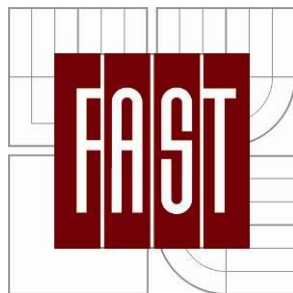


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

GEOPOLYMERY NA BÁZI ELEKTRÁRENSKÝCH
POPÍLKŮ A CIHELNÉHO STŘEPU
GEOPOLYMERS BASED ON FLY ASHES AND BRICK BODY

DOKTORSKÁ DISERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. Bohuslav Řezník

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
BRNO 2014

prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Abstrakt

V souladu se současnými trendy využívání vedlejších produktů různých výroby jako zdroje surovin pojednává disertační práce o alkalické aktivaci vedlejších produktů – popílků a cihelného střepu, která vede ke vzniku geopolymerních látek. Byl studován průběh geopolymerizační reakce popílku z vysokoteplotního spalování hnědého uhlí z elektrárny Chvaletice, popílku ze spalování černého uhlí z elektrárny Dětmárovice, popílku ze spalování biomasy a fluidního popílku z elektrárny Hodonín. Experimenty byly zaměřeny na faktory ovlivňující tvorbu geopolymery, tj. na složení alkalického aktivátoru, poměr aluminosilikátu k aktivátoru a na vliv teploty při vytváření pevné struktury. U připravených produktů byla studována mikrostruktura a fázové složení, odolnost vůči agresivnímu prostředí, mechanické vlastnosti, u vybraných typů popílkových geopolymery pak navíc lomově-mechanické vlastnosti. Cílem práce bylo optimalizovat proces geopolymerace tak, aby výsledný geopolymer byl výhodný jak ekonomicky, tak i ekologicky. Jako nejvhodnější pro přípravu geopolymery se jeví popílek z elektrárny Chvaletice, kde u výsledného produktu bylo dosaženo nejlepších užitečných vlastností. Popílek z černého uhlí, fluidní popílek a popílek ze spalování biomasy nevedly při geopolymerizaci k uspokojivým výsledkům. V další části je práce zaměřena na možnost alkalické aktivace odpadů z cihlářské výroby, zejména z broušení kalibrovaných tepelně izolačních cihel. Cihelný střep, který obsahuje odvozněné aluminosilikáty, vesměs v amorfní formě, jsou vhodným zdrojem surovin pro alkalickou aktivaci. Výsledky výzkumu ukázaly, že alkalická aktivace cihelného střepu poskytuje produkty o vysokých pevnostech. Směsná pojiva popílku s cihelným střepem nevykázala synergický efekt, vlastnosti produktů alkalické aktivace byly vesměs horší, než u čistých složek.

Klíčová slova

Geopolymer, alkalická aktivace, aktivátor, popílek, metakaolin, cihelný střep, pevnost v tlaku, pevnost v tahu za ohybu, mikrostruktura, trvanlivost, agresivní prostředí.

Abstract

In line with the current focus on utilizing side products of various production processes, this dissertation thesis analyzes the process of alkali activation of particular side products: fly ash and brick fragments. This activation produces geopolymeric materials widely used in civil engineering. The thesis aims to optimize the geopolymerization process so that the resulting geopolymer is both ecologically and economically viable. To that end, the thesis studies the course of geopolymeric reaction between the alkali activator and fly ash from: (i) the Chvaletice power plant, (ii) the Dětmárovice power plant, and (iii) biomass combustion, as well as (iv) fluid fly ash from the Hodonín power plant. All experiments of geopolymeric reaction have focused on the factors influencing the synthesis of geopolymers—that is: composition of the alkali activator, the ratio of aluminosilicate to the activator, and the impact of temperature on structure of the synthesized geopolymer. Further, the thesis analyzed the synthesized polymer's microstructure, phase composition, resistance against corrosive conditions, and compressive strength, as well as mechanical-fracture properties of

selected fly-ash geopolymers. The thesis finds that the most suitable for geopolymeric synthesis appears to be the fly ash from the Chvaletice power plant in which case the obtained geopolymers showed best properties in the studied areas. The fly ash from the Dětmarovice power plant, biomass fly ash, and fluid fly ash have failed to reach acceptable properties. Separately, the thesis studies the geopolymerization of brick body that could be suitable input for alkali activation. The geopolymers synthesized from brick fragments resulted in materials of superior mechanical strength. A mixed use of fly ash and brick fragments failed to show a synergetic effect. Properties of the resulting geopolymers have been inferior to the properties of geopolymers produced using just fly ash or just brick body.

Key words

Geopolymer, alkali activation, activator, fly ash, metakaoline, brick body, compressive strength, tensile strength, microstructure, durability, aggressive environment.

Bibliografická citace

ŘEZNÍK, B. *Geopolymery na bázi elektrárenských popílků a cihelného střepu: disertační práce*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Brno, 2014. 169 s. 14 s příl. Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně po studiu odborné literatury, jejíž seznam je uveden na konci této práce. Výsledky a závěry uvedené v práci jsou stanoveny na základě samostatného výzkumu a praktických experimentů.

V Brně dne:

Ing. Bohuslav Řezník

Poděkování:

Za odborné vedení, podporu a trpělivost při řešení disertační práce bych velmi rád poděkoval školitelce prof. RNDr. Pavle Rovnaníkové, CSc. Dále bych rád poděkoval kolektivu Ústavu chemie, a také dalším pracovníkům Fakulty stavební, zejména prof. Ing. Zbyňkovi Keršnerovi, CSc., za cenné rady při zpracování této práce.

Obsah

1 ÚVOD.....	10
2 ZÁKLADY TECHNOLOGIE ALKALICKÉ AKTIVACE ...	12
ALUMINOSILIKÁTŮ	12
2.1 Geopolymery – alkalicky aktivované aluminosilikáty.....	12
2.2 Geopolymerace	13
2.3 Suroviny vhodné pro alkalickou aktivaci (přípravu geopolymerů)	17
2.3.1 Metakaolin	18
2.3.2 Vedlejší energetické produkty	19
2.3.3 Vysokoteplotní popílek ze spalování uhlí	21
2.3.4 Fluidní popílek ze spalování uhlí	22
2.3.5 Popílek ze spalování biomasy	22
2.4 Cihelný střep	23
2.5 Alkalické roztoky - aktivátory	24
2.5.1 Vodní sklo	25
2.5.2 Alkalické hydroxidy.....	26
2.6 Faktory ovlivňující proces geopolymerace a vlastnosti geopolymerů.....	26
2.6.1 Vliv alkalického aktivátoru na vlastnosti geopolymerů.....	26
2.6.2 Vliv vody na vlastnosti geopolymerů	27
2.6.3 Vliv teploty na průběh geopolymerace a vlastnosti geopolymerů.....	28
2.6.4 Geopolymerace jako hydrotermální syntéza minerálů.....	28
2.7 Mikrostruktura geopolymerů a techniky pro její studium.....	29
2.7.1 XRD (rentgenová difrakční analýza)	29
2.7.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	30
2.7.3 FTIR infračervená spektroskopie.....	30
2.7.4 Kalorimetrie	31
2.7.5 NMR (Nukleární Magnetická Rezonance)	32
2.7.6 Mikrostruktura geopolymerů	32
2.7.7 Analýza výsledků pevností geopolymerních materiálů	35
2.8 Geopolymery na bázi odpadních surovin a jejich vlastnosti.....	36
2.8.1 Využití popílku v geopolymerech.....	36
Vápník	38
Železo	38
2.9 Čerstvý geopolymer a výrobní proces.....	40
2.10 Závěr	41
3 CÍL PRÁCE	43

4	POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ.....	44
4.1	Stanovení velikosti částic	44
4.1.1	Měrný povrch cementů a příměsí, ČSN EN 196-6	44
4.1.2	Stanovení pucolánové aktivity	44
4.1.3	Rentgenová difrakční analýza	44
4.1.4	Rastrovací elektronová mikroskopie.....	44
4.1.5	Měření konzistence malt na střešacím stolku	45
4.1.6	Objemová hmotnost	45
4.1.7	Pevnost v tlaku	45
4.1.8	Lomové charakteristiky.....	45
4.1.9	Vysokotlaká rtuťová porozimetrie	45
4.1.10	Chemická odolnost.....	45
5	METODIKA PRÁCE.....	46
5.1	I. Etapa	46
5.2	II. Etapa	46
5.3	III. Etapa.....	47
5.4	IV. Etapa	47
5.5	V. Etapa.....	47
5.5.1	Schéma I. Etapy disertační práce	48
5.5.2	Schéma II. Etapy disertační práce.....	49
5.5.3	Schéma III. etapy disertační práce	50
5.5.4	Schéma IV. etapy disertační práce	51
5.5.5	Schéma V. etapy disertační práce	52
I.	ETAPA	53
6	CHARAKTERISTIKA VSTUPNÍCH SUROVIN.....	53
6.1	Metakaolin MEFISTO K05	53
6.2	Hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice	55
6.3	Černouhelný popílek z elektrárny Dětmarovice	57
6.4	Popílek ze spalování biomasy	59
6.5	Cihelný střep	61
6.6	Cihelný prach z broušení cihel.....	62
6.7	Antuka.....	64
6.8	Fluidní popílek Hodonín	66
6.9	Alkalický aktivátor.....	67
6.10	Shrnutí charakterizace surovin.....	67

