



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**POJIVO NA BÁZI FLUIDNÍHO POPÍLKU - VLIV
AKTIVÁTORU**

THE BINDER BASED ON THE HIGH-CALCIUM ASH - THE INFLUENCE OF THE ALKALI ACTIVATOR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Šichnárek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1615/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Vojtěch Šichnárek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Pojivo na bázi fluidního popílku – vliv aktivátoru

Zadání bakalářské práce:

Vypracování literární rešerše
Optimalizace záměsí pro různé typy alkalických aktivátorů
Sledování průběhu hydratace
Sledování mechanických vlastností vyvinutého pojiva
Charakterizace hydratačních produktů pojiva

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vojtěch Šichnárek

student(ka)

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

děkan

ABSTRAKT

Cílem práce bylo zkoumání vlivu alkalických aktivátorů na vlastnosti pojiv na bázi fluidního popílku. Byly připraveny záměsi obsahující sodné vodní sklo nebo uhličitan sodný. U vytvořených směsí byly zkoumány doby tuhnutí, rozlivy, pevnosti v tlaku a ohybu po uplynutí 2, 7, 14 a 28 dní. Pro zjištění krystalografického složení byla využita rentgenová difrakční analýza a rentgenová fluorescenční spektroskopie pro zjištění prvkového složení. Byly pořízeny snímky a prvková spektra pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a byla využita izotermická kalorimetrie pro sledování průběhu uvolňování hydratačního tepla v závislosti na čase. Z výsledků vyplývá, že použitím vodního skla je dosaženo lepší počáteční zpracovatelnosti a vyšších pevností v tlaku. Při použití uhličitanu sodného jsou počáteční pevnosti v tlaku vyšší, ale nejsou tolik závislé na množství aktivátoru a s časem se tolik nemění. Bylo také zjištěno, že krystalografická složení jsou závislá na použitém aktivátoru, při aktivaci vodním sklem byl ve vzorku vyšší podíl ettringitu a portlanditu.

ABSTRACT

The aim of this thesis was examination of the influence of different alkali activators to final properties of binders based on fluidized bed combustion fly ash. There were prepared mixtures containing sodium waterglass or sodium carbonate. Curing time, consistence, and strengths after 2, 7, 14 and 28 days were measured. X-ray diffraction and X-ray fluorescence were used to find out the composition of samples. There were taken images and element spectra using scanning electron microscope and isothermal calorimetry was used to determine the heat flow during the time of curing. The results indicate that the use of water glass achieves better initial workability and pressure strengths are higher than besides sodium carbonate. However, when sodium carbonate is used, pressure strengths are lower, but they are less dependent on the amount of the activator and do not change as much with time. Crystallographic composition is dependent to the activator used – by using sodium waterglass there was more of ettringite and portlandite in the sample.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fluidní popílek, alkalická aktivace, sodné vodní sklo, uhličitan sodný

KEY WORDS

Fluidized bed combustion fly ash, alkali activation, sodium waterglass, sodium carbonate

ŠICHNÁREK, Vojtěch. *Pojivo na bázi fluidního popílku - vliv aktivátoru* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130561>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
Vedoucí práce Jan Koplík.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych tímto poděkovat svému vedoucímu Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D. a svému konzultantovi Ing. Vladislavu Cábovi za trpělivost, ochotu a odborné rady při konzultacích. Dále bych rád poděkoval projektu Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, za jehož podpory tato bakalářská práce vznikla.

Obsah

1.	ÚVOD	7
2.	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1.	FLUIDNÍ POPÍLKY	8
2.1.1.	Vznik	8
2.1.2.	Charakteristika a složení	9
2.1.3.	Využití	10
2.1.3.1.	Konstrukční materiály a náhrada portlandského cementu	10
2.1.3.2.	Pórobeton	11
2.2.	ALKALICKY AKTIVOVANÉ MATERIÁLY	11
2.2.1.	Alkalické aktivace	12
2.2.1.1.	Aktivace pomocí hydroxidů	12
2.2.1.2.	Aktivace křemičitany a vodním sklem	13
2.2.1.3.	Aktivace za přítomnosti uhličitánů	13
2.2.1.4.	Aktivace sírany	14
2.2.2.	Výroba a vlastnosti aktivátorů	14
2.2.2.1.	Hydroxid sodný	14
2.2.2.2.	Vodní sklo	15
2.2.2.3.	Uhličitan sodný	15
2.2.2.4.	Síran sodný	16
2.2.3.	Alkalická aktivace fluidních popílků	16
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
3.1.	POUŽITÉ MATERIÁLY	17
3.1.1.	Charakterizace použitého fluidního popílku	17
3.1.2.	Vodní sklo	18
3.2.	PŘÍPRAVA VZORKŮ NA MĚŘENÍ	18
3.3.	STANOVENÍ DOBY TUHNUTÍ	19
3.4.	ROZLIVY SMĚSÍ	20
3.5.	PEVNOSTNÍ ZKOUŠKY	20
3.6.	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD)	20
3.7.	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIE (XRF)	21
3.8.	RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM)	21
3.9.	IZOTERMICKÁ KALORIMETRIE	22
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	23
4.1.	STANOVENÍ DOBY TUHNUTÍ	23
4.2.	ROZLIVY SMĚSÍ	24
4.3.	PEVNOSTNÍ ZKOUŠKY	25
4.3.1.	Pevnost v ohybu	25
4.3.2.	Pevnost v tlaku	26
4.4.	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA	28
4.5.	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ ANALÝZA	28
4.6.	RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP	29
4.7.	IZOTERMICKÁ KALORIMETRIE	32

5.	ZÁVĚR.....	35
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	36
7.	SEZNAM ZKRATEK.....	38

1. ÚVOD

Fluidní popílky je možné využívat jako anorganická pojiva. Termínem anorganická pojiva jsou popisovány látky, které po smíchání s vodou tvoří tekutou kašovitou hmotu, která po určité době vytvrdne. Pomocí takových látek jsme schopni spojit nesoudržná zrna nebo kusy látek v jeden kompaktní systém. Proces tvrdnutí lze rozdělit na fázi tuhnutí a fázi tvrdnutí. Během tuhnutí ztrácí kaše svou původní tekutost a zpracovatelnost a nabývá podoby tuhé látky. Tvrdnutím se pak zvyšuje její pevnost, která je pak využitelná především ve stavebních aplikacích.

V současné době je při spalovacích procesech stále produkováno velké množství vedlejších produktů. Díky novým emisním normám a tlaku na odsiřování spalin byly vytvořeny fluidní kotle, ve kterých vzniká nový typ popílku, který zatím nalézá využití pouze jako příměs do betonu zlepšující jeho vlastnosti. Fluidní popílek vzniká za nižších teplot než vysokoteplotní popílek. Liší se tvarem částic a složením, proto se stále hledá jeho využití v anorganických pojivech, jako náhrada vysokoteplotního popílku.

Složení fluidních popílků se liší podle použitého paliva a způsobu odsiřování. Od toho se odvíjí způsob, jakým je s nimi zacházeno při skladování nebo při jejich využití v betonových směsích. Jsou vedeny výzkumy alkalické aktivace pojiv založených na fluidním popílku a jsou zkoumány vlastnosti hotových pojiv a jejich využití ve stavebnictví nebo jako podloží silnic a dálnic. Použitím různých alkalických aktivátorů se mění vlastnosti pojiva a jeho budoucí využití podle složení a dosažených pevností.

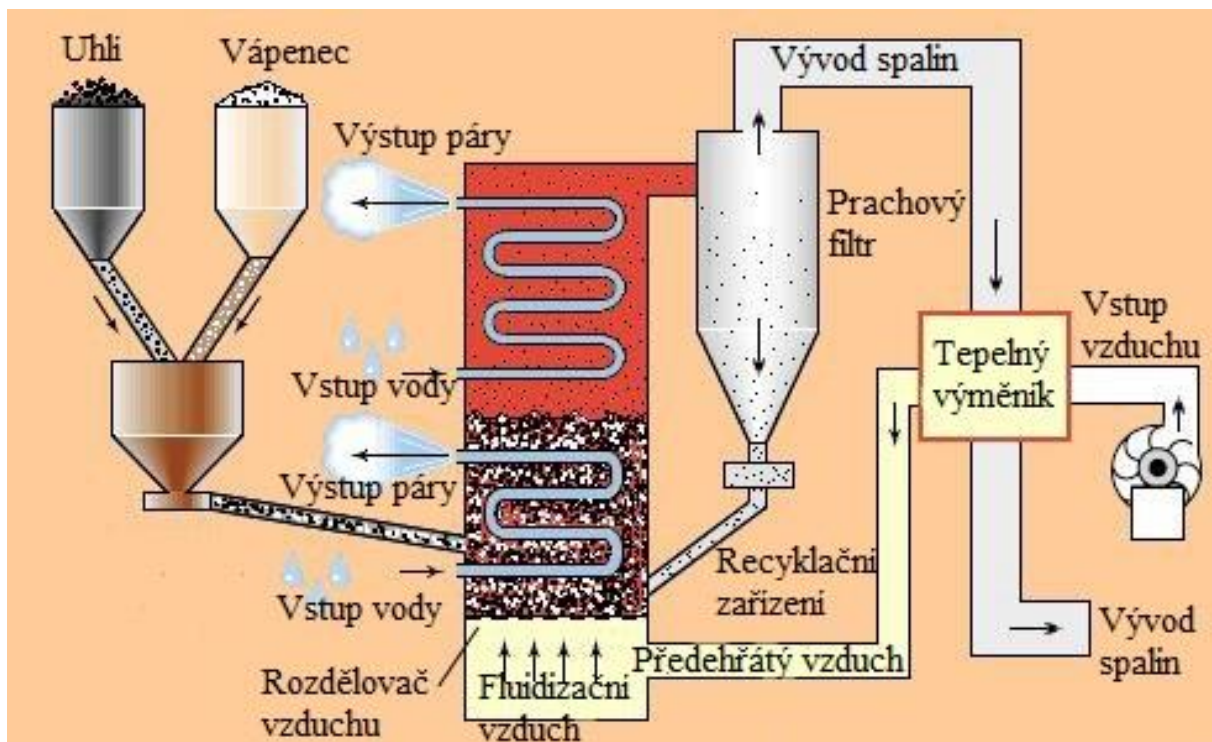
Cílem této práce je optimalizace záměsí pro různé typy alkalických aktivátorů, sledování průběhu hydratace, mechanických vlastností vyvinutého pojiva a hydratačních produktů.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Fluidní popílký

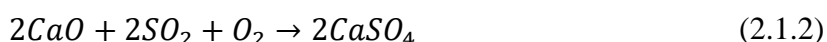
2.1.1. Vznik

Vysokoteplotní popílký využívané v technologii betonu či stavebním průmyslu vznikají jako odpad při spalování paliva převážně v tepelných elektrárnách. S příchodem nových emisních norem a norem o využití odpadních produktů se stále častěji objevuje spalování ve fluidních kotlích. V takovém kotli dochází ke spalování jemně mletého paliva s dolomitem nebo vápencem při teplotách kolem 750-850 °C, což je přibližně o 500 °C méně než v klasických kotlích. Spalované částice uhlí dosahují velikosti kolem 150 μm – 3 mm. Nižší teplota znemožňuje zesklnění zrn popílký, která pak mají odlišný tvar oproti kulovitým zrnům vysokoteplotního popílký. Tento druh spalování disponuje vysokou účinností kolem 91 % a díky nízkým teplotám hoření je potlačen vznik oxidů dusíku. Oxidy síry reagují ještě v kotli s přidávaným vápencem nebo dolomitem. Vyztužený vertikální válec spalovací komory fluidního ohniště je zespoda vyplněn inertním materiálem – nejčastěji pískem. Otvory pod kotlem je do ohniště vhaněn vzduch, kterým se udržuje ve vznosu fluidní vrstva uhlí, spalin a popela. Tím je dosaženo nižších teplot spalování, protože vzniklá vrstva mnohem lépe roznáší teplo. Je nežádoucí, aby se popel v ohništi zdržoval příliš dlouho, čímž by se mohl začít spékat. Odlučuje se tedy pomocí cyklonu a vzduch se vrací zpět přes sifon do plamene. Případně se může popel z vrstvy odpouštět přepadovými trubkami nad roštem nebo ze sifonu.



Obr. 1: Schéma fluidního kotle [3]

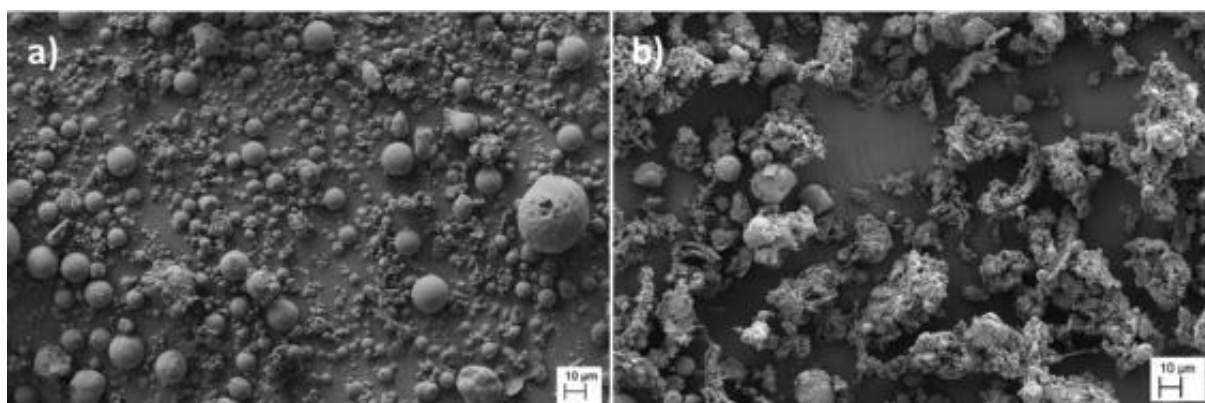
Přidáváním vápence a dolomitu, případně jejich směsi, do palivové směsi vzniká anhydrit síranu vápenatého podle rovnic:



Výhodou fluidního spalování je téměř okamžitá absorpce oxidu siřičitého a snížení jeho emisí do ovzduší a potlačení vzniku oxidů dusíku. Nevýhodou je množství potřebného vápence pro reakci s oxidem siřičitým. Je totiž nutné, aby byl dávkován v přebytku a jeho spotřeba je tedy docela vysoká. Navíc vzniklý anhydrit nelze od popela oddělit, což omezuje možnosti jeho využití ve stavebnictví. [1, 2, 7, 11]

2.1.2. Charakteristika a složení

Charakterizace fluidních popílků z hlediska ať už chemických vlastností (složení, mineralogie, povrchová chemie, reaktivita) nebo fyzikálních vlastností (rozpustnost, hustota, adheze, velikost částic) hraje důležitou roli při jeho vývoji, způsobu zacházení a využití. Chemické složení je velmi závislé na spalovaném materiálu, přidávaných aditivech a způsobu odsiřování spalin. Pro fluidní popílky je typické zvýšené množství oxidu vápenatého v podobě měkce páleného vápna, které se do popílku dostává během procesů odsiřování. Zrna nejsou kulovitěho tvaru jako je tomu u vysokoteplotních popílků, což je způsobeno sníženou teplotou spalování, díky které nedochází k tvorbě taveniny. Jsou tedy značně porézní a nepravidelného tvaru. Jejich povrch je mírně slinutý a jejich vnitřní část je převážně tvořena vysoce reaktivním měkce páleným vápnem, které silně ovlivňuje rychlosti tuhnutí cementových směsí. Rozměry částic bývají v rozmezí 20-30 μm . Od vysokoteplotních popílků se také liší například měrnou a sypanou hmotností nebo měrným povrchem. Měrná hmotnost fluidních popílků dosahuje hodnot okolo 2900–3000 kg/m^3 .



