurement Date / Time	21.11.2011 13:22:29
Operator	User
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,6024
End Position [°2Th.]	62,9804
Step Size [°2Th.]	0,0170
Scan Step Time [s]	19,6850
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2,12
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Automatic
Irradiated Length [mm]	20,00
Specimen Length [mm]	10,00
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	0000000080910230
Diffraction Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
16,3611	775,93	0,1673	5,41795	29,36	04-012-1780
20,7314	417,00	0,2676	4,28464	15,78	01-089-8937
23,4925	378,54	0,8029	3,78695	14,32	04-012-1780
25,9131	1971,98	0,0836	3,43843	74,61	04-012-1780
26,1727	2643,08	0,1004	3,40491	100,00	04-012-1780
26,5640	2126,69	0,2007	3,35563	80,46	01-089-8937
28,9947	426,48	0,4015	3,07962	16,14	00-015-0475
30,1704	612,83	0,2676	2,96224	23,19	04-007-2718
30,3789	759,98	0,1004	2,94238	28,75	00-015-0475
30,8974	797,61	0,1171	2,89417	30,18	04-012-1780
33,1366	1361,90	0,1171	2,70354	51,53	04-012-1780
33,7857	308,23	0,2007	2,65307	11,66	
34,4430	539,31	0,1338	2,60393	20,40	00-015-0475
35,1632	1650,66	0,1004	2,55223	62,45	04-012-1780
35,5363	675,62	0,2007	2,52629	25,56	04-007-2718
36,9114	434,78	0,2342	2,43527	16,45	04-012-1780
39,1715	779,28	0,1673	2,29982	29,48	04-012-1780; 01-089-8937; 00-015-0475
40,7613	2191,94	0,1673	2,21371	82,93	04-012-1780;

42,4932	851,40	0,1338	2,12741	32,21	00-015-0475
44,4853	328,58	0,3346	2,03666	12,43	04-012-1780
45,6447	255,49	0,0900	1,98594	9,67	00-015-0475
47,9053	243,25	0,4015	1,89894	9,20	01-089-8937
49,3185	455,87	0,2007	1,84779	17,25	04-012-1780
49,9624	337,38	0,2007	1,82548	12,76	04-012-1780
					01-089-8937;
					00-015-0475
53,3508	344,15	0,0900	1,71584	13,02	04-012-1780;
					04-007-2718
53,8592	583,00	0,3346	1,70224	22,06	04-012-1780
55,2375	206,00	0,2007	1,66299	7,79	01-089-8937;
					00-015-0475
57,0947	327,16	0,0900	1,61189	12,38	01-089-8937;
					04-007-2718
57,4518	701,86	0,2342	1,60405	26,55	04-012-1780
58,2280	317,89	0,2007	1,58450	12,03	04-012-1780;
					00-015-0475
59,7791	259,77	0,0900	1,54576	9,83	01-089-8937
60,5458	1688,29	0,2007	1,52928	63,88	04-012-1780
62,7264	343,76	0,0900	1,48003	13,01	04-012-1780;
					04-007-2718

Pattern List: (Bookmark 4)

Ref. Code	Mineral Name	Chemical Formula	SemiQuant [%]	Display Color
04-012-1780	Mullite, Syn	Cr0.25 Al1.96 Si0.79 O4.9		- clBlue
01-089-8937		Si O2		- clLime
04-007-2718	Magnetite, syn	Fe3 O4		- clFuchsia
00-015-0475	Nahcolite	Na H C O3		- clAqua

Identifikace: (Bookmark 5)

Majoritní: mulit, křemen

Minoritní až stopy:: magnetit, nahcolit

Nleze vyloučit ve stopách: granát (grossular), event.coesit

Vzorek obsahuje významné množství rentgenamorfní fáze (fází).

Vzorek obsahuje zvýšené množství Fe (nebo Co, Cr, Mn) – zvýšené pozadí směrem k vyšším úhlům.

V Praze 21.11.2011

Ing. Richard Pažout, Ph.D.
Laboratoř rtg. difraktometrie
VŠCHT Praha

Doplnění disertační práce na základě závěrů z obhajoby

Na základě závěrů vzešlých při obhajobě disertační práce jsou v následujícím dodatku uvedeny zpřesňující a doplňující informace k této práci, seznam použitých zkratk a list, v kterém jsou uvedeny opravy formálních chyb.