ETAPA II.....	70
7 ZÁKLADNÍ AKTIVACE VYBRANÝCH SUROVIN	70
A NÁVRH RECEPTUR PRO PŘÍPRAVU GEOPOLYMERU ..	70
7.1 Výroba zkušebních těles	70
7.2 Alkalická aktivace metakaolinu Mefisto K05 – referenční směs pro přípravu geopolymeru.....	71
7.3 Alkalická aktivace popílků.....	75
ETAPA III	78
8 PODROBNÉ STUDIUM POPÍLKOVÝCH GEO–	78
POLYMERŮ	78
8.1 Stanovení základních parametrů směsi pro výrobu geopolymerů	78
8.1.1 Vliv hodnoty silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru na vlastnosti geopolymeru.....	78
8.1.2 Úprava popílku Chvaletice.....	81
8.1.3 Vliv množství aktivátoru na mechanické vlastnosti geopolymerů	84
8.2 Vlastnosti vybraných popílkových geopolymerů	86
8.2.1 Vliv hodnoty silikátového modulu, dávky roztoku aktivátoru a způsobu uložení	87
8.2.2 Vliv teploty ošetřování na mechanické vlastnosti geopolymerů připravených aktivací popílku Chvaletice	101
8.2.3 Vliv kameniva na vlastnosti popílkových geopolymerů.....	103
8.2.4 Studium mikrostruktury popílkových geopolymerů	106
8.2.5 Stanovení hodnot lomově-mechanických vlastností popílkových geopolymerů CH	111
8.2.6 Vliv působení vysokých teplot na geopolymerní malty.....	114
8.2.7 Vliv působení agresivního prostředí na popílkové geopolymery	117
8.2.8 Studium mikrostruktury popílkových geopolymerů vystavených působení agresivního prostředí	122
8.2.9 Zhodnocení výsledků experimentu – vliv působení agresivních prostředí na popílkový geopolymer.....	125
ETAPA IV	126
9 ALKALICKÁ AKTIVACE CIHELNÝCH STŘEPŮ	126
9.1 Alkalická aktivace mletých cihelných střepů TONDACH	127
9.2 Alkalická aktivace cihelného prachu z broušení cihel HELUZ.....	130
9.3 Alkalická aktivace mleté antuky CS1	133

ETAPA V	136
10 GEOPOLYMERY SE SMĚSNÝMI POJIVY	136
10.1 Příprava geopolymery ze směsi popílku Chvaletice a metakaolinu Mefisto K05 ...	136
10.2 Příprava geopolymery aktivací směsi popílku Chvaletice a mletých cihelných střepů TONDACH	139
10.3 Příprava geopolymery aktivací směsi popílku Chvaletice a prachu z broušení cihel HELUZ.....	146
11 DISKUSE VÝSLEDKŮ	148
12 ZÁVĚR	152
13 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	154
14 SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY.....	155
15 SEZNAM TABULEK.....	163
16 SEZNAM OBRÁZKŮ	165
17 PŘÍLOHY	170

1 ÚVOD

Trendem současné doby je neustále se zvyšující životní úroveň, která s sebou přináší i problémy související zejména se zvýšenou spotřebou primárních zdrojů a s tím související produkcí velkého množství odpadů. Nezbytnou součástí dnešní doby je také výzkum a vývoj nových materiálů, pro jejichž výrobu je možné použít vedlejších produktů (odpadů). Tím se stávají surovinou a v mnoha případech s sebou přináší nejen ekologické, ale i ekonomické výhody. Ekologickým přínosem je spotřeba vedlejšího produktu a zároveň úspora primárních zdrojů, které je nutné zachovat pro budoucí generace. Ekonomickým přínosem pak nižší cena výrobku oproti primární surovině. Významnou skupinou odpadů, jež jsou produkovány ve velkém množství nejen u nás, ale i ve světě, jsou odpady vznikající při výrobě elektrické energie. Jedná se zejména o popílky vznikající spalováním tuhých paliv v tepelných elektrárnách. Otázkou využití těchto popílků se naše společnost zabývá již řadu let a popílky již našly mnoho výhodných uplatnění. Nejvíce je popílek využíván jako příměs do betonu, pórobetonu, v keramice, pro stabilizaci zemin v krajině, při výrobě cementu aj. I přes mnoho výhodných aplikací popílku, je jeho část stále nevyužívána a ukládána na skládky, kde čeká na své případné využití. Skládkování je nejméně vhodná varianta, jak s popílkem nakládat. Je proto nutné nacházet stále nové možnosti jeho recyklace. Jednou z velmi zajímavých možností recyklace je výroba alkalicky aktivovaných materiálů, při jejichž výrobě lze tyto popílky uplatnit.

Alkalicky aktivované materiály, někdy nazývané geopolymery, jsou známé již mnoho let. Vznikají alkalickou aktivací aluminosilikátových látek v silně zásaditém prostředí a díky svým mechanickým vlastnostem jsou to materiály s velkým potenciálem a širokým rozsahem použití. Vznikají tzv. geopolymeračí, která probíhá během chemické reakce aluminosilikátů v silně zásaditém prostředí. Při tomto procesu se vytváří pevná struktura, avšak reakce vedoucí ke vzniku této struktury je odlišná od procesů tuhnutí a tvrdnutí cementových pojiv.

V případě nalezení optimálních podmínek alkalické aktivace vzhledem k použité vstupní surovině, je možné vyrobit pojivo, kde popílek není pouze částečnou náhradou základní suroviny, jako je tomu např. u směsných cementů, ale je základní surovinou tvořící toto pojivo.

Vezmeme-li v úvahu další negativní vliv výroby cementu na životní prostředí, tj. množství vzniklého CO_2 při jeho výrobě, alkalická aktivace je velmi zajímavou možností recyklace popílku, která má nezanedbatelný pozitivní vliv na životní prostředí. Podle zahraničního i domácího výzkumu, který se touto problematikou zabývá, se ukazuje, že z popílku lze vyrobit pojivo srovnatelných a mnohdy lepších vlastností než má běžný portlandský cement. Jedná se zejména o dobré mechanické vlastnosti, trvanlivost, odolnost proti vysokým teplotám, agresivním vlivům aj.

Je zřejmé, že hovořit o úplné náhradě cementového pojiva pojivem vyrobeným alkalickou aktivací popílku je hodně nadsazené. Alkalická aktivace a výroba geopolymérů z popílku je však jednou z možností, která umožňuje využití popílku právě díky jeho specifickým vlastnostem a vzhledem k současnému množství spotřebovaného popílku, je to velmi zajímavá a diskutovaná možnost pro jeho využití ve velkých objemech.

Podobně jako popílky lze využívat pro alkalickou aktivaci také další odpady na bázi aluminosilikátů. Jedná se např. o pálené jíly (keramiku), které svojí podstatou mohou poskytnout zdroj aluminosilikátů, které budou se silně zásaditými látkami vytvářet pevnou hmotu a budou pojivem kompozitních materiálů.

2 ZÁKLADY TECHNOLOGIE ALKALICKÉ AKTIVACE ALUMINOSILIKÁTŮ

První zmínka o alkalické aktivaci v pojivových systémech je datována do roku 1930. V tomto roce Khul zkoumal tuhnutí směsi mleté granulované strusky s roztokem hydroxidu draselného a později také uhličitanu draselného [1]. V dalších letech navázal na tuto práci Chassevent [2] a také Purdon 1940 [3], který ve své práci zkoumal vysokopecní granulovanou strusku aktivovanou hydroxidem sodným a svou studií výrazně přispěl k vývoji alkalicky aktivovaných pojiv. V 50. letech minulého století se problematice alkalické aktivace věnoval podrobně prof. Glukovsky, který poprvé popsal možnost využití pojiv na bázi aluminosilikátů s nízkým obsahem vápníku (jílů) a roztoků sloučenin alkalických kovů. Tyto materiály pojmenoval „gruntocementy“ [4,5] a byly dokonce prakticky využívány ve stavebnictví v zemích bývalého Sovětského svazu. Od té doby bylo provedeno mnoho rozsáhlých vědeckých studií, jež stanovily trendy pro přípravu a průmyslovou aplikaci alkalicky aktivovaných pojiv a kompozitů z nich připravených, zejména pak vysoceužitných anebo environmentálně udržitelných alternativních pojiv k portlandskému cementu [6,7].