Obr. 2: Porovnání částic vysokoteplotního popílku (vlevo) a fluidního popílku (vpravo) [7]

Ve většině zemí nejsou fluidní popílky brány v úvahu jako příměsi do betonových směsí z důvodu požadavků na jejich chemické složení. Svým mineralogickým složením se značně liší od klasického vysokoteplotního popílku. Vysokoteplotní popílky obsahují především mullit, křemen a v menší míře cristobalit. U fluidních popílků je díky přidávání magnésitu a vápence jako sorpčních činidel typický zvýšený obsah vápníku. Ten se pak v konečném produktu spalování vyskytuje hlavně ve formě anhydritu síranu vápenatého (CaSO_4), ale také jako portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalcit (CaCO_3) nebo jako volný oxid

vápenatý (CaO). V případě síranů hrozí v pozdějších fázích vznik etringitu ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), který může narušovat strukturu betonu, což vede k snížení jeho pevnosti. Po smíchání s vodou díky vysokému obsahu oxidu vápenatého a anhydritu síranu vápenatého vykazuje hydraulické vlastnosti a tvrdne, je tedy využitelný v oblasti hydraulických pojiv nebo nízko pevnostních betonů. Dále také fluidní popílků obsahují oxidy: křemičitý, hlinitý, železitý, sodný, draselný. Obsahy jednotlivých oxidů v popílku a celkové složení se liší v závislosti na použitém palivu a aditivech k němu přidávaných. [2, 4, 7, 11]

Tab. 1: *Procentuální zastoupení oxidů ve fluidním popílku [7]*

	Min. [%]	Max. [%]
SiO_2	0,22	53,50
Al_2O_3	0,10	50,98
Fe_2O_3	0,10	27,90
CaO	1,40	56,80
SO_3	0,50	40,60
MgO	0,15	7,10

2.1.3. Využití

V dnešní době jsou fluidní popílků využívány v různých inženýrských aplikacích – především stavebnictví. Velkou roli hraje například v silničním průmyslu (podloží silnic a dálnic), jako náhrada portlandského cementu v cementových směsích, hnojiva, stabilizace půd a vozovek, tekuté, strukturní a asfaltové výplně, nebo jako spárovací hmota. [4, 7]

2.1.3.1. Konstrukční materiály a náhrada portlandského cementu

Jedním z nejvíce studovaných způsobů využití fluidního popílku je jejich využití ve stavebnictví jako náhražka cementu za účelem snížení množství používaného běžného portlandského cementu. Různé studie vykazují různé výsledky z důvodu poměrně široké různorodosti složení fluidních popílků. Jelikož bylo prokázáno, že jsou schopny pucolánové reakce, mají potenciál částečně nahradit běžný portlandský cement. Tyto směsi během prvních hodin hydratace vykazují vyšší pevnost, rychlejší hydrataci a vyšší teploty, avšak s rostoucím množstvím fluidního popílku, který v maltovinách nahrazuje portlandský cement, roste i celková doba tuhnutí a pevnost v tlaku klesá. Spotřeba vody pro hydrataci díky obsaženému volnému vápnu roste, nicméně může být snížena mletím maltové směsi.

V mnoha literaturách dosahuje doporučené množství nahrazení portlandského cementu fluidním popílkem maxima 20 %. To je dáno tím, že menší obsah fluidních popílků má jen malý efekt na výsledné vlastnosti, avšak obsah nad 20 % již značně snižuje pevnost vytvrzeného betonu. [14, 15, 16]

Jelikož je ve směsích obsažen ettringit, který se tvoří zejména v prvních sedmi dnech po namíchání směsi, mají tak maltoviny obsahující fluidní popílků větší tendenci s časem zvětšovat svůj objem. V pozdějších fázích se tvorba ettringitu snižuje, dokonce může docházet k jeho nepatrnému rozkladu, čímž klesá jeho vliv na expanzi v tomto období. Při využití fluidních popílků by měla být brána zřetel na jeho mletí. Jemnější zrna vedou nejen k vyšší pevnosti, ale také přispívají ostřejšímu vývoji expanze, která dosahuje maxima velmi brzy. Mnohé fluidní popílků obsahují sádrovec, který je v cementech využíván jako retardér tuhnutí,

jeho přítomnost však vede ke snížení pevnosti maltoviny. Je-li takový popílek použit jako náhrada cementu, odpadá nutnost dalších přísad sádrovce. [7]

2.1.3.2. Pórobeton

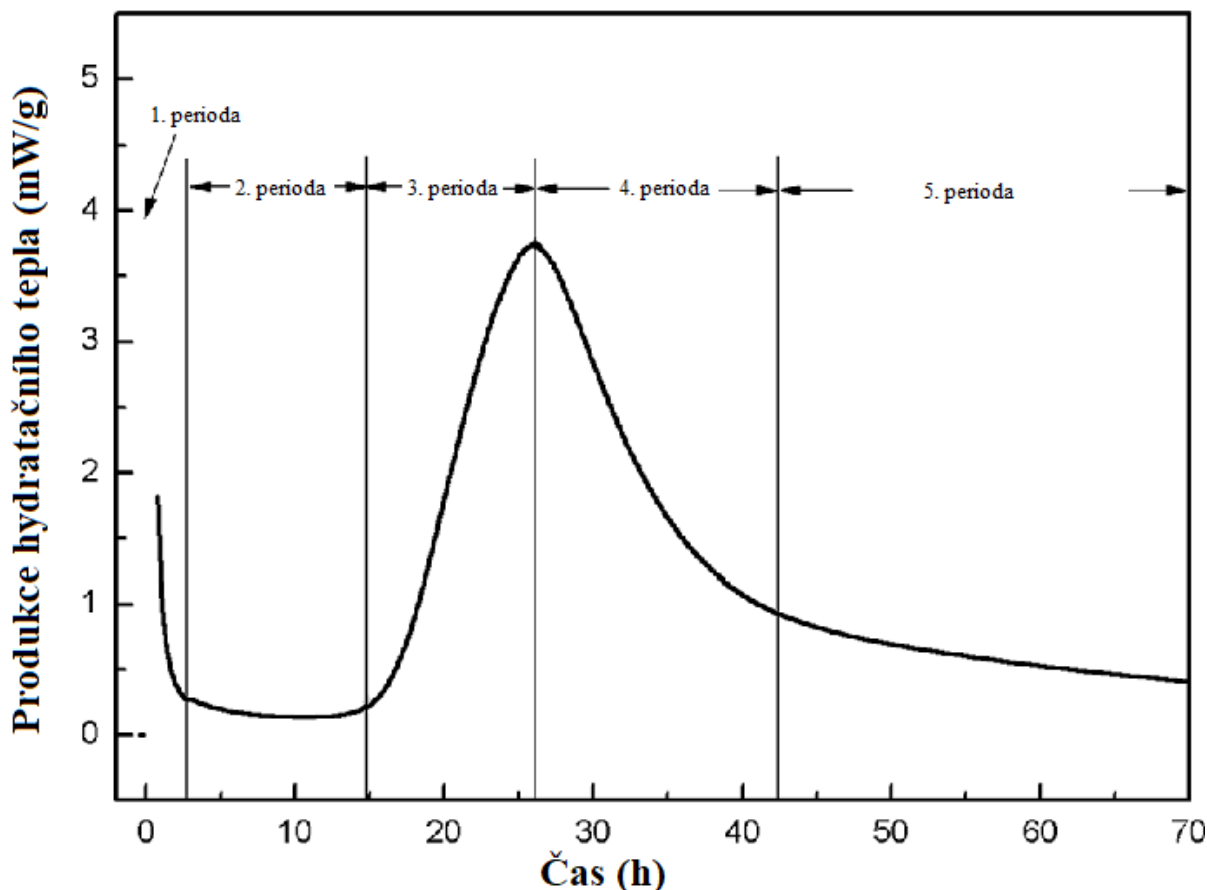
Fluidní popílky také mohou být úspěšně použity při produkci pórobetonu. Ten je nejčastěji využíván pro výrobu pórobetonových cihel, které jsou hojně používány ve stavebním průmyslu (Ytong, Porfix). Mezi jeho hlavní výhody patří velmi nízká hmotnost, nízká tepelná vodivost nebo pohlcování hluku. Obvykle je vyráběn z vysokoteplotního popílku (zdroj vápníku), cementu, sádry a křemenného písku se stopovým množstvím hliníkového prášku. Reakcí hliníku s vápnem vzniká plynný vodík, který v hmotě vytváří náhodně rozmístěné malé bubliny. Využitím fluidního popílku při výrobě pórobetonu v autoklávu může být nahrazeno až 40 % vysokoteplotního popílku. Díky fázovému složení fluidního popílku lze snížit obsah vápna o 20 % a obsah síranů dokonce o 20-100 hmotnostních procent ve srovnání s použitím betonových směsí na bázi vysokoteplotního popílku. Výzkumný tým pod vedením Chena využíval fluidní popílek k tvorbě pěnového betonu a pórobetonu využitím parního vytvrzování při 60 °C po dobu 24 hodin od vytažení z formy. Výsledky ukazovaly dobrou pevnost v tlaku, mrazuvzdornost a nízkou tepelnou vodivost. [7, 12, 13]

2.2. Alkalicky aktivované materiály

Pojmem alkalická aktivace se obvykle označuje reakce hlinitokřemičitanového prekurzoru v alkalickém prostředí (za přítomnosti alkalického aktivátoru), která vede k tvorbě vytvrzeného pojiva. Zatím, není zcela znám přesný reakční mechanismus, avšak existují domněnky, že je mechanismus založen na rozkladu prekurzoru na málo stabilní strukturní jednotky, které pak interagují s koagulačními strukturami za vzniku kondenzovaných struktur. Hydrolyzou povrchu hlinitokřemičitanů dochází k výměně iontů za kationty alkalických kovů (podle použitého aktivátoru – nejčastěji kationty sodné nebo draselné) z roztoku aktivátoru. Působením zvýšené hodnoty pH dochází k přerušení kovalentních vazeb Si-O-Si a Al-O-Si, které jsou přeměněny na koloidní fázi.

Různé aktivátory mají různý vliv na počátek tuhnutí, konec tuhnutí, výsledné vlastnosti pojiva nebo jeho konzistenci. Použitím alkalických aktivátorů dochází ke zvýšení pH směsi, díky čemuž se mění důležitá rozpustnost vápníku – v zásaditém pH se rozpouští snadněji, avšak v příliš alkalickém prostředí jeho rozpustnost opět klesá. Z nejčastěji používaných aktivátorů zvyšují pH nejvíce křemičitany a hydroxidy, zatímco uhličitany a sírany vytvářejí mírně alkalické prostředí a generují volné hydroxidy pro aktivační proces. Nejčastějšími alkáliemi využívanými v aktivátorech jsou draslík a sodík, výsledné produkty vykazují velmi podobné vlastnosti a pevnosti, avšak sodík je díky své nižší ceně využíván mnohem častěji.

Reakční proces a jeho kinetika se u anorganických pojiv a alkalicky aktivovaných materiálů dělí na pět period. Předindukční perioda je velmi krátké období v řádech minut, kdy dochází ke smáčení zrn pojiva. Ve druhé (indukční) periodě dochází k pomalému uvolňování hydratačního tepla a vzrůstu viskozity suspenze. K tuhnutí a následnému tvrdnutí pak dochází v periodě třetí a čtvrté. Pátá perioda je ještě rozdělena na období klesající rychlosti hydratace a období dozrávání. Křivka uvolněného tepla je velmi podobná jako u konvenčního portlandského cementu. Avšak doba trvání a intenzity onoho uvolňování tepla během každé periody záleží na typu použitého aktivátoru.



Obr. 3: Produkce tepla při hydratace portlandského cementu [5]

Strukturní rozvoj alkalicky aktivovaných materiálů je vysoce heterogenní reakční proces, který je vedený čtyřmi mechanismy: rozpouštěním částic skelných prekurzorů, nukleací a růstem počátečních pevných fází, interakcemi a mechanickým vznikem vazeb na povrchu vzniklých fází a průběhem reakcí prostřednictvím dynamických chemických rovnováh a difúze reaktantů reakčními produkty vytvořenými v pokročilejších fázích vytvrzování.

Struktura vznikajících C-A-S-H gelů produkovaných aktivací cementového materiálu je silně závislá na povaze použitého aktivátoru. C-A-S-H produkty vzniklé aktivací vysokopepní strusky hydroxidem sodným vykazují vyšší poměr Ca/Si a uspořádanější strukturu oproti gelům, které vznikají aktivací pomocí křemičitanů. [6, 24]

2.2.1. Alkalické aktivace

2.2.1.1. Aktivace pomocí hydroxidů

Dominantním pojivem v hydroxidy aktivovaných materiálech je C-A-S-H gel smíšený se sekundárními fázemi bohatými na hliník jako například podvojně hydroxidy anebo hydráty vápenatých hlinitanů, případně hlinitokřemičitanů (závisí hlavně na množství hliníku a hořčíku v původním materiálu). C-A-S-H gely se snaží mít vyšší stupeň strukturní uspořádanosti oproti hydratačním produktům portlandského cementu. Vnitřní a vnější produkty gelu, který se zpočátku formuje v oblastech obklopených částicemi roztoku, mají tendenci mít podobné nebo stejné složení.