7.5K objasnění problému reaktivních a nereaktivních hlinitých iontů v navrhovaných směsích

Vzhledem k tomu, že geopolymerní reakce je závislá právě na přítomnosti reaktivních hlinitých iontů a nereaktivní hlinité ionty se reakce neúčastní vůbec případně jen okrajově, by bylo matoucí a nepřesné vztahovat navržené molární poměry k celkovému množství hlinitých iontů. To je částečně uvedeno na začátku odstavce v kapitole 5.2.1. Reaktivnost popílku a zejména určení reaktivních složek popílků je poměrně problematické a doposud se navržený postup pro zjištění jeho reaktivních složek žádné práce blíže nezabývaly. Výsledkem postupu navrženého touto prací bylo objasnění problematické alkalizace použitého popílku a kvantitativní určení množství reaktivních hlinitých iontů. Na základě obecně platných znalostí o geopolymerní reakci a výsledků analýz popílku bylo proto zjištěné množství zvoleno pro navržení směsí.

Neméně podstatným faktem bylo i to, že pokud by se navrhované poměry vztahovaly na celkové množství hlinitanů, výsledné molární poměry by neodpovídaly současným ověřeným hodnotám (v případě molárního poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by byly menší). To by mohlo vést k mylnému závěru, že v případě popílků je pro průběh reakce potřeba menší množství alkálií, což samozřejmě nemůže být pravda. Na druhou stranu při celkové znalosti této problematiky, by molární poměr vztahovaný k celkovému množství hlinitých iontů naznačoval, že pouze část popílku (použité suroviny) je reaktivní. Do budoucna tak stojí za zvážení, ke kterému poměru se přiklonit.

7.6K problému popisu IR spekter

V kapitole 6.6.1 je vznik geopolymerních struktur dokazován výskytem píku v oblasti 1030 cm^{-1} . Toto tvrzení vychází ze studia prací, které se zabývaly charakteristikou popílků a geopolymerů pomocí IR spekter. Z prací je zřejmé, že při geopolymerizaci se pás odpovídající Si-O a Al-O vibracím posouvá směrem k nižším hodnotám. U popílků se tento pás pohybuje v oblasti 1080 a 1090 cm^{-1} , zatímco v případě geopolymerních struktur se pohybuje v intervalu 1020 a 1040 cm^{-1} . Tento posun je pravděpodobně způsoben průnikem hlinitých iontů do původní struktury Si-O-Si. V případě IR spekter naměřených na vzorcích byl dominantní pík v oblasti kolem 1030 cm^{-1} . Proto lze tento vlnčet považovat za důkaz přítomnosti geopolymerních struktur.

7.7K problematice popisu receptur

Pro navržení fungující receptury v případě alkalizace vhodných surovin, je nezbytné znát principy geopolymerní reakce, které jsou diametrálně odlišné od principu tuhnutí a tvrdnutí cementů, případně jiných v současnosti používaných anorganických pojiv. Z praktického hlediska tak nejde porovnávat receptury pro přípravu betonu a geopolymérů, jejichž příprava je náročnější na znalosti procesu alkalizace a vyžadují přesné dávkování surovin podle druhu zvoleného prekurzoru, tak jak je popsáno v kapitole 1.

Proces alkalizace je velice citlivý na správné poměry reakčních složek prekurzoru, přidávaných alkálií, vodného roztoku křemičitanů a vody. Velice zjednodušeně řečeno, by na jeden atom hliníku výchozí suroviny, měl připadat jeden atom alkalického iontu. Toho lze dosáhnout pouze za použití receptur s molárními poměry. Právě proto jsou i v prvních patentech od Davidovitse [29,30,31] uvedeny molární poměry pro složení směsí. Všechny další práce různých významných vědeckých skupin pak pro popis složení používají právě molární poměry. Lze tak velice jednoduše směsi mezi sebou porovnávat a na základě zvolených poměrů řídit geopolymerní reakci a předpovídat i výslednou strukturu alkalizované suroviny. Díky použití molárních poměrů je tak směs jednoznačně určena, což v případě hmotnostních nebo objemových jednotek by bylo problematické a nevypovídající. Na druhou stranu, by toto mohl být problém pro budoucí praktické využití, neboť díky tomu bude příprava vždy náročnější a bude vyžadovat určité minimální znalosti této problematiky. Je tedy možné, že to může být jeden z důvodů, které mohou bránit masivnějšímu rozšíření těchto materiálů, protože tento aspekt bude nutné zohlednit jak při výrobě, tak manipulaci s těmito látkami. Proto by bylo možná vhodné zavést další pomocné značení složení směsí, třeba právě v jednotkách hmotnosti vztažených na výslednou jednotku objemu materiálu. Vždy by se ale jednalo o přepočítání, který by vycházel z daných navržených molárních poměrů. Vzhledem k výše zmíněnému je ale v současnosti pro samotnou podstatu chemismu geopolymérů a možnosti porovnání směsí nejvýhodnější používat zaběhnutou terminologii a popisy složení směsí.