Během posledních přibližně patnácti let došlo k velkému rozvoji studia těchto materiálů na vědeckých pracovištích po celém světě. Mezi nejvýznamnější osobnosti zabývající se výzkumem geopolymérů patří prof. van Deventer z Austrálie, který se věnuje především studiu geopolymérů na bázi elektrárenských popílků pro přípravu kompozitů jako ekologičtější náhrady betonů z portlandského cementu [8-11]. Ve Španělsku se řadu let intenzivně věnují alkalické aktivaci aluminosilikátů Palomo a Puertas, jejich práce je zaměřena zejména na mikrostrukturu, ale také na trvanlivost a degradační procesy těchto pojiv [12-16].

Také v ČR se tomuto tématu věnovala a věnuje značná pozornost, kdy průkopníkem v této oblasti byl prof. Brandštetr, který se zabýval vývojem a využitím alkalicky aktivovaných struskových pojiv (AAS pojiv). Od konce 90. let se na téma geopolymérů zaměřuje také doc. Škvára z VŠCHT v Praze [17-21] a vysokoteplotnímu chování těchto pojiv se věnuje rovněž doc. Rovnaník [110].

2.1 Geopolymery – alkalicky aktivované aluminosilikáty

Pojem „geopolymer“ zavedl prof. Davidovits v 70. letech minulého století, který nazval a popsal alkalicky aktivované aluminosilikátové materiály, složení typu „polysialate“ a jeho varianty [7,22,36], které jsou někdy užívány v obecném popisu geopolymerních pojiv.

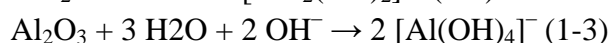
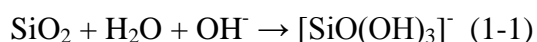
Geopolymery patří do skupiny minerálních pojiv blízce příbuzným přírodním zeolitům. Jejich struktury jsou složeny z polymerních Si-O-Al sítí podobné těm objevujícím se právě v zeolitech. Hlavním rozdílem je, že geopolymerní struktury jsou rentgenoamorfni a přesná podstata jejich amorfního charakteru není dodnes zcela objasněna.

Geopolymery vytvářejí nepřehlédnutelnou pozornost v mnoha oblastech díky jejich charakteristickým vlastnostem. Ať již se jedná o vysokoteplotní materiály díky jejich výjimečné teplotní stabilitě a schopnosti plnit jak funkci pojiva v kompozitech např. s uhlíkovými vlákny [23], tak je možné je použít i jako plnivo v systémech na bázi epoxidů [24]. Dlouhodobá chemická odolnost geopolymérů vytváří další velmi zajímavou možnost

jejich použití, a to v oblasti imobilizace toxických a radioaktivních odpadů, které se věnovalo několik zahraničních studií [25-27]. Geopolymerní materiály jsou atraktivní také díky svým vynikajícím mechanickým vlastnostem, trvanlivosti a odolnosti proti působení agresivního prostředí [28,29]. Schmucker a MacKenzie v roce 2005 prokázali, že geopolymerní matrix je prakticky nezměněn při zahřívání až na teplotu 1200 °C. Bakhraev ve stejném roce publikoval ve své práci výsledky odolnosti geopolymery proti působení kyselin a uvádí, že geopolymery mají obecně větší odolnost ve srovnání s portlandským cementem díky nízkému obsahu vápníku v jejich struktuře.

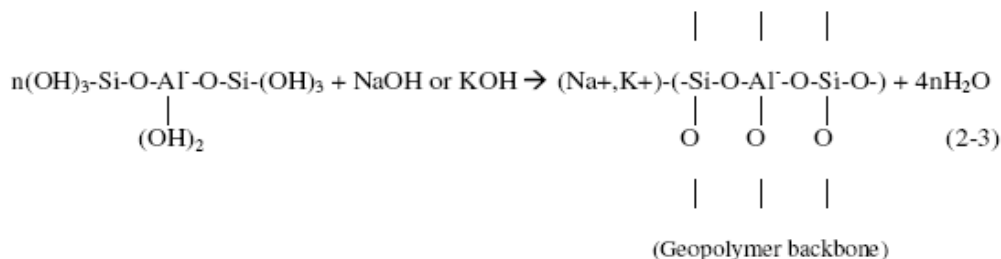
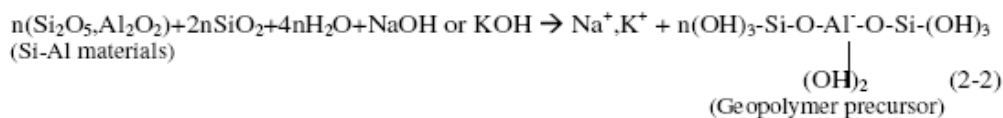
2.2 Geopolymerace

Geopolymerace je v podstatě jiný název pro alkalickou aktivaci materiálů s pucolánovými vlastnostmi. Geopolymerace je reakce aluminosilikátového materiálu v kontaktu s alkalickým roztokem s vysokou koncentrací OH^- iontů ($\text{pH} > 12$). Počáteční tvorba geopolymery spojena s rozpouštěním aluminosilikátu v silně zásaditém prostředí je v podstatě alkalickou hydrolyzou kyslíkových můstků mezi jednotlivými polyedry Si a Al, přičemž dochází k uvolňování $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ iontů. Rozpouštění a hydrolyzu aluminosilikátových minerálů v alkalickém prostředí je možné velmi zjednodušeně popsat následujícími rovnicemi [30]:



Jelikož je rozpuštění amorfních aluminosilikátů poměrně velmi rychlé, dochází k rychlému vytvoření přesyceného aluminosilikátového roztoku obsahujícího monomerní složky $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, které mezi sebou kondenzují a v roztoku vytvářejí aluminosilikátový gel formovaný kopolymerací jednotlivých monomerních křemičitých a hlinitých částic a dochází k tvorbě nových aluminosilikátových intermediátů, jejichž struktura je závislá na celkovém poměru atomů Si:Al. Hlavním problémem při experimentech prováděných k pochopení průběhu geopolymerace je, že gelová fáze nemůže být zmrazena a poté analyzována, aby bylo možné přesně pozorovat její složení, vývoj a texturu [11].

Rychlost a doba potřebná na rozpouštění aluminosilikátů a vytvoření souvislého gelu, který má za následek vznik pevné aluminosilikátové struktury geopolymery, je závislá na pH okolního roztoku, podmínkách syntézy i na samotné struktuře výchozího aluminosilikátového materiálu, kdy obecně amorfní látky jsou mnohem reaktivnější než látky krystalické [31]. Schématicky lze tvorbu gelové fáze během geopolymerace a z ní následný vznik geopolymerní struktury znázornit a popisovat podle rovnic (2-2) a (2-3) [9,11].



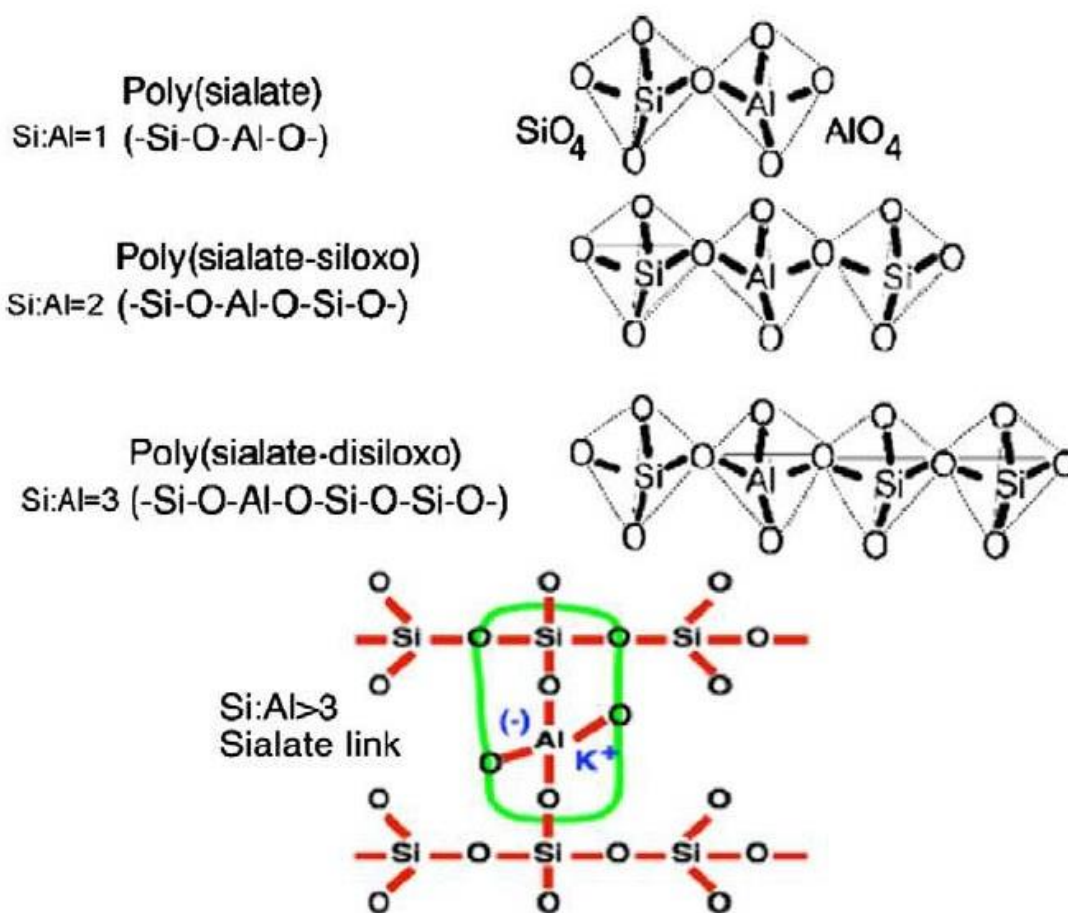
Podle prof. Davidovitse vznikají geopolymerní pojiva podobnou cestou jako většina zeolitů a ačkoliv je mechanismus geopolymerace velmi složitý, lze obecně říci, že se skládá z následujících tří hlavních kroků [6,8,11]:

- Rozpuštění - přechod Si a Al atomů obsažených ve vstupní surovině do roztoku při reakci a tvorbě komplexu s hydroxidovými ionty.
- Přesun, orientace a kondenzace mobilních prekursorů v monomery s částečnou vnitřní restrukturalizací alkalických polysilikátů.
- Spojování nebo polykondenzace/polymerizace monomerů tvorba polymerní struktury, kdy celý systém tuhne a tvoří se anorganická polymerní struktura.

Jelikož tyto tři kroky probíhají téměř současně, je těžké je izolovat a zkoumat je samostatně, proto mechanismus zesítnění a tuhnutí geopolymery stejně tak jako reakční kinetika není dodnes zcela objasněna.

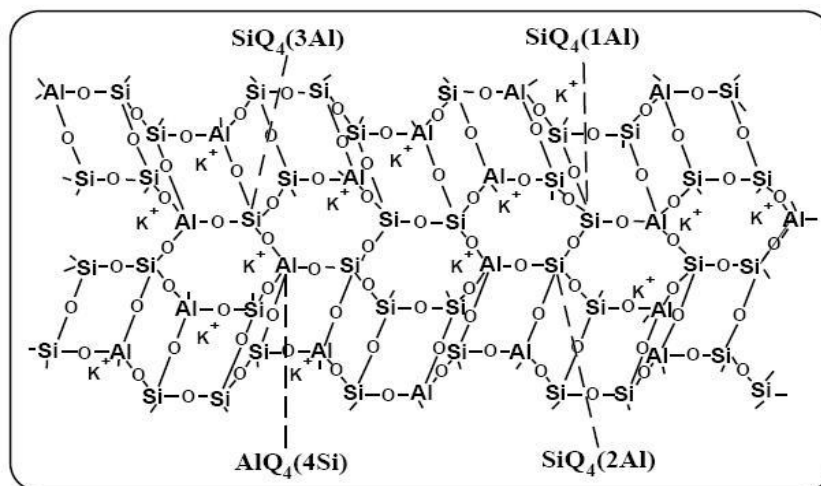
Rovnice 2-3 ukazuje, že během vytváření gelu se uvolňuje voda, která byla spotřebována během rozpouštění, poté přechází do pórů uvnitř gelu při vysychání a zanechává nespojitě nanopóry v pojivu, které jsou výhodné pro vlastnosti geopolymery. Voda se tedy v podstatě nezúčastňuje chemické reakce a má tedy funkci reakčního média.

Jak je uvedeno, rozpuštěné a hydrolyzované složky kondenzují a vytváří amorfni až semikrystalickou trojrozměrnou základní strukturu tvořící geopolymer (obr. 1), podle prof. Davidovitse byla označena a pojmenována jako: struktura typu poly(sialát) (-Si-O-Al-O-), typu poly(sialát-siloxonát) (-Si-O-Al-O-Si-O-), typu poly(sialát-disiloxonát) (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) a struktura typu poly(silicát-multisiloxonát), přičemž krystalické polysialáty vznikají při hydrotermálních podmínkách. Sialát je zkratka pro silicon-oxoaluminate. Řetězec sialátu totiž sestává z SiO₄ a AlO₄ tetraedrů střídavě spojených kyslíky v jejich vrcholech. Kladné ionty (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺ a H₃O⁺) ve struktuře geopolymery vyrovnávají negativní náboj [Al(OH)₄]⁻.



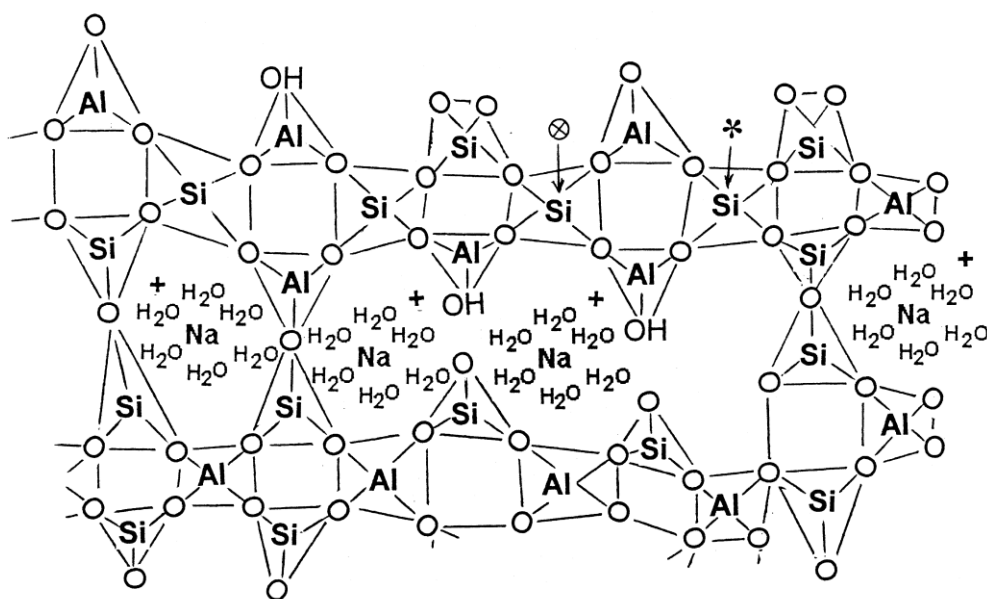
Obr. 1 Schéma základních geopolymerních struktur dle Davidovitse [6]

Empirický vzorec poly(sialátu) je $M_n[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, kde M představuje jeden nebo více kationtů alkalického kovu (Na anebo K případně Li, Ca, Cs), n je stupeň polykondenzace a z je 1,2,3 nebo $\gg 3$ [6], přičemž krystalické struktury vznikají zejména při hydrotermálních podmínkách. Na obr. 2 je schematicky znázorněna navržená možná struktura draselného geopolymery (K-poly(sialát-siloxonátu) s poměrem Si:Al = 2:1 dle prof. Davidovitse, který v tomto modelu předpokládá ve své podstatě monolitický polymer podobný organickému polymeru.