C-A-S-H gely vznikající v prostředí aktivovaném hydroxidem sodným mívají relativně nízký stupeň zesítení. Druh aktivátoru také ovlivňuje chemické složení gelů, jelikož v hydroxidových aktivátorech není přítomen křemík, je v systému poměr Ca/(Si+Al) vyšší než u křemičitanových aktivátorů. [6]

2.2.1.2. Aktivace křemičitany a vodním sklem

Díky své všestrannosti a schopnosti produkce pojiv je nejrozšířenější metodou produkce alkalicky aktivovaných materiálů křemičitanová aktivace. Silikátové aktivátory využívané pro produkci pojiv na bázi vysokopeční strusky jsou nejčastěji ve formě roztoků křemičitanů sodných/draselných (vodní sklo) nebo suchých práškových sprejů. Obvykle jsou aktivátory dodávány do směsi jako roztoky, mohou však být přidávány i ve formě pevných rozemletých částic nebo jsou obsaženy přímo v samotné strusce. Přídavek pevného aktivátoru může vést k nižší a zároveň variabilnější pevnosti v brzkých stádiích vytvrzování z důvodu nízké dostupnosti zásaditosti během reakce. Zároveň jsou tyto aktivátory hygroskopické povahy a mohou způsobovat částečnou reakci ještě před přidáním vody do směsi. Jako alternativy s možnými výhodami v oblasti ceny anebo dopadů na přírodu lze použít modifikované křemičitanové pěny s přídavkem hydroxidu sodného.

Hlavním produktem alkalické křemičitanové aktivace pojivového materiálu je málo krystalický C-A-S-H gel, jehož struktura je silně ovlivněna chemickým složením a strukturou samotného zdroje pojiva a kompozicí aktivátoru. Díky vysoké koncentraci křemíku ve zpočátku kapalinou vyplněných místech je vnější produkt formován velmi rychle a má vysokou tendenci k přesycení. Struktura pórů bývá různě uváděna jako nepropustná nebo spíše otevřená a při vyšších dávkách aktivátoru jsou sítě pórů sofistikovanější a uspořádanější. [6]

2.2.1.3. Aktivace za přítomnosti uhličitanů

Ve střední a východní Evropě jsou uhličitanové sodné využívány jako alkalické aktivátory už více než 50 let. Oproti hydroxidovým a křemičitanovým aktivátorům jsou levnější a šetrnější k životnímu prostředí, jejich použitím se však prodlužuje doba vytvrzování a výsledné pevnosti jsou nižší. Proto jejich výzkum nepřitahuje tolik pozornosti. Uhličitanovou aktivací nedochází k tak velkému nárůstu pH jako u jiných alkalicky aktivovaných pojivových systémů, což potenciálně může být prospěšné pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci s nimi. Začleněním jemně mletého vápence do pojiv aktivovaných uhličitanem sodným může mít výhody jak v ceně, tak i ve vlastnostech pojiva, dokonce bylo zjištěno, že oproti klasickému portlandskému cementu je až o 97 % snížena produkce skleníkových plynů.

Dle různých studií, které zkoumají materiály aktivované uhličitanem sodným mají tyto materiály vyšší mechanické pevnosti než materiály aktivované hydroxidem sodným. Avšak oproti křemičitanovým aktivacím jsou výsledné pevnosti nižší. Bylo také zjištěno, že použití uhličitanového nebo hydroxidového aktivátoru má téměř stejné mechanické vlastnosti v brzkých fázích jako je tomu u konvenčního portlandského cementu s podobnými složkami pojiva. [17, 18, 19]

V brzkých fázích reakce vede uhličitanová aktivace k formování uhličitanů vápenatých nebo podvojných sodno-vápenatých solí, jakožto následek interakce CO_3^{2-} z aktivátoru s Ca^{2+} ionty z rozpouštějícího se prekurzoru. V pokročilejších dobách vytvrzování se vytváří hliníkem substituované C-S-H gely, které podporují vytvrzování pasty. C-A-S-H formované při aktivaci

uhličitanů mají vysoce propletenou strukturu a produkují paralelní hydráty podvojných solí uhličitanů. U betonů založených na vysokopepni strusce, které byly aktivovány uhličitanem sodným nebo směsí uhličitanu sodného a hydroxidu sodného, pokračovalo tvrdnutí a zvyšování pevnosti několik let až desetiletí. Jako hlavní vnější produkt této reakce byl identifikován vysoce kvalitní zesítený C-S-H s relativně nízkým poměrem Ca/Si, vnitřní produkt zahrnoval CO_3^{2-} ionty. Existují domněnky, že dlouhodobá aktivace pojiv aktivovaných uhličitanů probíhá prostřednictvím cyklické hydratace, kdy Na_2CO_3 dodává pufované alkalické prostředí, rozpuštěním CaCO_3 je udržována dostupnost CO_3^{2-} iontů a zároveň je uvolňován vápník, který reaguje s rozpuštěnými křemičitany ze strusky. Zatím však nejsou dostatečně detailní důkazy, které by potvrdzovaly tento mechanismus. [6]

2.2.1.4. Aktivace sírany

Kvůli dlouhým dobám tuhnutí, nízké brzké pevnosti a rychlému poškození ve srovnání s portlandským cementem došlo k poklesu využití materiálů aktivovaných sírany. Jsou však velmi odolné vůči podzemní vodě s vysokým obsahem síranů a některé jejich nedostatky spojené s vývojem pevnosti byly potlačeny použitím kombinací různých alkalických aktivátorů. Pomocí kompozitního aktivátoru Na_2SO_4 - NaSiO_4 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bylo dosaženo po 56 dnech pevnosti v tlaku 60 MPa. Ukázalo se také, že aktivace síranem poskytuje slibné výsledky při výrobě pojiv s nízkým obsahem vápna nebo slínku z portlandského cementu. Díky tomu může být navýšen obsah hlinitokřemičitanů ze zdrojů jako je kalcinovaný jííl nebo přírodní pucolán.

Struktura pojiva obsahující C-A-S-H a C_4AH_{13} jakožto hlavní produkty reakce cementových směsí neobsahující síran sodný připomíná fólii. Zatímco přítomnost síranu sodného v pojivu indikuje vznik ettringitu jako produkt C_4AH_{13} a AFm fází. V raných dobách vytvrzování vápenostruskových systémů bez síranu sodného je upřednostňována tvorba hydratovaného C-A-S, který pokrývá povrch částic strusky. Přídavek Na_2SO_4 do vápenostruskového pojiva urychluje rozpustnost strusky, naproti tomu však zpomaluje rozpustnost hydroxidu vápenatého. Přítomnost síranu zvyšuje rychlost časné hydratace kontrolovanou počátečním rozpouštěním strusky za tvorby rozsáhlých C-S-H produktů okolo jejích částic a Aft jehlic. To vede k vysokým pevnostem v brzkých fázích tvrdnutí. Formováním většího množství C-S-H okolo strusky však dochází k postupnému zpomalování hydratace a snížení pevnosti v pozdějších fázích. [6]

2.2.2. Výroba a vlastnosti aktivátorů

2.2.2.1. Hydroxid sodný

Nejčastěji je hydroxid sodný vyráběn elektrolýzou solanky. Kromě kapalného roztoku je dostupný ve formě peciček nebo vloček. Hydroxid sodný v pevném skupenství je získáván chlazením taveniny, která vzniká vypařením veškeré vody z roztoku. Průchodem taveniny přes vločkovací válce vzniká hydroxid ve formě jemných vloček o jednotných tloušťkách, které mohou být dále mlety na různou jemnost. Výroba peciček a perliček zahrnuje přivádění roztoku taveniny do chladicí věže, kde probíhají kontrolované operace chlazení za vylučování sférických tvarů stejných velikostí. Všechny tyto typy hydroxidu sodného mají stejné složení

a liší se pouze tvarem a velikostí. Vodný roztok představuje nejuniverzálnější použití a pevné anhydritové formy jsou rozpouštěny do různých koncentrací.

Za pokojové teploty má hustotu $2,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, k tání dochází při teplotě $318 \text{ }^\circ\text{C}$. Rozpustnost ve vodě při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ dosahuje přibližně 53 %. Existuje ve formě šesti různých hydrátů v přesyceném roztoku, množství vázané vody klesá s rostoucí koncentrací hydroxidu. Jeho rozpouštění uvolňuje značné množství tepla už při nízkých koncentracích. Uvolňované teplo se zvyšuje do koncentrace okolo 15 %, pak dochází k jeho snižování. Hydroxid sodný může být použit jako urychlovač hydratace cementových směsí. Jeho použití však snižuje pevnosti tuhnoucí směsi už po 7–14 dnech hydratace. [10]

2.2.2.2. Vodní sklo

Hlavní složkou vodního skla je oxid sodný a křemičitý tvořící pevnou sklovitou látku, která díky své rozpustnosti ve vodě nachází mnoho využití – především jako zdroj sodíku pro industriální produkty, pojivo, adhezivo nebo jako flokulant ve vodním hospodářství. Na trhu se nejčastěji objevuje ve formě pevných hrudek, prášku nebo jako čistá kapalina připomínající sirup.

Počátky výroby vodního skla sahají do 19 století, a základní principy jeho produkce se téměř nezměnily. Vzniká tavením křemičitého písku s uhličitánem sodným při teplotě okolo $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklé sklo je rozpuštěno v autoklávu za vysokého tlaku při teplotě $140\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$. V dnešní době většina výrobců vodního skla využívá procesu rozprašování k snížení obsahu vlhkosti v kapalném křemičitanu sodném po rozpuštění v autoklávu. Během rozprašování dochází pouze k nepatrným změnám obsahu křemičitanu v roztoku. K sušení mohou také být využity mikrovlny, díky kterým je celý proces urychlen.

Křemičitan sodný je nejefektivnější aktivátor mnoha cementových směsí. Je hojně používán jako urychlovač tuhnutí betonu a stříkaných betonových směsí. Díky vývoji technologií výroby hydratovaných křemičitanových prášků se využití rozpustného skla v konstrukčních materiálech velmi rozrostlo. Je využíván v suchých lepidlových směsích, adhezivech, cementech pro ropné vrty, pro uskladnění toxických a radioaktivních odpadů. [9, 10]

2.2.2.3. Uhličitan sodný

Uhličitan sodný nebo též kalcinovaná soda, či soda na praní je bezvodý práškový materiál dosahující až 99 % čistoty. Podle fyzikálních vlastností jako hustota, velikost a tvar částic se může soda dělit na lehkou a těžkou. Lehká soda dosahuje hustoty $510\text{--}620 \text{ kg/m}^3$, těžká pak $960\text{--}1060 \text{ kg/m}^3$. Těžká soda vzniká hydratací prášku lehké sody a následnou dehydratací a kalcinací za vzniku hustších krystalků.

Uhličitan sodný je možné získat z přírodních zdrojů nebo výrobními procesy. Přírodní precipitáty obsahující uhličitan sodný se nacházejí v mělkých, mořských, alkalických bažinách a většinou koexistují s různými chloridovými a síranovými solemi. Jejich zdroje se nacházejí těsně pod povrchem, na povrchu nebo jako podpovrchové solanky. Většina uměle vyráběného uhličitanu sodného vzniká Solvayovým procesem z chloridu sodného a amoniaku. Jelikož je tento proces energeticky náročný, poměrně drahý, navíc při něm vznikají chlorid vápenatý a chlorid sodný, které mohou jako odpad znečišťovat životní prostředí, začalo se tohoto způsobu výroby využívat méně. Druhou možností je Leblancův proces, kdy dochází k reakci chloridu sodného s kyselinou sírovou za vzniku síranu sodného a chlorovodíku. Síran sodný

pak reaguje s uhličitánem vápenatým a koksem za vzniku uhličitánu sodného, oxidu uhličitého a sulfidu vápenatého.

V cementových a betonových směsích nalézá uplatnění jako velmi dobrý aktivátor a urychlovač hydratace. Pokud je přídavek uhličitánu nízký, působí jako urychlovač, může však působit také jako zpomalovač, je-li jeho dávka vyšší. [10]

2.2.2.4. Síran sodný

V přírodě se síran sodný nachází jako bezvodý thenardit nebo dekahydrát mirabilit. Thenardit obsahuje přibližně 44 % Na₂O a 56 % SO₃, je bezbarvý až bílý s případnými odstíny šedé či hnědé. Krystalky jsou tabulární pyramidy uspořádané do orthorombického systému. Mirabilit obsahuje přibližně 56 % krystalické vody a je hlavně bezbarvý. Síran sodný se běžně vyskytuje v přírodě, nebo může být vyráběn různými procesy. V přírodě se přirozeně nachází v solankách nebo v oblastech alkalických jezer se suchým podnebím a omezeným odtokem podpovrchových usazenin. Jeho největší ložiska se nachází v Číně, Mexiku, Kanadě a Rusku. Uměle vyráběný síran sodný je převážně vedlejší produkt výroby hedvábí, kyseliny chlorovodíkové, dichromanu sodného, kyseliny askorbové nebo celulózy.