7.8K problematice výběru velikosti a tvarů vzorků

Tvar a velikost vzorků byly vybrány na základě tří faktorů. Prvním a hlavním faktorem bylo velké množství vyrobených vzorků a možnosti tepelného ošetření. Díky tomu se jevílo výhodné použít menší rozměry forem, aby se ušetřil materiál a vzorky bylo možné tepelně ošetřit. Dalšími faktory bylo studium zahraničních prací, v kterých byly použity formy do maximální velikosti cca 5 cm a skutečnost, že pevnost bude porovnáována pouze mezi připravenými vzorky. Proto byly zvoleny formy, které jsou popsány v práci.

7.9K problematice stanovení statického modulu pružnosti v tlaku

Naměřená hodnota statického modulu pružnosti v tlaku je uvedena v kapitole 6.3.3. jak pro vzorek z monodisperzního tak monodisperzního popílku.

Seznam použitých zkratk

AA	Alkalická aktivace
AAM	Alkalicky aktivovaný materiál
AAP	Alkalicky aktivovaný popílek
BA	Bottom Ash - ložový popel
FA	Fly Ash - úletový popílek
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GPM	Geopolymer
MAS-NMR	Spektroskopie nukleární magnetické rezonance v pevné fázi
M_s	Silikátový modul [$M_s = SiO_2/M_2O$]
PM	Monodisperzní forma popílku
PP	Polydisperzní forma popílku
RTG	Rengenové
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
V	Voda
VPS	Vysokopeční struska
VS	Vodný roztok křemičitanu sodného - vodní sklo
w	Vodní součinitel $w = V/FA$
XRD	Rentgenová difrakční analýza
XRF	Rentgen-fluorescenční analýza

Opravný list

Str. 24 Tab.4.

Chybně:

Palomo [39-44]	c	12/18M NaOH/KOH Navs+NaOH, Ms=1,23 Kvs+KOH, Ms=0,63	Akt/c 0,25 a 0,3	1x1x6	65/85°C, 100% vlhkost 2;5;24h
Fernández, Palomo [53,80]	c	8M NaOH	Akt/c 0,33;0,4;0,56	4x4x16	85°C,20h
	c+písek (plnivo)				85°C,98%vlhk. 2;5;8;20h a 7d
Criado, Palomo [42,114]	c	Roztok NaOH vs+NaOH	Akt/c 0,4	1x1x6	85°C, 2;5;8;20h a 7d Hydrotermálně
Andini [48]	c	vs+ NaOH - 0,17g/g c KOH - 0,23 g/g c		4x4x16	25-85°C 1-672h V PE kontejnerech
Škvára [98-100]	c	vs, Ms=2,5 Aktivátor Ms=1-1,6 Na ₂ O=6-10% z hm. C	w/c-pasty 0,23-0,35/0,4	4x4x16	Otevřená atmosféra v peci

Správně:

Palomo [39-44]	c	12/18M NaOH/KOH Navs+NaOH, Ms=1,23 Kvs+KOH, Ms=0,63	Akt/c 0,25 a 0,3	10x10x60	65/85°C, 100% vlhkost 2;5;24h
Fernández, Palomo [53,80]	c	8M NaOH	Akt/c 0,33;0,4;0,56	40x40x160	85°C,20h
	c+písek (plnivo)				85°C,98%vlhk. 2;5;8;20h a 7d
Criado, Palomo [42,114]	c	Roztok NaOH vs+NaOH	Akt/c 0,4	10x10x60	85°C, 2;5;8;20h a 7d Hydrotermálně
Andini [48]	c	vs+ NaOH - 0,17g/g c KOH - 0,23 g/g c		40x40x160	25-85°C 1-672h V PE kontejnerech
Škvára [98-100]	c	vs, Ms=2,5 Aktivátor Ms=1-1,6 Na ₂ O=6-10% z hm. C	w/c-pasty 0,23-0,35/0,4	40x40x160	Otevřená atmosféra v peci

Str. 48 rovnice (6)

Chybně:

$$\text{Typ 1 } \sigma_{s, \max 1} = F / \left(\pi \cdot r_1^2 \cdot \frac{h_2}{2} \right) \text{ [MPa]}$$

Správně:

$$\text{Typ 1 } \sigma_{s, \max 1} = F / (\pi \cdot r_1^2) \text{ [MPa]}$$

Str. 49 rovnice (10)
m_s)/m_s*100[%]

Chybně: NV=(m_n-m_s)/m_s [%]

Správně: NV=(m_n-

Str. 52 3. odstavec
5.3.3.

Chybně: ...v kapitole 4.1.3.

Správně: ... v kapitole

Str. 70 4. řádek

Chybně: ...vzorce (1)...

Správně: ...vzorce (6)...

Str. 75 3. odstavec
mm...

Chybně: ... vzdálenostech 0,3; 0,8; 1,3; 1,8; 2,8 a 3,8

Správně: ... vzdálenostech 3; 8; 13; 18; 28 a 38 mm...