Obr. 2 Semi-schématická struktura K-poly(sialát-siloxonátu) [22]

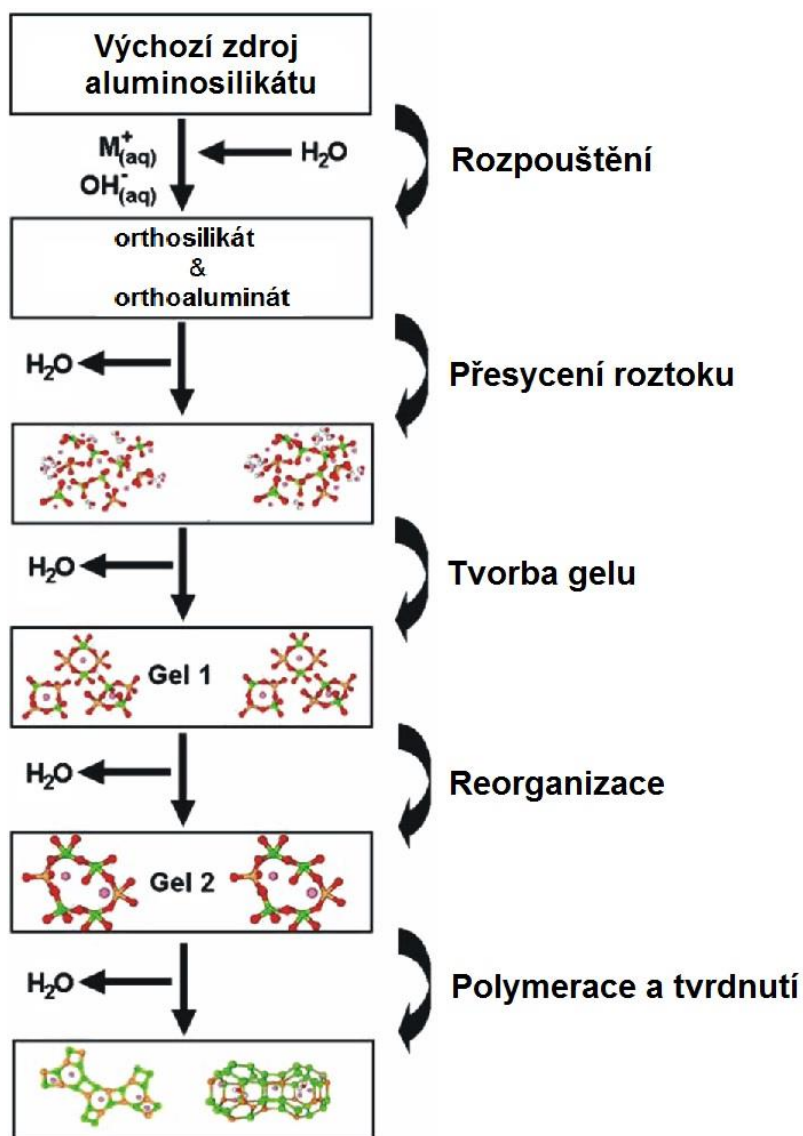
Další výzkum mikrostruktury a produktů alkalické aktivace pomocí řady nových metod jako termická analýza, porozimetrie a MAS NMR spektroskopie dovolilo detailnější zkoumání struktury geopolymery a na základě těchto výsledků, došlo k úpravě tohoto modelu. Barbosa ve své práci presentoval upravený model možné struktury Na-poly(sialát-siloxonátu) obr. 3. [31].



Obr. 3 Semi-schématická struktura Na-poly(sialát-siloxonátu)[31]

Jak již bylo uvedeno výše, geopolymery jsou svým chemickým složením podobné zeolitům, ale vykazují amorfni mikrostrukturu. Tvoří se kopolymerací jednotlivých hliníkových a křemíkových atomů, které pocházejí z rozpuštění složek hliníku a křemíku obsažených ve výchozím materiálu ve vysokém pH za přítomnosti rozpuštěných křemičitanů alkalického kovu. Geopolymerace zahrnuje chemické reakce mezi hlinítokřemičitými oxidy (Al³⁺ v koordinaci IV-V) a křemičitanu, v silně zásaditých podmínkách, vytvářející polymerní Si-O-Al-O vazby. Schématicky je proces geopolymerace znázorněn na obrázku 4.

Fáze geopolymerního pojiva bývá často popisována jako amorfní, avšak mnoho autorů popisuje tvořící se fáze jako semikrystalické nebo polykrystalické [15, 29, 32, 33], obzvláště u produktů vznikajících při vyšších teplotách [22]. Nicméně, fyzikálně-chemická podstata těchto fází byla zřídka podrobena detailním analýzám a je velmi obtížné ji stanovit z důvodu komplikovanosti vnitřní podstaty pojivových fází a přítomnosti značného množství nezreagované vstupní suroviny.



Obr. 4 Konceptní model procesu geopolymery [9]

2.3 Suroviny vhodné pro alkalickou aktivaci (přípravu geopolymery)

Vzhledem k předpokladu alkalické aktivace materiálů obsahujících Si a Al, je možné pro přípravu geopolymery potenciálně použít širokou škálu výchozích surovin, a to přírodních, uměle vyrobených, ale i odpadních materiálů z různých průmyslových odvětví s významnými pucolánovými nebo latentně hydraulickými vlastnostmi. V současné době po

celém světě probíhají výzkumy zaměřené na využití surovin potenciálně vhodných pro přípravu geopolymérů. Patří sem vysokopeční strusky, elektrárenské popílků z vysokoteplotního spalování uhlí, fluidní popílků, dále různé typy popelů s vysokým obsahem amorfni aluminátové fáze (popílků ze spalování biomasy), jíly, kaoliny, metakaolin a další řada přírodních pucolánů (tufy, tufity, křemelina, diatomit a další). Geopolymery mohou vznikat alkalickou aktivací v normálních podmínkách nebo za zvýšené teploty [8,15,34,35], z pálených jílu [29,36,37], vyvěřelých aluminosilikátů [38], přírodních minerálů [11], nebo směsí dvou a více těchto výchozích materiálů [39,40], stejně tak jako vysokoteplotních popílků [15,19,21], vysokopeční strusky [18] a dalších odpadních materiálů. Aktivace je dosažena přidávkem vysoce koncentrovaného hydroxidu alkalického kovu nebo roztoku alkalického křemičitanu. Pro zlepšení požadovaných vlastností, včetně pevnosti a objemové hmotnosti, mohou být použity jemné materiály včetně běžných kameniv do betonu [36,42]. Nicméně charakterizovat strukturu zejména odpadních materiálů, stejně tak jako geopolymérů z nich vyrobených, je obecně poměrně komplikované díky vysoké proměnlivosti těchto systémů, vzhledem k proměnlivému složení těchto surovin.

Pro alkalickou aktivaci jsou obecně vhodné pucolány. Pucolány lze definovat v souladu s ASTM C 618 [43] jako křemičité nebo hlinito-křemičité látky, které samy o sobě nemají žádnou vazebnou schopnost, ale v rozmělněném stavu za přítomnosti vody reagují s hydroxidem vápenatým za běžných teplot za vzniku sloučenin, které tuhnou, tvrdnou a jsou stálé na vzduchu i pod vodou [44,45]. Z chemického hlediska jsou pucolány materiály obsahující amorfni oxid křemičitý SiO_2 a reaktivní křemičitany, hlinitany a hlinitokřemičitany. Amorfni oxid křemičitý v pucolánech reaguje s oxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, které jsou stálé na vzduchu i pod vodou. Základní rozdělení pucolánů je obecně do dvou skupin, a to přírodní a umělé. Přírodní pucolány jsou vulkanická skla, vulkanické tufy a tufity, perlit, křemelina, spongility, které mají pucolánové vlastnosti bez dalšího zpracování. Umělé pucolány je možné rozdělit dle jejich původu na vedlejší produkty z průmyslové výroby, kde se jedná zejména o vysokoteplotní popílků ze spalování uhlí a jiných paliv. Druhou skupinu umělých pucolánů tvoří záměrně kalcinované materiály, kdy pucolánovou aktivitu tyto suroviny vykazují až po kalcinaci na určitou teplotu a patří mezi ně zejména metakaolin, který je nejčastější uměle vyrobenou surovinou používanou pro výrobu geopolymérů. Dále to může být keramika, pálený lupek někdy označovaný jako metalupek, pálený bauxit aj. [36].

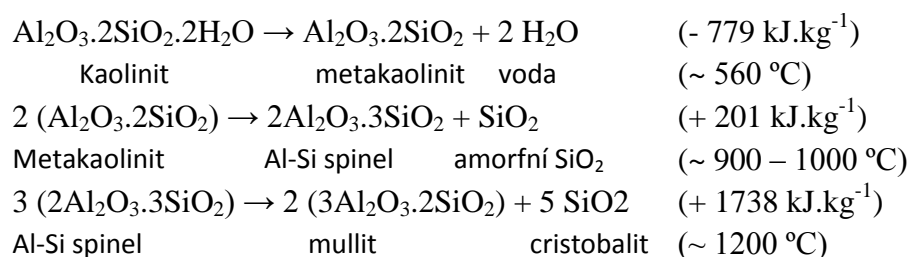
2.3.1 Metakaolin

Metakaolin vzniká kalcinací kaolinu. Kaoliny patří mezi jílové zeminy, které lze rozdělit na kaoliny, jíly a hlíny. Jílové zeminy vznikly zvětráváním hornin bohatých na živcové minerály (žuly, pegmatity, arkózy aj.), hydrotermálním rozkladem, přemístěním rozrušených hornin a následnou sedimentací. Charakter jílovinové zeminy závisí na složení výchozí horniny a na povaze prostředí, při kterém vznikla (zejména pH).