Bylo potvrzeno mnoha výzkumy, že síran sodný může být velmi efektivním alkalickým aktivátorem portlandského cementu a cementových směsí s vysokým obsahem vápna. Přítomnost síranů v cementových systémech obvykle podporuje tvorbu ettringitu v brzkých a pozdních dobách tuhnutí. [10]

2.2.3. Alkalická aktivace fluidních popílků

Alkalická aktivace fluidních popílků je ve světě studována mnohem méně než aktivace vysokoteplotních popílků a portlandského cementu. Fluidní popílků mohou být vhodné pro alkalicky aktivované materiály, často je však potřeba jejich předpříprava nebo použití vhodného kopolymeru. Díky jejich struktuře je jejich reaktivita při alkalické aktivaci poněkud nízká, jsou však schopny dosahovat uspokojivých hodnot pevností v tlaku, díky čemuž mohou být použity v maltovinách a pastových aplikacích. Při výzkumech byly použity směsi obsahující kromě fluidního popílku také vysokopeční strusku a vysokoteplotní popílek o obsahu 10-20 %. Tyto směsi dosahovaly pevností v tlaku až 50 MPa. Nejčastěji používaným kopolymerem byl metakaolin, byl však použit i portlandský cement nebo mletá granulovaná vysokopeční struska. Pro zvýšení reaktivity byly směsi předpřípraveny mletím nebo drcením. Téměř ve všech případech byly použity hydroxid sodný nebo křemičitan sodný pro aktivaci materiálu. Vytvrzování probíhalo při teplotě 20-60 °C po dobu jednoho nebo dvou dnů. Fáze vytvořené alkalickou aktivací byly převážně amorfní a díky vysokému obsahu vápníku ve fluidním popílku obsahovaly C-A-S-H gely. [22, 23]

Vzhledem k vysokému obsahu vápna může být samotný fluidní popílek také použit jako alkalický aktivátor. Byl studován vliv fluidního popílku a různých alkálií na vlastnosti struskových cementových malt. Jeho použitím se sice zhoršila zpracovatelnost malty, ale snížila se také spotřeba vody, zvýšila se její absorpce a s vyšším přídatkem se snížilo i smrštění maltoviny při vysychání. 10 % obsah popílku ve směsi způsobil nárůst počátečních pevností, 20 % a 30 % však pevnosti snížilo. [7, 20, 21]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité materiály

- Fluidní úletový popílek – Veolia teplárna Olomouc
- Vodní sklo sodné – Vodní sklo, a.s.
- Uhličitan sodný – chemicky čistý
- Síran sodný bezvodý p.a.
- Voda z řádu
- CEM I 42,5 R – Mokrá

3.1.1. Charakterizace použitého fluidního popílku

V Tab. 2 je uvedeno krystalografické složení použitého fluidního popílku. Jedná se o semikvantitativní analýzu, která byla provedena na přístroji Empyrean od firmy PANalytical. Měření mělo zvednuté pozadí, v popílku je tedy obsažena i amorfní fáze.

Tab. 2: Složení fluidního popílku podle XRD

Fáze	Hm. %
Křemen	20
Vápno	25
Anhydrit	31
Hematit	5
Magnetit	1
Anatas	1
Gehlenit	8
Kalcit	6
Muskovit	3

V Tab. 3 je uvedeno prvkové složení použitého fluidního popílku, které bylo měřeno přístrojem Vanta VCR od firmy Olympus. Přístroj není schopný rozeznat prvky s protonovým číslem 11 a nižším, tyto prvky jsou označeny jako lehké prvky (LE).

Tab. 3: Složení fluidního popílku podle XRF

Prvek	Hm. %
Mg	0,75
Al	10,24
Si	15,45
P	0,13
S	4,45
K	0,40
Ca	21,05
Ti	0,85
Fe	6,49
Ba	0,18
LE	39,74

Tab. 4: Velikost částic fluidního popílku

	Velikost [μm]
x10%	1,99
x30%	10,85
x50%	31,85
x90%	194,17
x99%	430,20

3.1.2. Vodní sklo

Pro alkalickou aktivaci bylo použito sodné vodní sklo, které obsahovalo 16,94 % Na_2O , 30,98 % SiO_2 a 52,08 % H_2O . Křemičitý modul ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) byl 1,77.

3.2. Příprava vzorků na měření

Navážky surovin pro přípravu vzorků jsou zobrazeny v Tab. 5 a Tab. 6, množství Na_2O v aktivátoru bylo vztaženo k množství popílku a vodní součinitel byl 0,7. Jelikož vodní sklo je vodný roztok křemičitanu sodného a již v sobě obsahuje vodu, s rostoucím množstvím vodního skla klesá množství přidávané vody. Každá směs byla namíchána třikrát, aby u každé směsi vzniklo devět testovacích těles o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm, u kterých pak byl měřen rozliv, pevnosti v ohybu a tlaku. Směsi, u kterých vycházely nejvyšší pevnosti v tlaku, byly podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD), rentgenové fluorescenční spektrometrii (XRF), byly pořízeny snímky rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) a byly podrobeny izotermické kalorimetrii.



Obr. 4: Vzorky připravené k měření

Z každé směsi bylo osm vzorků uzavřeno ve vaně ve vlhkém prostředí a jeden byl nechán na vzduchu (dohromady devět pro každou směs), jeho pevnosti byly měřeny až po uplynutí dvaceti osmi dní. U směsí, které byly ve vlhku, byly měřeny pevnosti dvou vzorků po dvou, sedmi, čtrnácti a dvaceti osmi dnech.

Tab. 5: Navážky pro přípravu vzorků s vodním sklem

Zastoupení aktivátoru [%]	Množství popílku [g]	Vodní sklo [g]	Množství vody [g]
1	1000	59	669,1
2	1000	118	638,3
3	1000	177	607,5
4	1000	236	576,8
5	1000	296	546,0

Tab. 6: Navážky pro přípravu vzorků s uhličitanem sodným

Zastoupení aktivátoru [%]	Množství popílku [g]	Uhličitan sodný [g]	Množství vody [g]
1	1000	17,1	700
2	1000	34,2	700
3	1000	51,3	700
4	1000	68,4	700
5	1000	85,5	700

3.3. Stanovení doby tuhnutí

Pro měření počátku a konce tuhnutí byl využit Vicatův přístroj. Počátek tuhnutí byl zjišťován pomocí normované Vicatovy jehly (ČSN EN 196-3), která se spouštěla do namíchané směsi ve Vicatově prstenci. Počátek tuhnutí byl měřen tak, že Vicatův prsteneček byl umístěn na podložku a byla určena nulová hladina, kdy jehla byla spuštěna až na podložku. Prsteneček byl naplněn směsí a byl měřen čas od smíchání popílku s vodou až do okamžiku, kdy spuštěná jehla zůstala 6 ± 3 mm od povrchu podložky. Poté byl prsteneček se směsí otočen vzhůru nohama a byl měřen konec tuhnutí obdobným způsobem, ale s jiným nástavcem, kdy na konci jehly byla obroučka. Konec tuhnutí odpovídal době, kdy přestal být na povrchu směsi viditelný otisk obroučky.



Obr. 5: Ukázka měření konce tuhnutí

3.4. Rozlivy směsí

Jedná se o zkoušku konzistence čerstvě namíchané směsi. Na střed střeřovacího stolku byl umístěn kovový kužel, který byl naplněn směsí. Po odstranění kužele byly změřeny průměry ve dvou navzájem kolmých směrech. Následně byla směs rozprostřena patnácti úderý střeřovacího stolku s frekvencí přibližně 1 úder za 1 sekundu a opět byly změřeny průměry ve dvou navzájem kolmých směrech. Výsledkem této zkoušky je přibližné určení viskozity směsi z rozdílu průměrů po odstranění kužele a po sklepaní.

3.5. Pevnostní zkoušky

Na pevnostní zkoušky po 2, 7, 14 a 28 dnech byl využit lis INSTRON 5985. Při měření pevnosti v ohybu bylo využito tříbodého ohybu, kdy byl vzorek položen na podpěry, které jsou od sebe vzdáleny 10 cm a přístroj působí trnem z horní strany na střed testovaného vzorku. Pro měření pevnosti v tlaku se vzorek vložil mezi dvě rovné plochy, kdy horní plocha je přitlačována přístrojem na vzorek. Při měřeních bylo zaznamenáno zatížení, při kterém došlo k prasknutí vzorku.



Obr. 6: Zařízení pro měření pevností v ohybu (vlevo) a pevností v tlaku (vpravo)

3.6. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Při průchodu rentgenového záření látkou dochází k jeho difrakci (pružnému ohybu). Látky, které mají uspořádanou krystalickou strukturu vytváří specifické spektrum, zatímco látky amorfni nevytváří spektra, ale pouze zvýšená pozadí. Záření po odrazu od krystalických látek nabývá různých intenzit pod specifickými úhly. Nedochozí však k reálnému odrazu paprsku. Atom látky, na kterou záření dopadne přijme energii ze záření, tím dojde k posunu elektronu z nižší hladiny do vyšší, kde má elektron vyšší energii a při návratu do původní vrstvy tuto energii uvolní ve formě záření. Podle intenzity záření jsme pak schopni zjistit, o jaký atom se jedná a můžeme tedy určit zastoupení jednotlivých krystalových fází ve vzorku. Tímto způsobem jsou hledány rovnoběžné roviny, které splňují Braggovu podmínku:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.5.1)$$

n řád difrakce
 λ vlnová délka [nm]
 d mezivrstevná vzdálenost [nm]
 θ difrakční úhel

[25, 26]

Měření bylo provedeno na přístroji Empyrean od firmy PANalytical. V Tab. 7 jsou vypsány podmínky, při kterých byla měření provedena.

Tab. 7: Podmínky měření XRD

Podmínky	Hodnoty
Anodový materiál	Měď
K- α vlnová délka [Å]	1,5405980
Monochromátor	Nebyl použit
Napětí [kV]	40
Proud [mA]	30
Skenovací osy	Goni
Skenovací rozsah [$2^\circ\theta$]	5-90
Skenovací krok [$2^\circ\theta$]	0,0131303
Čas kroku [s]	95,880

3.7. Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

XRF je nedestruktivní analytická technologie využívaná k určení prvkového složení materiálu. Přístroj měří fluorescenci vzorku po excitaci způsobené ozářením rentgenovým zářením. Každý prvek má svou unikátní charakteristickou fluorescenci, podle které můžeme jednotlivé prvky rozeznat.

Analýza byla provedena přístrojem Vanta VCR od firmy Olympus. Čas měření byl 7 minut. [29]

3.8. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Principem metody je interakce primárních elektronů s povrchem sledované látky. Během této interakce dochází k uvolňování sekundárních (excitovaných) elektronů z povrchu vzorku. Tyto odražené elektrony jsou snímány detektory a poskytují nám informace o reliéfu vzorku s vysokým rozlišením a hloubkou ostrosti. Dochází také k pružným a nepružným srážkám elektronů. Pružnou srážkou nedochází k předávání energie a elektrony jsou odraženy zpět do detektoru. Prvky s vyšším protonovým číslem jsou schopny odrazit větší množství elektronů, což způsobuje vyšší intenzitu proudu elektronů a místa, kde se nachází prvky s vyšším protonovým číslem, jsou pak na obrázku světlejší. Při nepružné srážce dochází k předávání části energie mezi elektrony. To způsobuje vyražení elektronů z nižších vrstev atomu, čímž vzniká charakteristické rentgenové záření, díky kterému můžeme určit složení ozařovaného místa. [26]

Analýza byla provedena na přístroji ZEISS EVO LS 10 s EDS detektorem od firmy Carl Zeiss. Urychlovací napětí bylo 15 kV, pracovní vzdálenost 12 mm. Před analýzou byly vzorky zlaceny po dobu 60 s.

3.9. Izotermická kalorimetrie

Hydraulická pojiva jsou charakteristická exotermickou reakcí s vodou, při které se uvolňuje množství hydratačního tepla. Hodnoty naměřené během kalorimetrie představují celkové teplo uvolněné všemi probíhajícími reakcemi během tuhnutí a tvrdnutí. Tímto způsobem lze sledovat vliv různých příměsí na vznikající hydratační teplo. Principem izotermické kalorimetrie je neustálé udržování konstantního gradientu teploty mezi referenční nádobou a měřeným vzorkem. Moderní kalorimetry obsahují dvojitou ampulkovou konfiguraci, to znamená ampuli se vzorkem a referenční ampuli. Díky tomu můžeme porovnávat teplotní tok z měřeného vzorku s referenčním vzorkem, čímž se minimalizuje vliv okolního prostředí a zvyšuje se tak přesnost měření. Izotermická kalorimetrie je schopna konstantního měření a je tak vhodnou metodou pro sledování počátečních dob tuhnutí hydraulických směsí, kdy se uvolňuje velké množství tepla. [27]

Pro měření v kalorimetru bylo připraveno 5 g vzorku, teplota měření byla 20 °C. Referenčním vzorkem byla destilovaná voda o hmotnosti 2,96 g tak, aby její tepelná kapacita odpovídala tepelné kapacitě měřeného vzorku. Po nadávkování byl vzorek minutu míchán a vložen do kalorimetru. Analýza byla provedena na kalorimetru TAMair od společnosti TAINstruments.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Stanovení doby tuhnutí

Byly měřeny doby tuhnutí směsí s různými obsahy aktivátorů. Celkem byly proměřeny tři aktivátory – vodní sklo, uhličitan sodný a síran sodný. Všechna složení směsí a doby tuhnutí jsou uvedeny v tabulkách níže.

Tab. 8: Složení a doby tuhnutí směsí s vodním sklem

Aktivátor (%)	1,0	3,0	6,0	8,0
Aktivátor (g)	30,0	89,0	177,0	236,0
Popílek (g)	500,0	500,0	500,0	500,0
Voda (g)	334,3	303,5	257,4	226,7
Počátek tuhnutí (min)	110,0	25,0	155,0	0
Konec tuhnutí (min)	210,0	75,0	315,0	0

Tab. 9: Složení a doby tuhnutí směsí obsahující uhličitan sodný

Aktivátor [g]	5	15	30	50
Popílek [g]	500	500	500	500
Voda [g]	350	350	350	350
Počátek tuhnutí [min]	100	43	40	105
Konec tuhnutí [min]	120	287	285	375

Tab. 10: Složení směsí obsahující síran sodný

Aktivátor [%]	1,0	3,0	5,0	8,0	10,0
Aktivátor [g]	11,5	34,4	57,3	91,7	114,6
Popílek [g]	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0
Voda [g]	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Počátek tuhnutí [min]	95,0	120,0	175,0	240,0	330,0
Konec tuhnutí [min]	190,0	200,0	215,0	310,0	385,0

Doby tuhnutí u směsí s největším množstvím vodního skla nebyly měřeny, jelikož směs ztuhla již v míchadle a nebylo možné ji přesunout do formy na měření. Ostatní směsi s vodním sklem byly poměrně tekuté a snadno se s nimi manipulovalo, během míchání nedocházelo k výrazné tvorbě hydratačního tepla, mísa, ve které byly směsi míchány, měla stále stejnou teplotu. Výhodou použití vodního skla oproti uhličitanu a síranu bylo velmi snadné vytvoření roztoku, jelikož byl ve formě vodného roztoku a docházelo pouze k jeho ředění. Při použití uhličitanu sodného docházelo k velkému uvolňování hydratačního tepla, na omak byla mísa, ve které byla směs míchána, o poznání teplejší, než tomu bylo před započítáním míchání, či oproti použití vodního skla. S rostoucí koncentrací uhličitanu ve směsi rostla i její tuhost a manipulace byla obtížnější. Síran sodný ve směsi pocitově nezpůsoboval žádné velké uvolňování hydratačního tepla, vzorky byly tekutější oproti vzorkům s uhličitanem sodným a manipulace byla velmi snadná. Avšak již po několika minutách se ze směsi začaly vylučovat alkálie rozpustné ve vodě, což se projevilo objevením výkvětu na povrchu vzorku.



Obr. 7: Ukázka alkalického výkvětu na vzorcích obsahující síran sodný

Pro porovnání byly také namíchány referenční vzorky portlandského cementu, které byly dost tekuté až vodové a měly nejdelší doby tuhnutí díky nižšímu obsahu vápna oproti fluidnímu popílku z důvodu odlišného způsobu odsiřování (přídavek dolomitu a magnezitu během fluidního spalování). Nejrychlejší počátek tuhnutí nastal u směsi s uhličitanem sodným, o trochu déle trval počátek tuhnutí při použití vodního skla a nejdelší počátek tuhnutí byl u směsi se síranem sodným. Na druhou stranu při použití síranu trvalo nejkratší dobu období mezi počátkem a koncem tuhnutí, s uhličitanem sodným toto období trvalo nejdéle. Účelem tohoto měření také bylo zjistit složení směsí, která by byla ideální pro následné měření pevností, tedy aby doba tuhnutí nebyla příliš krátká nebo příliš dlouhá.

4.2. Rozlivy směsí

V Tab. 11 a Tab. 12 jsou uvedeny rozměry, které byly naměřeny před sklepaním a po sklepaní. Z rozdílů rozměrů lze odhadnout konzistenci směsí. U vzorků obsahujících vodní sklo docházelo k většímu rozdílu mezi rozměry oproti vzorkům, které obsahovaly uhličitan sodný. Jsou tedy tekutější a snadněji zpracovatelné po namíchání.

Tab. 11: Naměřené rozměry směsí při rozlivu – s vodním sklem

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
Před sklepaním [cm]	10,1	10,0	10,9	11,7	10,6
Po sklepaní [cm]	14,6	15,7	18,1	19,0	15,4
Změna rozměru [cm]	4,5	5,7	5,2	7,3	4,8

Tab. 12: Naměřené rozměry směsí při rozlivu – s uhličitanem sodným

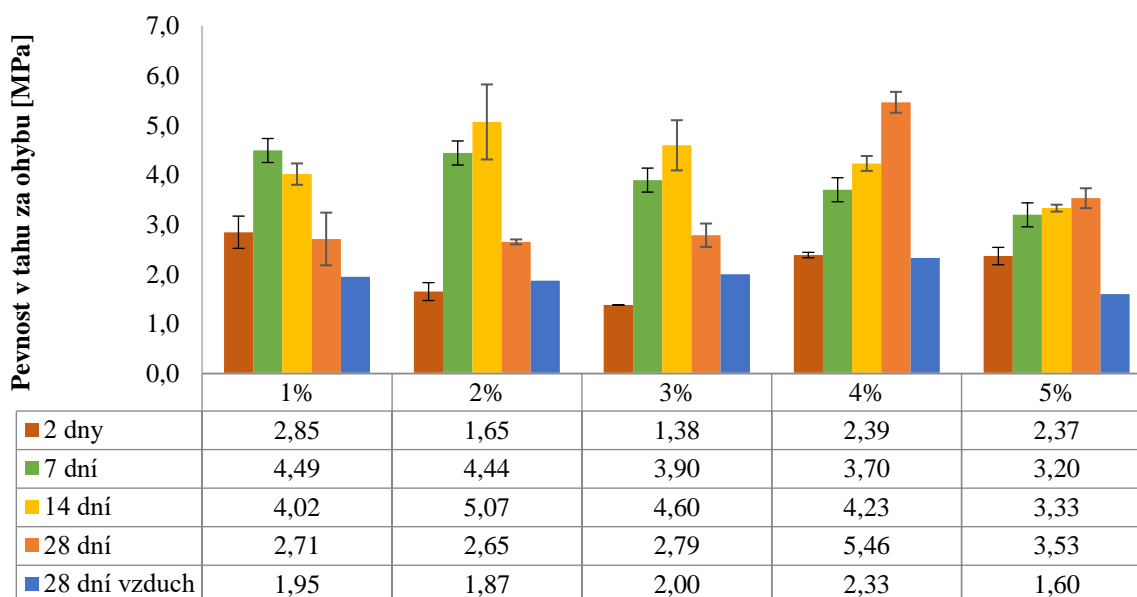
	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
Před sklepaním [cm]	9,8	9,3	9,5	9,3	9,5
Po sklepaní [cm]	15,1	10,6	13,3	12,8	11,2
Změna rozměru [cm]	5,3	1,3	3,8	3,5	1,7

4.3. Pevnostní zkoušky

4.3.1. Pevnost v ohybu

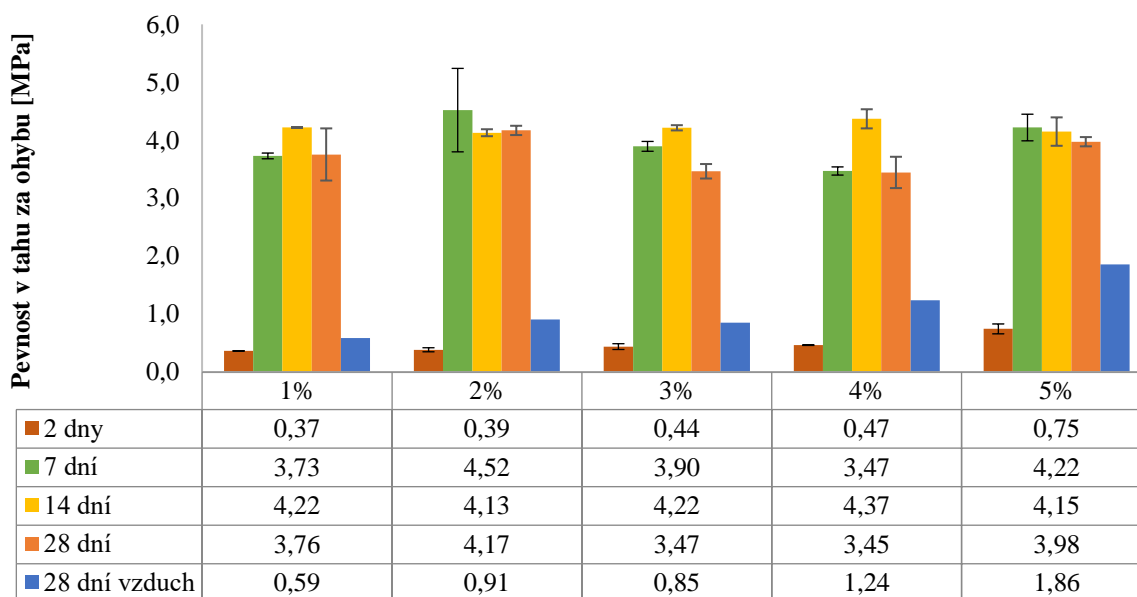
Byly připraveny vzorky o složení viz *Tab. 5* a *Tab. 6* (strana 19) a byly měřeny jejich pevnosti v ohybu po uplynutí 2, 7, 14 a 28 dní od jejich namíchání. Byly měřeny pouze dvě testovací tělesa pro každou směs, nelze tedy naměřeným hodnotám dávat velkou statistickou váhu a mnoho chybových úseček se překrývá s ostatními, takže výsledky mohou být dosti zkreslené.

Na *Obr. 8* je graf, ve kterém jsou shrnuty všechny naměřené hodnoty pro pevnosti v tahu za ohybu vzorků aktivovaných vodním sklem. Po uplynutí 2 dní pevnosti nejprve klesají s narůstajícím množstvím aktivátoru až do obsahu 3 % a dále hodnoty opět rostou. Při sedmidenních měřeních hodnoty klesají s narůstajícím množstvím aktivátoru. Po 14 dnech naměřené zatížení nejprve vzroste při přidavku 2 % aktivátoru, s dalšími přidavky však postupně klesá. Po uplynutí 28 dní jsou pevnosti prvních tří vzorků přibližně stejné a oproti čtrnáctidenním pevnostem jsou nižší. Přídavek 4 % aktivátoru způsobil nárůst pevnosti i nad vzorky, které byly měřeny po 14 dnech, avšak přídavek 5 % opět způsobil pokles pevnosti. U všech vzorků po sedmi dnech vzroste pevnost v ohybu oproti dvoudenním pevnostem. Všem vzorkům kromě nejnižšího obsahu aktivátoru vzroste pevnost v ohybu i po 14 dnech, dále však s rostoucím množstvím vodního skla pevnost klesá až po 4% obsah, zde pevnost opět narůstá. U vzorků, které byly 28 dní nechány na vzduchu není žádný výrazný trend, hodnoty jsou si podobné.



Obr. 8: Pevnost v tahu za ohybu při aktivaci vodním sklem

Obr. 9 shrnuje naměřené hodnoty pro vzorky aktivované uhličitánem sodným. Zde nejsou viditelné výrazné trendy ani souvislosti mezi obsahem aktivátoru a pevnostmi v ohybu kromě vzorků, které byly nechány 28 dní na vzduchu. U nich hodnoty s přidavkem aktivátoru narůstaly. Jinak u všech ostatních vzorků vychází pevnosti podobně.

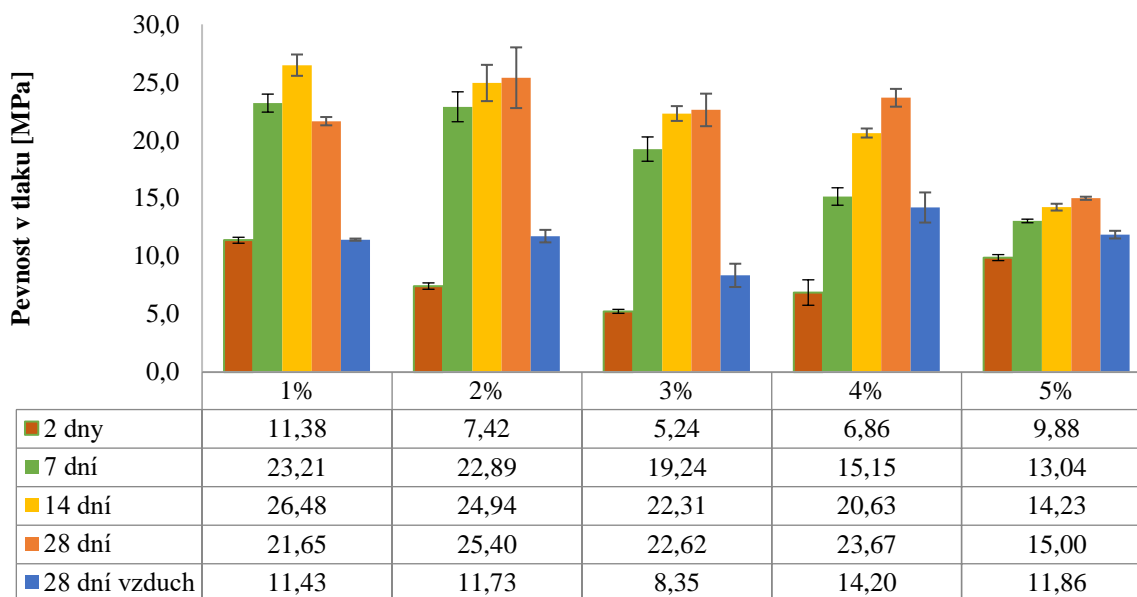


Obr. 9: Pevnost v tahu za ohybu při aktivaci uhličitánem sodným

4.3.2. Pevnost v tlaku

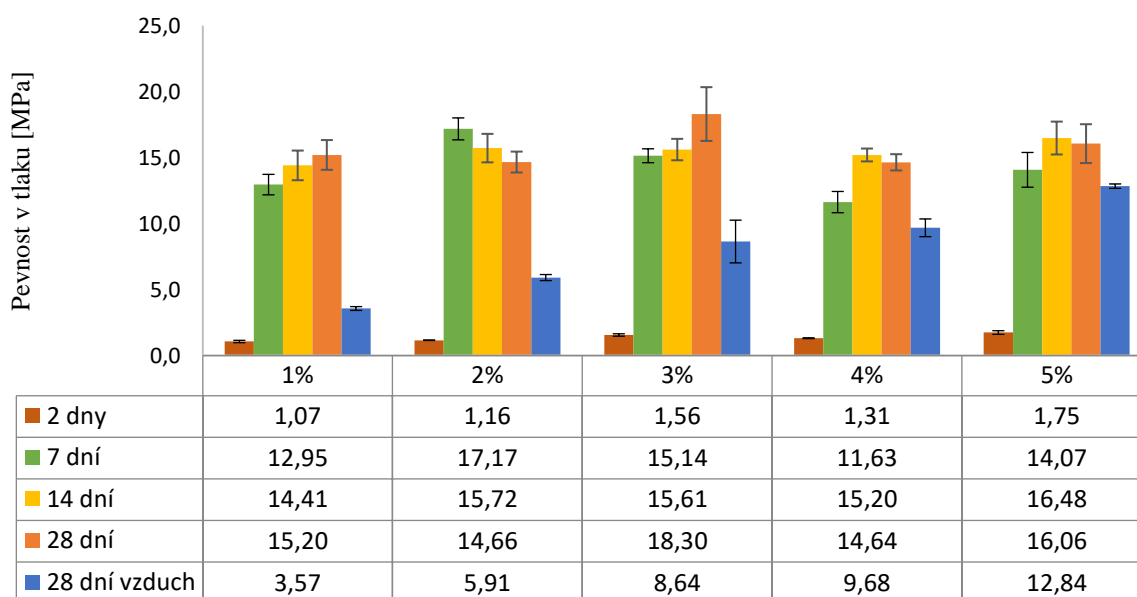
Pro měření pevnosti v tlaku byly připraveny stejné vzorky jako pro pevnost v ohybu – viz Tab. 5 a Tab. 6 (strana 19). Byly taktéž měřeny ve stejných časových obdobích jako pevnosti v ohybu. Zde však byly měřeny 4 vzorky pro každý obsah aktivátoru, takže jsou výsledky přesnější a směrodatnější.