Surový kaolin je světlá nebo bílá zemina, která je bohatá na obsah jílového minerálu kaolinitu, obvykle mezi 20 až 80 hmot. %. Surový kaolin obsahuje i další složky jako křemen, slídy, živce a v malém množství také sloučeniny železa, titanu a organické látky. Proto se surový kaolin upravuje plavením (plavený kaolin), tříděním v proudu vzduchu, mletím, flotací

a dalšími způsoby v závislosti na jeho použití, aby se odstranily hrubší podíly a nečistoty, jako je křemen, živce aj. [46]. Plavený kaolin obsahuje cca 80 hmot. % nebo i více minerálu kaolinitu. Kaolinit má složení $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, stechiometrický vzorec $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a vzniká při pH kolem 4-5 a poměru $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ přibližně 1:2. Kaolinit je dvojvrstevným nerostem složeným z vrstvy tetraedrů Si–O a oktaedrů Al–O–OH, kyslíky jsou společné vrstvě tetraedrů i oktaedrů. Kaolinit tvoří destičky hexagonálního tvaru o velikosti 0,1 až 3,0 μm a tloušťce přibližně 0,05 μm [47].

Jednotlivé jílové minerály (kaolinit, montmorilonit, illit aj.) mají své charakteristické chování za zvýšených teplot, spojené s jejich dehydratací při odstraňování konstituční vody, která je chemicky vázaná ve struktuře minerálu. Chemicky vázanou vodu lze rozdělit do tří skupin podle teplotního rozsahu jejího uvolňování. Molekulárně vázaná voda se uvolňuje při teplotách 80 až 120 °C. Krystalická voda (voda v hydrátech) se uvolňuje při teplotách 60 až 250 °C a nejpevněji vázanou vodou ve struktuře jílových minerálů je voda strukturní, vázaná v krystalové mřížce v podobě hydroxylových skupin, která se uvolňuje při teplotách 250 až 750 °C za tvorby metafází. Změny modifikací jsou definovány invariantními body, tj. teplotou přeměny a jsou většinou doprovázeny změnami objemové hmotnosti. Kaolinit obsahuje 14 % vody, která při odpaření vytvoří asi 20 % pórů a kaolinit přechází na metakaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), který má díky zborcení krystalové mřížky málo výraznou krystalickou strukturu. Chování kaolinitu při zvýšených teplotách je popsáno rovnicemi [48]:



Metakaolin je tedy získáván pálením jílovinových zemin obsahujících minerál kaolinit na teplotu cca 600 až 900 °C. Vzniklý metakaolinit je rentgenoamorfní fází, který je stabilní jen v uvedeném teplotním intervalu. Výzkumy ukázaly, že metakaolin vznikající při těchto teplotách vykazuje nejvyšší pucolánovou aktivitu [49]. Je-li teplota vyšší jak 900 °C, vznikne defektní spinel, a ten se poté přemění na krystalický mullit a cristobalit, viz rovnice uvedené výše, a reaktivita metakaolinitu klesá.

2.3.2 Vedlejší energetické produkty

V tepelných elektrárnách a teplárnách spalujících tuhá paliva odpadá z kotelních zařízení značné množství tuhých odpadů. Jejich množství a charakter je dán především vlastnostmi paliva, druhem a účinností kotelního zařízení, včetně přípravy paliva, druhem a účinností odlučovačů kouřových plynů aj. Ve větších energetických celcích se v ČR pro spalování používá hnědé i černé uhlí a lignit nebo jejich směsi.

Popílký vznikají při spalování tuhých paliv v různých spalovacích procesech, zejména sloužících pro výrobu elektrické energie, případně tepla, v tepelných elektrárnách a teplárnách. Nejvýznamnější skupinou vyrábějící elektrickou energii v ČR je skupina ČEZ

a.s., která provozuje 15 tepelných elektráren nacházejících se na území České republiky, ale také 2 elektrárny nacházející se v zahraničí (Polsko). Dominantním palivem v tepelných elektrárnách je uhlí, těžené téměř převážně v povrchových dolech. Největší podíl na dodávkách pevných paliv pro uhelné elektrárny společnosti ČEZ představovaly v roce 2011 dodávky hnědého uhlí, a to v celkovém množství 28 milionů tun (95 % spotřeby uhlí), v roce 2010 to bylo 25,9 milionu tun. Největšími dodavateli hnědého energetického uhlí pro společnost ČEZ jsou Severočeské doly, Czech Coal a Sokolovská uhelná. Objem dodaného černého uhlí pro elektrárny společnosti ČEZ v roce 2011 činil 1,4 milionu tun (5 %), stejně jako v roce 2010 [50].

Uhelná elektrárna spotřebuje přibližně jednu tunu uhlí na výrobu 1MWh elektrické energie. Množství spáleného paliva závisí na druhu uhlí a jeho výhřevnosti. Uhlí nelze použít v surovém stavu. Musí projít drcením a následuje mletí v uhelných mlýnech, které jej rozemelou na jemný prášek. V zimě je navíc třeba uhlí rozmrazovat (většinou již při vykládání z vagónů) a sušit. Sušení obvykle probíhá před mletím nebo při něm a využívá se na něj horkého proudu spalin o teplotě 950 °C. Jemný uhelný prach se poté spolu s předehřátým vzduchem vhání práškovými hořáky do spalovací komory kotle. Tady palivo hoří a obecně platí, že čím jemnější je uhelný prášek, tím víc spalování připomíná hoření plynu. Dnes se používají především prášková ohniště, dříve se užívala i roštová (podobná těm v obyčejných domácích kamnech na uhlí). Uhlí rozemleté na prášek hoří velmi intenzivně, intenzivní je pak i přestup tepla do výhřevných ploch. Práškové spalování umožňuje stavět kotle velkých výkonů. Z hlediska konstrukce mohou být elektrárenské kotle válcové, granulační, výtavné, věžové, fluidní [51].

Během spalování uhlí v kotlích tepelných elektráren vzniká nespalitelný odpad, který je třeba z elektrárny odstranit. Tyto odpady se označují jako tzv. vedlejší energetické produkty a vznikají při odsíření a čištění kouřových spalin a nacházejí uplatnění jako cenné energetické suroviny. Pro čištění kouřových spalin od nespalitelných pevných částic se nejčastěji používají odlučovače několika typů: elektrostatické, cyklónové, textilní, popř. i jejich vzájemné kombinace.

Suchý popílek se po částečné úpravě a za předpokladu splnění technických a zákonných podmínek může použít na výrobu betonu nebo umělého kameniva. Část popílku je rovněž využívána na vyplňování prázdných prostor ve vytěžených dolech. Největší uplatnění však popílek nachází při výrobě tzv. stabilizátu a aglomerátu. Stabilizát je směs produktů spalování energetického uhlí a odsíření s vodou v různém poměru. Je vhodný pro sanaci důlních výsypků a k revitalizaci krajiny. Je chemicky velmi stálý a nemá žádné negativní vlivy na životní prostředí. Některé popílkové směsi se používají jako účinné náplně filtrů pro čištění odpadních vod (životnost náplně je 10–20 let) [51].

Vzhledem k tomu, že doprovodným jevem spojeným s využíváním fosilních paliv pro výrobu elektrické energie jsou emise skleníkových plynů oxidu uhličitého CO₂ doprovázená emisemi dalších skleníkových plynů negativně ovlivňujících globální oteplování, je v tepelných elektrárnách stále častěji používáno jako palivo - biomasa. Biomasa je biologicky rozložitelná část výrobků, odpadů a zbytků ze zemědělství, lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví, dále pak zemědělské produkty cíleně pěstované pro energetické účely a také biologicky rozložitelná část průmyslového a komunálního odpadu.

Spotřeba biomasy v rámci společnosti ČEZ činila v roce 2011 celkem 379 749 tun a vzrostla meziročně o 1,9 %. Nejčastěji je biomasa spalována ve formě dřevní štěpky, dále jde o biomasu rostlinného původu ve formě peletky z obilné slámy, řepky, slunečnic, případně briketek a řezanky. Podíl cíleně pěstovaných energetických plodin je u nás však zatím nízký, ačkoliv je využívání obnovitelných zdrojů pro výrobu energie jednou z priorit energetické koncepce EU, konstatující obavy z rostoucí závislosti na dovozu energetických surovin z nestabilních oblastí, což představuje vážné riziko bezpečnosti a spolehlivosti dodávek energie v budoucnu. Biomasa je v současnosti spalována ve stávajících uhelných elektrárnách a teplárnách provozovaných ČEZ a.s. Hodonín, Poříčí, Tisová, Vítkovice a Dvůr Králové nad Labem [50].