Na Obr. 10 je graf shrnující výsledky měření pevností v tlaku pro vzorky aktivované vodním sklem. Při aktivaci vodním sklem jsou hodnoty pevností v tlaku po uplynutí dvou dní srovnatelné a stejně jako u pevností v ohybu nejprve dochází k poklesu pevnosti až do obsahu 3 % aktivátoru, a pak hodnoty opět narůstají. U sedmidenních pevností jsou hodnoty pro obsah 1 % a 2 % přibližně stejné a s dalšími přídávky aktivátoru se pevnosti snižují. U čtrnáctidenních pevností hodnoty postupně s přidávkem vodního skla klesají podobně jako u sedmidenních pevností, dosahují však vyšších hodnot. U 28denních pevností jsou hodnoty pro 2 %, 3 % a 4 % srovnatelné, jejich chybové úsečky se překrývají, takže nelze jednoznačně určit, které složení vykazuje nejvyšší hodnoty pevností v tlaku. U 1 % a 5 % obsahu vodního skla jsou hodnoty nižší, dalo by se tedy předpokládat, že by při obsahu 3 % aktivátoru mohl být pík nejvyšší hodnoty. Naopak u vzorků, které byly nechány 28 dní na vzduchu, je nejnižší pevnost právě u 3 % směsi. Zde není prokazatelná závislost mezi pevností a složením směsi, hodnoty jsou díky karbonataci vzdušným oxidem uhličitým přibližně poloviční oproti vzorkům, které byly celou dobu ve vlhkém prostředí. U všech směsí, kromě 1 % obsahu aktivátoru, postupem času hodnoty pevností narůstají a nejvyšších hodnot dosahují po 28 dnech.



Obr. 10: Pevnost v tlaku při aktivaci vodním sklem

Obr. 11 představuje graf shrnující pevnosti v tlaku vzorků aktivovaných uhličitánem sodným. Vzorky měřené po 2 dnech byly dost měkké a během měření se rozdrolily. Po uplynutí 7 dní dochází ke stejnému trendu jako u pevností v ohybu s uhličitánem sodným po 7 dnech – s 2 % obsahem aktivátoru pevnost vzroste, a pak klesá po 4 % obsah, při 5 % obsahu opět vzroste. Pro čtrnáctidenní pevnosti se výsledky liší jen minimálně a chybové úsečky se vzájemně překrývají, není zde žádný viditelný trend ani závislost mezi koncentrací aktivátoru a pevnostmi. U 28denních pevností se zdá být pík pevností u 3 % obsahu aktivátoru ve směsi, chybová úsečka se však výrazně překrývá s chybovou úsečkou 5 % obsahu uhličitánu sodného, výsledky tedy mohou být dost podobné. Zbylé koncentrace uhličitánu sodného vychází přibližně stejně a opět není vidět užší vztah mezi obsahem aktivátoru a pevnostmi.



Obr. 11: Pevnost v tlaku při aktivaci uhličitánem sodným

V praxi jsou nejvíce směrodatné pevnosti po uplynutí 28 dní, kdy při porovnání aktivace vodním sklem a uhličitánem sodným dosahuje přítomnost vodního skla vyšších pevností jak v tlaku, tak i v ohybu.

4.4. Rentgenová difrakční analýza

Pomocí XRD byla zjištěna zastoupení krystalických fází ve vzorcích. Z pevností v tlaku byly vybrány vzorky, které dosahovaly nejvyšších hodnot – 2 % obsah vodního skla a 5 % obsah uhličitánu sodného. Kvalitativní a kvantitativní krystalografické složení vzorků je uvedeno v *Tab. 13*. Jelikož se jedná o semikvantitativní analýzu, nejsou výsledky zcela přesné a složení tak nejsou uvedena konkrétními čísly. Vzorek aktivovaný vodním sklem měl vysoký obsah ettringitu, který vzniká při hydrataci fluidního popílku z obsaženého anhydritu, oxidu vápenatého, oxidu hlinitého a portlanditu. Ve vzorku nebyl přítomný oxid vápenatý, protože se ho část spotřebovala na vznik ettringitu a část se přeměnila na portlandit, který se podílí na tvorbě C-A-S-H gelu a zároveň při hydrataci podléhá karbonataci vzdušným oxidem uhličitým za vzniku kalcitu, který se ve vzorku také vyskytoval ve velkém množství. Při použití uhličitánu sodného je ve vzorku trochu méně ettringitu, avšak stále tvoří majoritní podíl. Oproti aktivaci vodním sklem se ve směsi vytvořilo vyšší množství kalcitu díky vyšší přítomnosti oxidu uhličitého z uhličitánu. Vzorek neobsahoval žádný portlandit, což může být způsobeno přechodem oxidu vápenatého na kalcit a pro tvorbu portlanditu jej nebyl dostatek. Zbylé minerály (hematit, magnetit, anatas, muskovit) pocházejí z nezreagovaného fluidního popílku. [8]

Tab. 13: Přibližné krystalografické složení vzorků

	2 % VS	5 % Na ₂ CO ₃
Ettringit	+++	+++
Kalcit	+++	+++
Křemen	+++	+++
Akermanit-gehlenit	++	++
Hematit	++	++
Portlandit	+	-
Magnetit	+	+
Anatas	+	+
Muskovit	+	++

(+++) – majoritní podíl; (++) – značný podíl; (+) – minoritní podíl; (-) – není přítomen

4.5. Rentgenová fluorescenční analýza

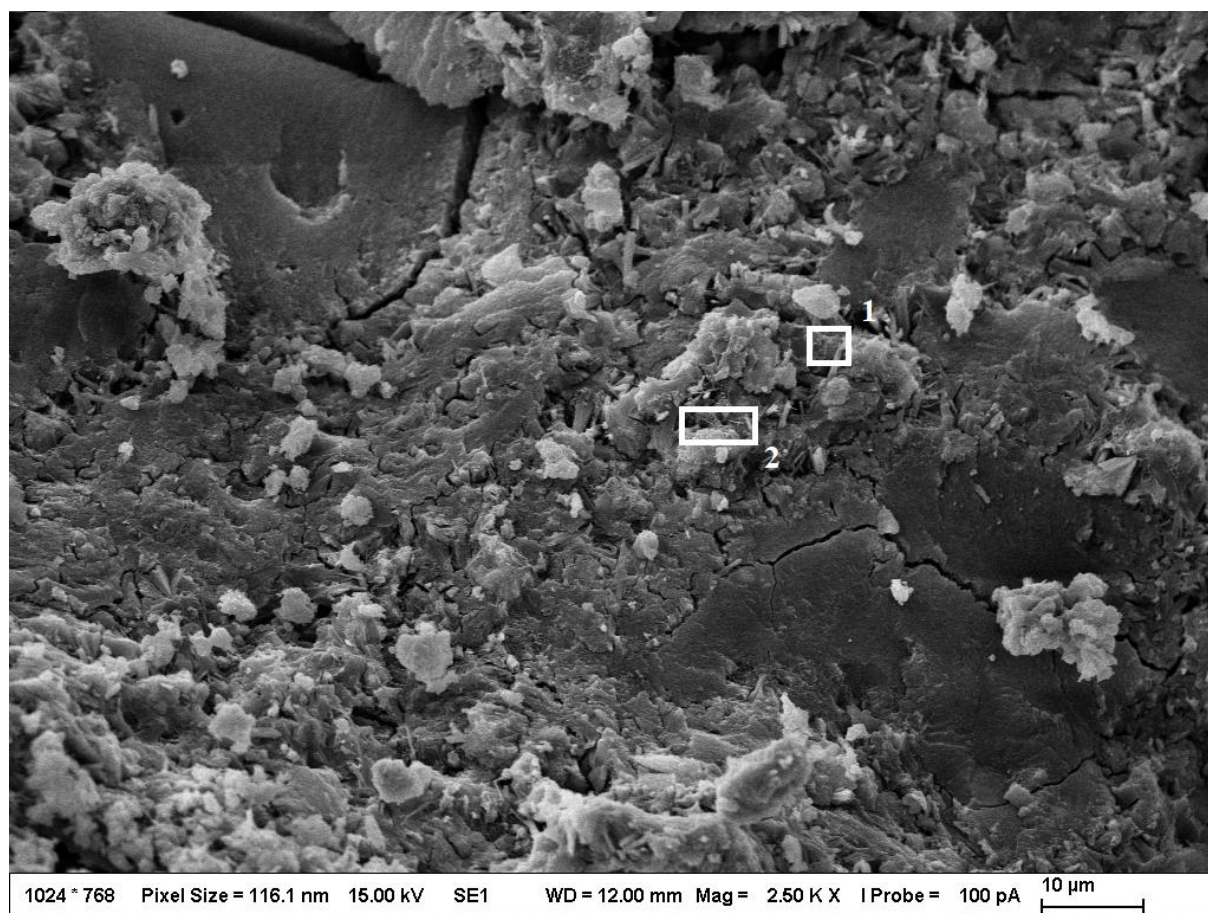
Pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie bylo zjištěno procentuální zastoupení jednotlivých prvků v popílku s obsahem 2 % vodního skla a 5 % uhličitánu sodného. Přístroj však není schopný rozeznat prvky s protonovým číslem nižším než 11. Ty jsou uvedeny pod souhrnným názvem lehké prvky (LE). Výsledky této analýzy jsou shrnuty v *Tab. 14*. Ostatní prvky jako In, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Zn, Hg, Pb, Th, U, V, Cr, Mn, Ni v tabulce nejsou zahrnuty, jejich obsah je minimální a pohybuje se na mezi detekce přístroje.

Tab. 14: Prvkové složení měřené pomocí XRF

Prvek	Zastoupení (%)	
	Vodní sklo	Uhličitan sodný
LE	67,2	67,5
Ca	15,8	15,8
Si	6,6	6,0
Al	3,8	4,4
S	3,2	3,0
Fe	2,3	2,5
Ti	0,4	0,4
Mg	0,3	0,2
Cu	0,2	0,2
K	0,2	0,2

4.6. Rastrovací elektronový mikroskop

Vzorky byly nalámány na malé kousky a byly podrobeny analýze na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Byly pořízeny snímky vzorků s vodním sklem a uhličitanem sodným a byla určena atomová zastoupení v různých oblastech. Snímky byly vybrány tak, aby byla viditelná rozdílná struktura vzorků, a také jako ukázka odlišnosti složení na různých místech směsi. Pod vybranými snímky jsou uvedeny podmínky, při kterých byly pořízeny.

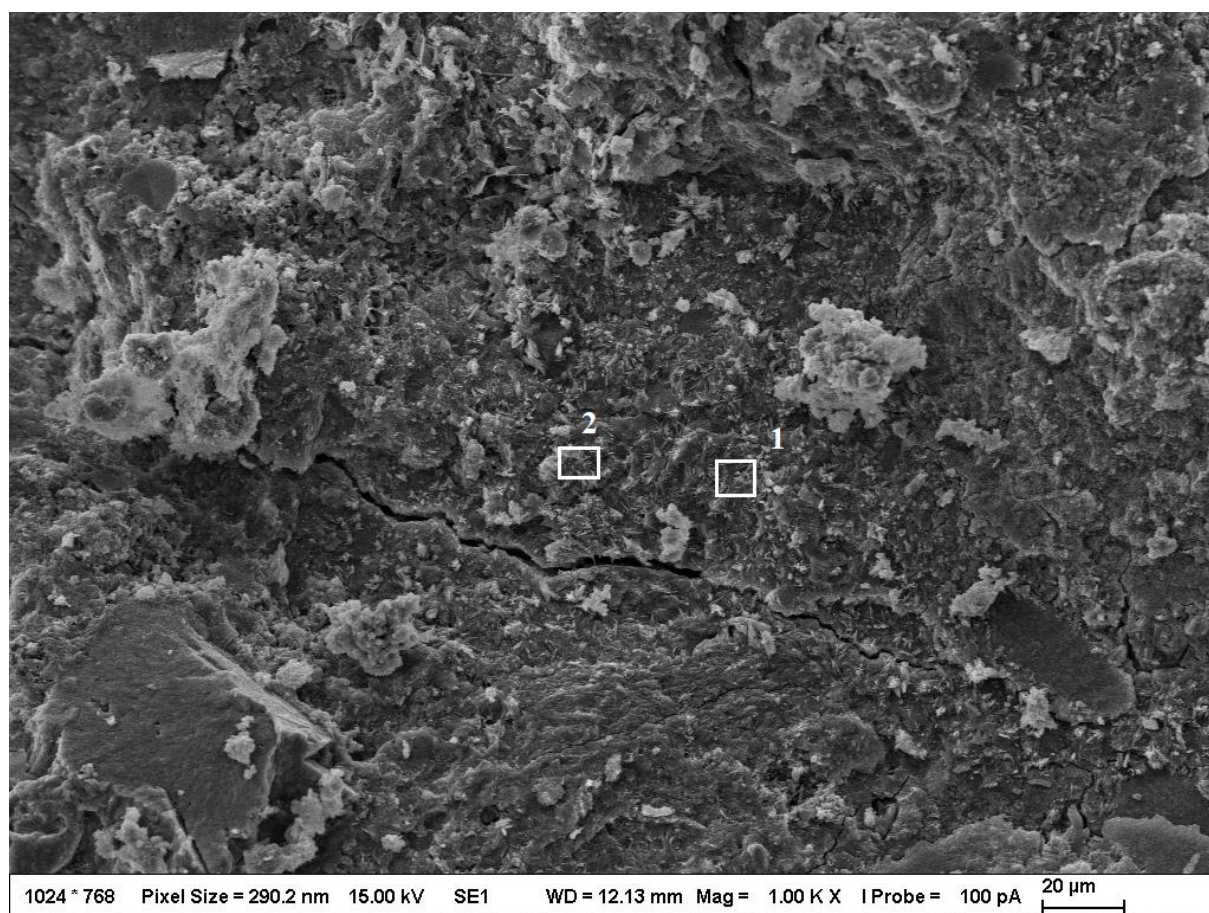


Obr. 12: SEM snímek vzorku aktivovaného vodním sklem

Tab. 15: Analýza vzorku aktivovaného vodním sklem

Prvek	Atomová zastoupení [%]	
	Oblast 1	Oblast 2
C	10,07	11,67
O	65,08	58,45
Na	1,15	1,84
Al	3,51	5,10
Si	4,76	9,34
S	3,47	1,71
Ca	11,21	10,62

Na Obr. 12 je možno pozorovat povrch vzorku aktivovaného vodním sklem. Do zvýrazněné oblasti 2 zasahuje větší podíl světlé částice, která způsobuje odlišné složení oproti oblasti 1. V daných místech je velký rozdíl v obsahu kyslíku, křemíku, hliníku a síry.

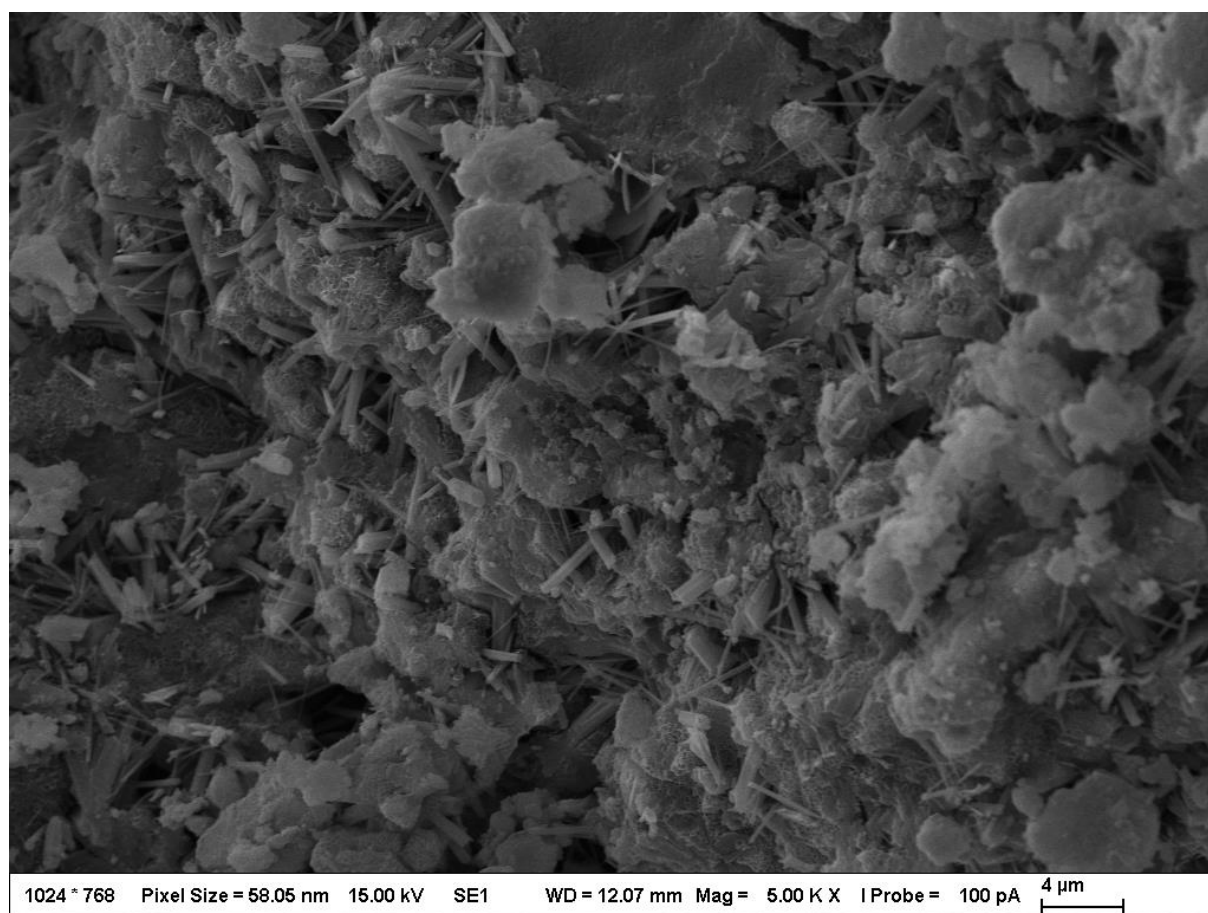


Obr. 13: SEM snímek vzorku aktivovaného uhličitanem sodným

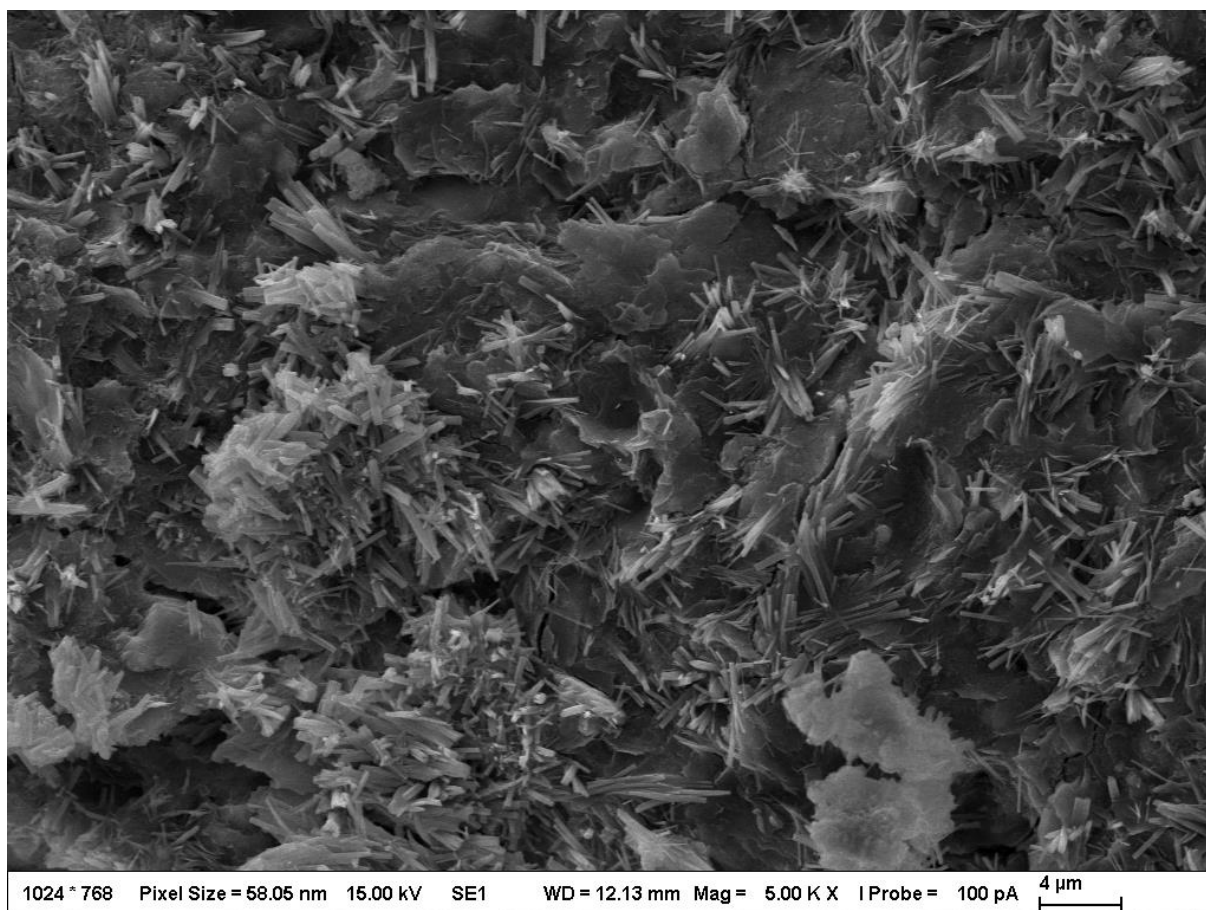
Tab. 16: Analýza vzorku aktivovaného uhličitanem sodným

Prvek	Atomová zastoupení [%]	
	Oblast 1	Oblast 2
C	11,53	10,66
O	62,16	67,48
Na	2,60	0,65
Al	4,67	3,29
Si	9,70	1,10
S	2,05	4,89
Ca	5,81	10,77

Na Obr. 13 je zachycen povrch vzorku aktivovaného uhličitanem sodným. Zde jsou si vyznačená místa podobná jak barvou, tak i strukturou. V obou oblastech se nachází světlé krystalické částice. Jejich složení se výrazně liší hlavně v obsahu křemíku a vápníku, dále je v místech rozdílný obsah sodíku, síry a hliníku.



Obr. 14: SEM snímek vzorku aktivovaného vodním sklem



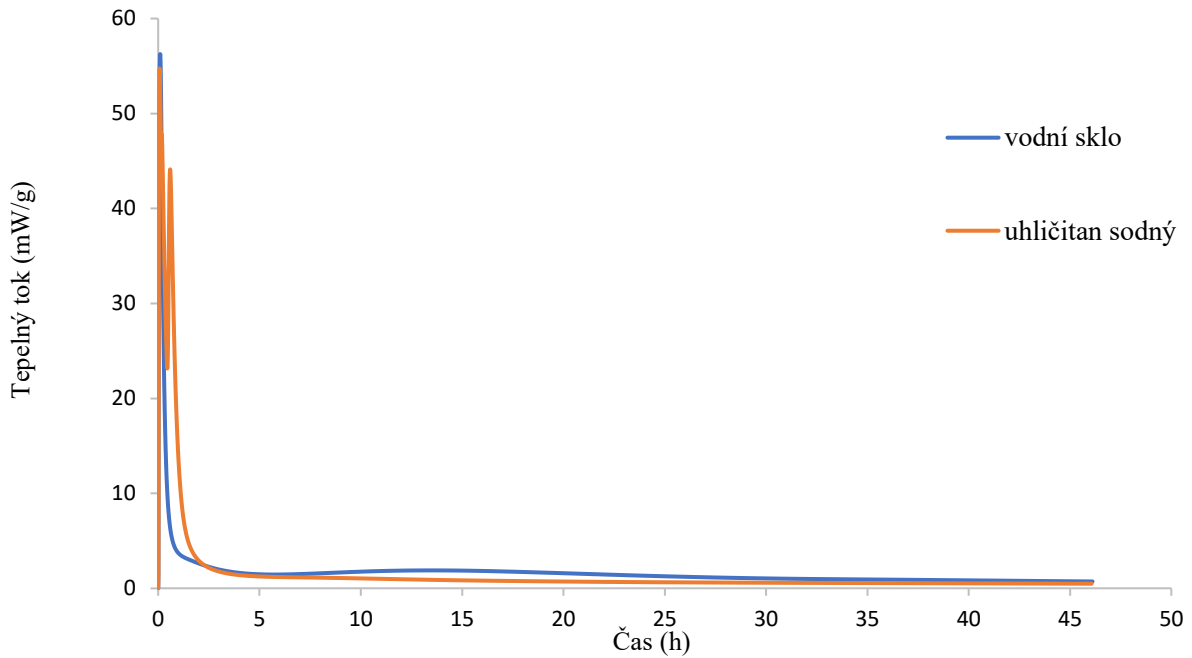
Obr. 15: SEM snímek vzorku aktivovaného uhličitanem sodným

Podle [28] se ettringit vyskytuje ve formě podlouhlých jehličkovitých útvarů, přítomnost portlanditu se projevuje lamelárními, případně vločkovitými částicemi. Na *Obr. 14* (vodní sklo) a *Obr. 15* (uhličitan sodný) lze pozorovat přítomnost podlouhlých jehličkovitých útvarů charakteristických pro krystaly ettringitu. Při aktivaci uhličitanem sodným se zdají být krystaly zřetelnější a v mnohem vyšším počtu. V případě aktivace vodním sklem je možné také pozorovat lamelární útvary, které odpovídají přítomnosti portlanditu. Na snímku vzorku aktivovaného uhličitanem sodným nejsou pozorovatelné žádné lamelární útvary odpovídající portlanditu. Což souhlasí s XRD analýzou, kde taktéž nebyla potvrzena přítomnost portlanditu ve vzorku aktivovaném uhličitanem sodným.

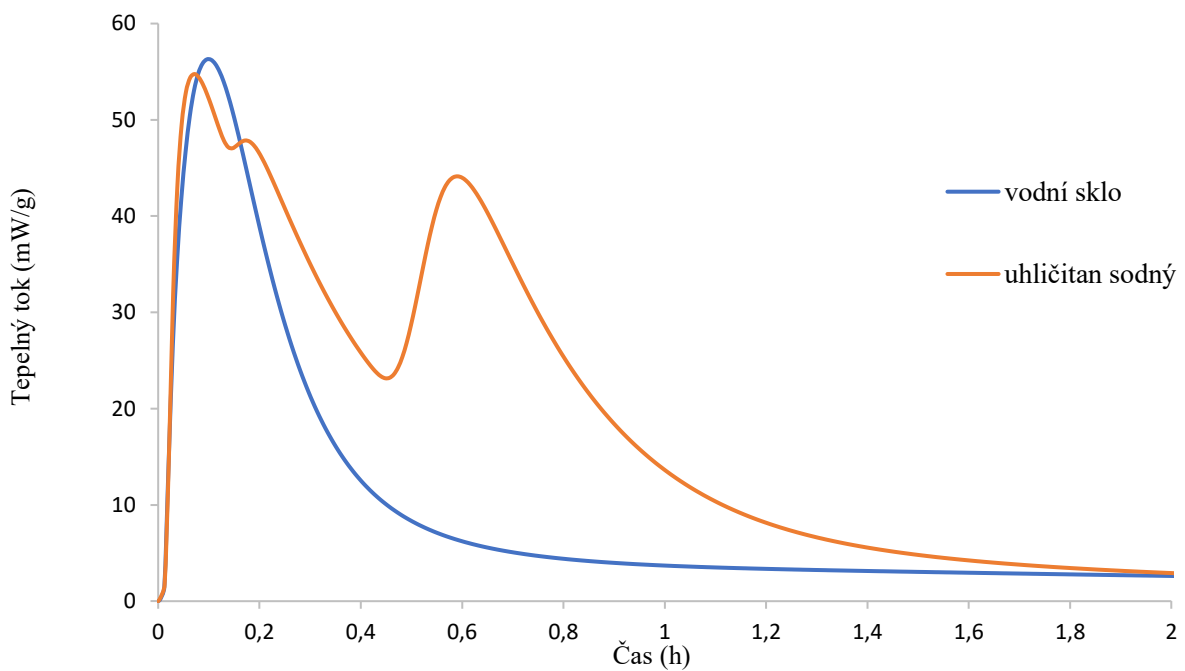
4.7. Izotermická kalorimetrie

Kalorimetrickými měřeními byla zjištěna produkce hydratačního tepla fluidních popílků aktivovaných vodním sklem a uhličitanem sodným. Podle *Obr. 16* a *Obr. 17* při aktivaci vodním sklem nastal první pík v předindukčním období během prvních 10 minut. Druhý pík nastal přibližně kolem 13 hodin od namíchání směsi a vložení do kalorimetru. V prvním případě se pravděpodobně jedná o reakci oxidu vápenatého s vodou, kdy vzniká hydroxid vápenatý a je uvolňováno velké množství tepla. Přídavkem uhličitanu sodného došlo ke třem píkům již během první hodiny. První pík nastal ještě dříve než při použití vodního skla, v tomto bodě bylo uvolněno méně tepla než u vodního skla, avšak během dalších přibližně 10 minut nastal druhý pík a po zhruba 40 minutách došlo k dalšímu píku nárůstu tepelného toku. V prvních