Řešení odstranění vedlejších produktů z průmyslových výroby a zejména pak z teplárenských a energetických výroben stojí v době růstu výroby elektrické energie v popředí zájmu, proto hlavní cíl této práce bude zaměřen na tvorbu geopolymérů aktivací zejména popílků vznikajících při spalování uhlí v tepelných elektrárnách v ČR, pomocí roztoků hydroxidů a křemičitanů alkalických kovů.

2.3.3 Vysokoteplotní popílek ze spalování uhlí

Tyto popílkové částice jsou, jak již bylo zmíněno výše, produkovány při výrobě elektrické energie v tepelných elektrárnách, kde je jako palivo v kotlích používáno jemně mleté uhlí, které je do topeniště vstříkováno vysokou rychlostí s párou a horkým vzduchem. Teplota na vstupu je obvykle okolo 1500 °C, a uhlí proto okamžitě vyhoří. Ve vznosu palivové suspenze jsou přítomny i další zbytky látek obsažených v uhlí, jako jsou břidlice a jíly (skládající se z hlinitokřemičitanů, oxidu křemičitého a oxidů železa), které během hoření paliva přecházejí do taveniny a poté jsou prudce ochlazeny při jejich unášení spalinami, kde ztuhnou na jemné kulovité částice o velikosti 1 až 150 μm. Vzhledem k tomu, že kolem 80 % těchto nevyhořelých zbytků je unášeno spalinami, je nutné je odstranit před tím, než dojde k vypuštění plynů do atmosféry. Čištěním spalin se získá tzv. vysokoteplotní popílek [36].

Z chemického hlediska je popílek tvořen zejména SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a CaO . Hořčík, draslík, sodík, titan, síra a další jsou zastoupeny jen v menším množství. Hlavní vliv na chemické složení popílku má tedy typ spalovaného uhlí. Fyzikálně-chemické vlastnosti popílku jsou závislé také na metodě spalování, zdroji uhlí a tvaru částic.

Obecné rozdělení popílků je dle ASTM do dvou tříd, dělí se na třídu C, popílků s vysokým obsahem vápníku (více než 20 %) a popílků třídy F s obsahem vápníku menším než 10 %, který je tvořen zejména aluminosilikátovým sklem. Typ a nespálitelná hmota obsažená v uhlí určuje chemické složení popílku [53].

Vedle chemického složení je další charakteristickou vlastností popílku ztráta žiháním, velikost částic a jeho jednotnost. Ztráta žiháním je měřítkem nespáleného uhlíku zůstávajícího v popílku z původního paliva. Velikost částic popílku závisí na způsobu drcení a mletí uhlí před spálením v topeništi. Obecně platí, že jemnější mletí uhlí pro spalování produkuje jemnější a reaktivnější popílek s menším obsahem uhlíku.

Za posledních 65 let bylo velké množství výzkumných prací ve východní Evropě zaměřeno zejména na alkalickou aktivaci strusek s vysokým obsahem vápníku [3]. Větší zájem o alkalickou aktivaci popílků byl rozvinut teprve nedávno [99] a je nutno poznamenat,

že využití popílku jako zdroje hlinitokřemičitanu pro přípravu geopolymérů je zcela odlišné od jeho užití jako filleru (jemné příměsi) do betonu [54]. V geopolymerech je jako hlavní pojivová fáze hlinito-křemičitý gel na rozdíl od vytváření C-S-H gelu ve směsných cementech. Pro přípravu geopolyméru se v současné době používá popílek třídy F, tedy s nízkým obsahem vápníku [32, 103]. Hnědouchelý popílek byl také použit v kombinaci s metakaolinem na výrobu geopolymerních materiálů [55], ale ukázalo se, že funkce tohoto popílku na produkci použitelného geopolymerního pojiva je omezena.

2.3.4 Fluidní popílek ze spalování uhlí

Moderní metodou spalování uhlí v tepelných elektrárnách je metoda fluidního spalování, která je jedním z efektivních způsobů používaných v odsíření kouřových spalin. Díky speciálnímu způsobu spalování se škodliviny odstraňují buď přímo při spalování anebo vůbec nevzniknou. Fluidní kotel je zařízení, které spaluje uhlí ve vznosu na tzv. fluidním loži. Uhlí není namleto na prach jako u klasického způsobu spalování, ale jen na zrnitost okolo 20 mm a do kotle se dávkuje společně s vápencem. Na vrstvě tvořené popelem, vápencem a případně i inertním pískem se uhlí chová jako by vřelo a dochází k intenzivnímu víření díky proudu vzduchu vháněného pod spalovací rošt. Palivo se chová v podstatě jako kapalina (odtud dostala metoda svůj název). Při tomto způsobu spalování vyhořívá palivo z více než 90 %. Vápenec reaguje přímo v kotli s oxidem siřičitým a tuhý produkt se stává součástí popela. Teplota spalování je nižší než v klasických kotlích (od 700 do 900 °C), takže vzniká i podstatně méně oxidů dusíku. Kouřové plyny tak ve srovnání s klasickým spalováním obsahují jen 3 % oxidů síry a 25 % oxidů dusíku. Vysoká účinnost spalování znamená také vysokou účinnost výroby elektřiny. Nevýhodou fluidního spalování je trvalé spojení sádry s popelem, který nelze obecně výhodněji využít ve stavebnictví, ačkoliv se této problematice věnuje značná pozornost již více než 20 let. Fluidní technologie se hodí spíše pro menší výkony. V České republice je tento typ kotlů instalován v elektrárnách Tisová, Ledvice, Hodonín a Poříčí [51].

2.3.5 Popílek ze spalování biomasy

Spalování biomasy lze považovat za proces, který je neutrální k životnímu prostředí vzhledem k produkci CO₂, jestliže míra její spotřeby je menší než její nárůst. Spotřeba CO₂ uskutečněná zelenými částmi rostlin během jejich růstu v důsledku procesu fotosyntézy je příznivá k životnímu prostředí a vyvolává tak pochopitelně velký zájem o toto palivo po celém světě. K nejčastěji používaným druhům biomasy jako paliva patří dřevo a dřevní odpad, sláma obilovin a olejnin a energetické rostliny pěstované pro energetické účely. Využívání obnovitelných zdrojů pro výrobu energie proto představuje jednu z priorit energetické koncepce EU.

Popílek ze spalování biomasy je bohužel vyřazen dle normy ASTM [43] z kategorie popílků použitelných jako příměs do cementu, resp. do betonu kvůli jeho „neuhelnému“ původu. Negativní vlastností těchto popílků bývá, že popílky mají vyšší obsah alkálií (Na a K), které mohou vést k dobře známé alkalicko-křemičité reakci v betonu. Popílky z biomasy obecně také vykazují větší variabilitu ve složení a v množství obsažených anorganických

látek, než je typické pro popílky ze spalování uhlí. Je to z důvodu užití širšího spektra zdrojů paliva (paliva z dřevin a bylin), která jsou ovlivněna podmínkami růstu, jako je počasí, složení půdy, způsobem hnojení aj.

Jelikož většina popílků ze spalování biomasy vykazuje pucolánové vlastnosti, jako jsou známé u popílků ze spalování uhlí, byly i přes omezení dle ASTM provedeny studie zabývající se užitím těchto popílků (ze spalování rýžových slupek, dřevní hmoty, obilné slámy aj.) jako přísady do betonu a bylo prokázáno, že mohou částečně zlepšovat vlastnosti betonu [56,57,58].

V současné době se stále rozšiřuje a diskutuje způsob využití biomasy spočívající v jejím spoluspalování s uhlím ve stávajících elektrárnách kotlích. Realita ve světě je nyní taková, že je biomasa přidávána jako částečná náhrada uhlí (do 10 %), jelikož tento přírůstek výrazně neovlivní vlastnosti vzniklého popílku, a proto je možné jej použít jako přísadu do betonu. Právě přípustný poměr biomasa/uhlí je jediným omezujícím faktorem, kdy je možné tato dvě paliva spolu spalovat bez úpravy spalovacího prostoru, s přijatelnými emisemi a bez technických obtíží i s ohledem na možnost využití vzniklého popílku jako přísady do betonu. Výhodou při společném spoluspalování uhlí a biomasy je, že podstatně klesá celková popelnatost oproti popelnatosti samotného uhlí. Uhlí zase kompenzuje vysoký podíl chloridů u některých biopaliv [52].

2.4 Cihelný střep

Množství odpadů produkovaných během stavebních a demoličních prací se ve spojených státech odhaduje na 136 milionů tun ročně. V Evropské unii je produkce těchto odpadů produkovaných 15 nejvýznamnějšími členskými státy EU odhadována na 180 milionů tun ročně, přičemž podstatnou část těchto odpadů tvoří odpad vzniklý při demolicích budov postavených z cihelného zdiva. Historicky se využitím odpadních keramických střepů jako plniva do betonu zabývala řada zahraničních studií, zejména pak ve 40. a 50. letech minulého století, kdy po II. světové válce bylo nutné najít řešení pro použití obrovského množství trosků budov zničených zejména v Německu, ale i v ostatních zemích Evropy [59].