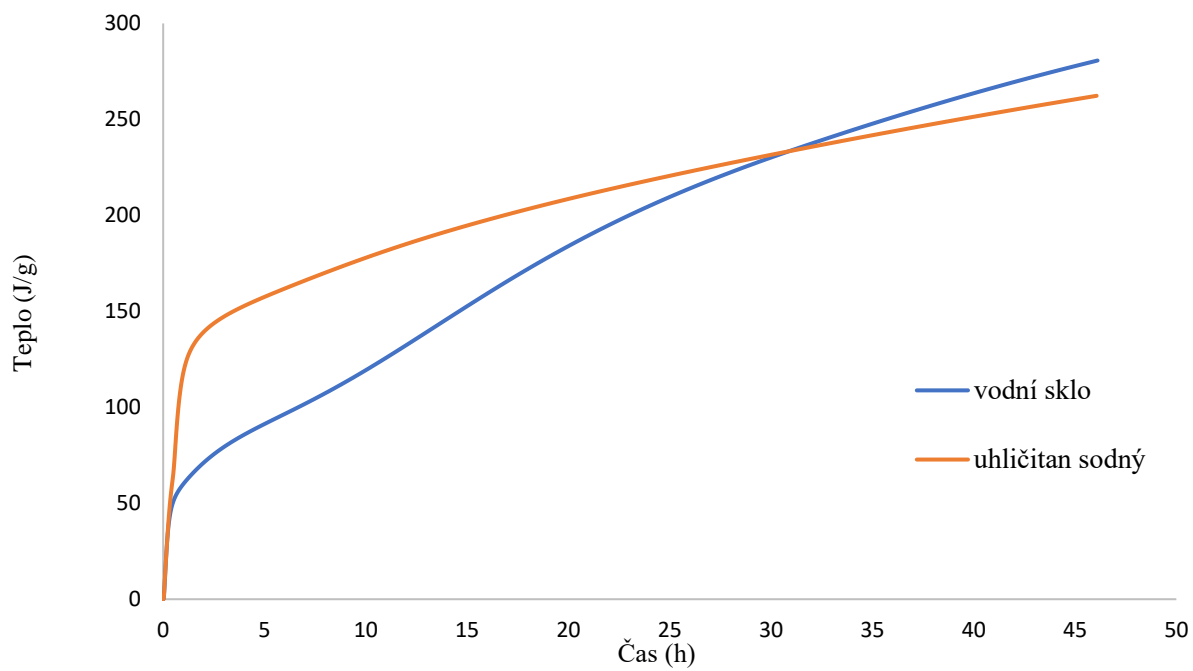
hodinách tak bylo celkové teplo vyloučené při aktivaci uhličitanem sodným zhruba dvojnásobné oproti vodnímu sklu. Po uplynutí přibližně 30 hodin se tento rozdíl srovnal a teplo produkované při použití vodního skla bylo dalším postupem času vyšší. V pozdějších fázích tak pravděpodobně při použití vodního skla dochází k většímu počtu chemických reakcí. [30, 31]



Obrázek 16: Celkový průběh uvolňování hydratačního tepla



Obrázek 17: Průběh uvolňování tepla v čase s přiblížením na píky



Obrázek 18: Celkové teplo produkovávané během hydratace

5. ZÁVĚR

Cílem práce byla optimalizace záměsí pro různé typy alkalických aktivátorů, sledování průběhu hydratace, hydratačních produktů a mechanických vlastností vyvinutého pojiva.

Při stanovení doby tuhnutí směsí bylo zjištěno, že nejdelší čas od smíchání po počátek tuhnutí mají směsi aktivované síranem sodným, na druhou stranu mají nejkratší čas mezi počátkem a koncem tuhnutí. Při použití uhličitanu sodného docházelo k opačnému problému, kdy směs začala tuhnout relativně brzy, ale tuhnutí bylo ukončeno až po několika hodinách. Směsi aktivované vodním sklem měly různorodé počátky i konce tuhnutí, nicméně se záměsemi, které byly umíchány, se manipulovalo dobře a časy měření nebyly ani příliš dlouhé, ani příliš krátké.

Pomocí rozlivů byla zjištěna tekutost vytvořených záměsí. Obecně platilo, že aktivace vodním sklem způsobila vyšší tekutost směsi, zatímco uhličitan sodný tekutost snižoval, což zhoršovalo manipulovatelnost se vzorky.

Měřeními pevností bylo zjištěno, že vzorky aktivované uhličitanem sodným mají vyrovnanější pevnosti jak v ohybu, tak v tlaku. U všech vzorků vycházely podobné hodnoty zatížení, které se příliš neměnily ani s postupem času. Zatímco u vzorků aktivovaných vodním sklem docházelo v průběhu času k různě velkým poklesům a růstům zatížení. V jejich případě byly výsledné pevnosti vyšší než u uhličitanu sodného.

Rentgenovou difrakční analýzou byla zjištěna krystalografická složení vzorků. Oba vzorky obsahovaly velké množství ettringitu a kalcitu. Vzorek aktivovaný vodním sklem obsahoval trochu více ettringitu, ale zase trochu méně kalcitu než vzorek aktivovaný uhličitanem sodným. Oba vzorky taktéž obsahovaly vyšší množství křemene. Portlandit se nacházel pouze ve vzorku s vodním sklem. Obě měření měla zvýšené pozadí, takže se v obou vzorcích nacházela také amorfni fáze.

Rentgenovou fluorescenční analýzou bylo zjištěno prvkové zastoupení ve vzorcích. Zde však ve složení nebyl téměř žádný rozdíl a většinou se zastoupení jednotlivých prvků lišilo pouze o pár desetin procenta.

Na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu byly potvrzeny výsledky XRD – oba vzorky měly na snímcích viditelné podlouhlé jehličkovité útvary odpovídající ettringitu, vločkovité útvary, které reprezentují přítomnost portlanditu, byly pozorovány pouze v případě aktivace vodním sklem. Byla také určena atomová zastoupení na různých místech snímaných vzorků.

Při kalorimetrickém měření bylo zjištěno, že vzorek aktivovaný uhličitanem sodným dosahuje při uvolňování tepla tří píků během první periody hydratace. Během prvních hodin tak byla celková produkce tepla vyšší než v případě aktivace vodním sklem, u které nastal jeden pík v první periodě během několika minut a druhý pík se objevil až po několika hodinách. V pozdějších fázích bylo produkováno teplo při použití vodního skla vyšší než při použití uhličitanu sodného.

Pojiva založená na fluidním popílku aktivovaná vodním sklem dosahují lepších vlastností – snadnější manipulace po vytvoření směsi, po uplynutí 28 dní dosahují vyšších pevností. Jejich budoucí využitelnost bude muset být ještě prozkoumána z hlediska dlouhodobých změn ve struktuře a vlivu na životní prostředí. Taktéž je třeba prozkoumat vlivy jiných aktivátorů a hledat využití takových pojiv například ve stavebnictví.

6. Seznam použitých zdrojů

- [1] Vlastnosti fluidních elektrarenských popílků s ohledem na jejich použitelnost ve výrobě pálených staviv. *Tzbinfo* [online]. Brno: doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D., Ing. Martin Nguyen, 2018 [cit. 2020-11-24]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/cihly-bloky-tvarnice/18458-vlastnosti-fluidnich-elektrearskych-popilku-s-ohledem-na-jejich-pouzitelnost-ve-vyrobe-palenyh-staviv>
- [2] VODOVÁ, Lucie. *MOŽNOSTI VYUŽITÍ FLUIDNÍCH POPÍLKŮ V KERAMICKÉ TECHNOLOGII*. Brno, 2015. Disertace. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce DOC. ING. RADOMÍR SOKOLÁŘ, PH.D.
- [3] What is Fluidized Bed Combustion? Thermodyne boilers [online]. India: Thermodyne boilers, 2021 [cit. 2021-03-24]. Dostupné z: <https://medium.com/@thermodyneboilers/what-is-fluidized-bed-combustion-d13fd8a4d99f>
- [4] Progress in Energy and Combustion Science: A review on the utilization of fly ash. *Elsevier*. 2010, 3(36), 327-363. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- [5] Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/A-typical-exothermic-heat-flow-curve-of-cement-hydration_fig7_315175703 [accessed 22 Feb, 2021]
- [6] Provis J.L. (2014) Introduction and Scope. In: Provis J., van Deventer J. (eds) Alkali Activated Materials. RILEM State-of-the-Art Reports, vol 13. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2_1
- [7] Ohenoja, Katja; Pesonen, Janne; Yliniemi, Juho; Illikainen, Mirja. 2020. "Utilization of Fly Ashes from Fluidized Bed Combustion: A Review" *Sustainability* 12, no. 7: 2988. <https://doi.org/10.3390/su12072988>
- [8] SHI, Caijun., P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. Alkali-activated cements and concretes. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN 04-157-0004-3
- [9] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Water glass". Encyclopedia Britannica, 22 Aug. 2018, <https://www.britannica.com/science/water-glass>. Accessed 12 April 2021.
- [10] Alkali-Activated Cements and Concretes. 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-415-70004-3.
- [11] Bc. Martin Ťažký Aktivace vysokoteplotního popílku přidavkem popílku fluidního pro výrobu betonu. Brno, 2016. 59 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.
- [12] Łaskawiec, K.; Gebarowski, P.; Małolepszy, J. Influence of Fluidized Ashes on Properties of Autoclaved Aerated Concrete. *Mater. J.* 2016, 113, 409-417
- [13] Chen, X.; Yan, Y.; Liu, Y.; Hu, Z. Utilization of circulating fluidized bed fly ash for the preparation of foam concrete. *Constr. Build. Mater.* 2014, 54, 137-146
- [14] Wu, T.; Chi, M.; Huang, R. Characteristics of CFBC fly ash and properties of cement-based composites with CFBC fly ash and coal-fired fly ash. *Constr. Build. Mater.* 2014, 66, 172-180
- [15] Chi, M. Synthesis and characterization of mortars with circulating fluidized bed combustion fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Constr. Build. Mater.* 2016, 123, 565-573
- [16] Ohenoja, K.; Wigren, V.; Österbacka, J.; Illikainen, M. Applicability of Fly Ash from Fluidized Bed Combustion of Peat, Wood, or Wastes to Concrete. *Waste Biomass Valorization* 2018, 1-10
- [17] Chislitskaya, H.: Acoustic properties of slag alkaline foamed concretes. In: Krivenko, P.V. (ed.) Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine. Vol. 2, pp. 971-979. VIPOL Stock Company (1994)
- [18] Tulaganov, A.A.: Structure formation and properties of the high-strength alkaline lightweight concretes. In: Krivenko, P.V. (ed.) Proceedings of the Second International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, pp. 168-184. ORANTA (1999)
- [19] Glasser, F.P.: Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *J. Hazard. Mater.* 52 (2-3), 151-170 (1997)
- [20] Xu, H.; Li, Q.; Shen, L.; Zhang, M.; Zhai, J. Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis. *Waste Manag.* 2010, 30, 57-62

- [21] Yliniemi, J.; Tiainen, M.; Illikainen, M. Microstructure and Physical Properties of Lightweight Aggregates Produced by Alkali Activation-High Shear Granulation of FBC Recovered Fuel-Biofuel Fly Ash. *Waste Biomass Valorization* 2016, 7, 1235–1244
- [22] Chindaprasirt, P.; Jenjirapanya, S.; Rattanasak, U. Characterizations of FBC/PCC fly ash geopolymeric composites. *Constr. Build. Mater.* 2014, 66, 72–78
- [23] Chindaprasirt, P.; Rattanasak, U. Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer. *Waste Manag.* 2010, 30, 667–672
- [24] KEJÍK, Pavel. Rozpustnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. František Šoukal, Ph.D.
- [25] ŽŮROVÁ, M. Příprava MDF kompozitů se zvýšenou odolností proti vlhkosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 76 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D..
- [26] ČÁBA, Vladislav. Fixace olova v alkalicky aktivovaných materiálech na bázi různých typů popílků [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/123807>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Koplík.
- [27] KOTRLA, J. Aplikace popílků z fluidního spalování uhlí v žárovzdorných materiálech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 76 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
- [28] YU, Zhenyun, Yading ZHAO, Hengjing BA a Minghao LIU. Synergistic effects of ettringite-based expansive agent and polypropylene fiber on early-age anti-shrinkage and anti-cracking properties of mortars. *Journal of Building Engineering*. 2021, 1(39), 9-10. ISSN 2352-7102. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102275>
- [29] Thermo Fisher [online]. Waltham: Thermo Fisher, 2021 [cit. 2021-7-21]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html>
- [30] Blast furnace slag-Mg(OH)₂ cements activated by sodium carbonate. *Royal society of chemistry*. 2018, (8). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1039/C8RA03717E>
- [31] Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. *Cement and Concrete Research*. 2015, 2016(81), 24-37. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.012>.

7. Seznam zkratek

VS – vodní sklo

LE – lehké prvky

XRD – rentgenová difrakční analýza

XRF – rentgenová fluorescenční analýza

SEM – rastrovací elektronový mikroskop