Významným současným producentem keramických odpadů je průmyslové odvětví zabývající se výrobou keramických výrobků (cihel, střešních krytin, obkladových prvků aj.) produkující určité množství nepoužitelných zmetkovitých výrobků (zlomky výrobků, přepálené, nedopálené nebo popraskané výrobky aj.). Tento odpad je částečně využíván jako ostřívo do keramického těsta, k terénním úpravám (např. jako podkladní vrstvy pod vozovky aj.), jako částečná náhrada přírodních plniv do betonu a malt, díky jejich pucolánovým vlastnostem projevujících se v alkalickém prostředí a část je skládkována u výrobních provozů [60-62]. Z tohoto důvodu byly další surovinou použitou v experimentální části cihelné střepy nebo cihelný prach, které je možné ve své podstatě zařadit společně s popílky mezi umělé pucolány, které jsou vhodné pro syntézu geopolymerů. Výsledky výzkumu ani jiné informace o alkalické aktivaci keramických odpadních surovin pro přípravu geopolymerů nebyly doposud nikde publikovány ani prezentovány i přesto, že jsou tyto suroviny ve své podstatě aluminosilikáty a navíc vykazují pucolánovou aktivitu a jsou tedy teoreticky potenciální surovinou použitelnou pro výrobu geopolymerů.

Keramické střepy jsou ve své podstatě pucolány, jejichž aktivita je určena způsobem výroby, kterou daný střep vznikl. Keramické materiály lze označit jako pevné anorganické nekovové látky vyrobené pálením minerálních surovin s převládající složkou jílových minerálů, vytvarované a vypálené na vysokou teplotu (většinou nad 800 °C). Během výpalu dochází procesem slinování ke zpevnění mikrostruktury střepu [44]. Krystalickou mřížku jílových minerálů tvoří dvě střídající se vrstvy tetraedrů SiO_4 a oktaedrů AlO_6 . Kromě jílových minerálů můžou jíly obsahovat i jiné minerály, např. krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , živce, zeolity, uhličitany, oxidy nebo hydroxidy železa a hliníku, nekrystalické jílové minerály ze skupiny alofánu a organické příměsi. Nejvýznamnějšími jílovými minerály z hlediska keramické technologie jsou kaolinit, illit, chlorit, montmorillonit a halloysit. Při výpalu probíhají mezi zrny fyzikální a chemické pochody, které vedou k tvorbě mikrostruktury střepu. Vysoká teplota umožňuje zvýšenou pohyblivost atomů, difúzi a chemické reakce v pevné fázi, modifikační přeměny, rekrystalizaci, tvorbu kapalně fáze a slinování materiálu. Velmi důležitým úsekem výpalu keramických směsí je dehydroxylace jílových minerálů. Rozklad kaolinitu a jeho přeměna na metakaolinit, jak již bylo uvedeno v kapitole 2.3.1., probíhá při teplotě 550 až 600 °C a má za následek vznik méně výrazné krystalické struktury [46]. Výpalem na vyšší teplotu dochází k přeměně metakaolinu na mulitovou fázi a cristobalit přibližně při teplotách 950 až 1350 °C [47].

Keramické suroviny vypálené na teplotu 800 až 900 °C získávají pucolánovou aktivitu díky vzniku metastabilních fází při rozkladu a přeměně zejména kaolinitu na metakaolinit. Po výpalu obsahuje tedy cihelný střep dehydroxylované hlinitokřemičitany a dále složky, které se výpalem nezměnily a byly přítomny v surovině, resp. v surovinové směsi jako je křemen, anatas, muskovit apod. V důsledku výpalu a ztráty vody dochází ke zhroucení krystalické mřížky za vzniku metastabilních rentgeno-amorfních fází. Obsahují-li jílové složky převážně jílový minerál kaolinit, který při výpalu nad 540 °C přechází na metakaolinit, dochází k reakci s hydroxidem vápenatým a tvorbě produktů jako: C_4AH_{13} , C_3AH_6 , C_2ASH_8 a CSH , vykazující hydraulické vlastnosti, jak již bylo zmíněno výše.

Pucolánová aktivita cihelných střepů je tedy výrazně závislá na teplotě výpalu. Jestliže teplota výpalu přesáhne 900 °C, jsou amorfní fáze opět přeměněny do nových krystalických stabilních sloučenin – mullit, tridymit, které výrazným způsobem ovlivňují pucolánovou aktivitu střepu [46]. Tyto fáze již s hydroxidem vápenatým nereagují a stejně tak tomu je i v případě alkalické aktivace pomocí alkalických aktivátorů, jelikož reakce a tvorba geopolymerních struktur je závislá na množství reaktivních metastabilních fází obsažených v cihelném střepu. Aktivita cihelného střepu je ovlivněna i řadou dalších chemických a fyzikálně-chemických vlastností, jako je obsah skelné fáze, celkový obsah oxidu křemičitého, velikost zrna, specifický povrch a v neposlední řadě kvalitou primárních surovin.

2.5 Alkalické roztoky - aktivátory

Na alkalickou aktivaci aluminosilikátových materiálů je obecně možné použít zásadité reagující látky, jako jsou alkalické hydroxidy, nebo některé soli alkalických kovů – alkalické uhličitany či křemičitany (např. vodní sklo sodné nebo draselné). Podle prof. Glukovského je možné tyto látky z chemického hlediska rozdělit do 6 základních skupin [5,34]:

1. Hydroxidy – MOH;
2. Soli slabých kyselin – M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF aj.;
3. Silikáty (křemičitany) – $M_2O \cdot nSiO_2$;
4. Hlinitany (alumináty) – $M_2O \cdot nAl_2O_3$;
5. Hlinitokřemičitany (aluminosilikáty) - $M_2O \cdot nAl_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$;
6. Soli silných kyselin – M_2SO_4 .

Nejvíce používanými aktivátory jsou komerční snadno dostupné látky. Jedná se zejména o sodné aktivátory jako je hydroxid sodný NaOH, uhličitan sodný Na_2CO_3 a křemičitan sodný $Na_2O \cdot nSiO_2$. Stejně tak mohou být použity draselné aktivátory, především KOH a draselné vodní sklo, které jsou však ve srovnání se sodnými aktivátory podstatně dražší variantou. Z toho i jiných důvodů se častěji používají právě látky na bázi sodíku, které byly použity i v experimentech v praktické části předkládané práce. Nevýhodou sodných aktivátorů ve srovnání s draselnými je jejich větší sklon k tvorbě výkvětů způsobený větší tendencí sodných iontů k hydrataci a zároveň jsou sodné ionty méně vázané ve struktuře pojiva ve srovnání s ionty draselnými. Poměrně často jsou pro aktivaci využívány kombinace hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného a vodního skla - křemičitanu sodného nebo křemičitanu draselného, jehož působením na výsledné vlastnosti vzniklých geopolymerních materiálů se zabývalo mnoho zahraničních studií [3,11-13,16,19].

Palomo a spolupracovníci v roce 1999 došli ve své práci k závěru, že typ aktivátoru hraje významnou roli v polymerizačním procesu. Objevili, že reakce probíhají vysokou rychlostí v případě, když alkalický aktivátor obsahuje rozpustné křemičitany sodné nebo draselné ve srovnání s užitím pouze alkalických hydroxidů [15]. Xu a van Deventer o rok později jeho závěry potvrdili a došli také k závěru, že přídavek křemičitanu sodného k roztoku hydroxidu sodného zvýšil rychlost a stupeň reakce. Kromě toho ve své studii geopolymeryzace Al-Si minerálů vyzorovali, že obecně roztok NaOH rozpouští větší množství minerálů než roztok KOH [11].

2.5.1 Vodní sklo

Výroba vodních skel je možná dvěma způsoby, a to buď v peci, nebo hydrotermálním procesem. V peci je produktem výroby alkalické sklo, z něhož se vyrábí roztok tak, že je sklo rozpuštěno ve vodě. Hydrotermální proces výroby spočívá v přímém rozpouštění písku s NaOH nebo KOH ve speciálním autoklávu odolávajícím extrémně agresivním podmínkám [36].

Vodní sklo je ve své podstatě koloidní roztok alkalických křemičitanů rozpuštěných ve vodě. Jedná se tedy o kombinaci oxidů alkalických kovů M_2O , oxidu křemičitého a vody, přičemž M_2O je buď Na_2O , nebo K_2O , případně Li_2O . Obecný vzorec vodních skel je: $xSiO_2 : M_2O \cdot zH_2O$, kde x je polymerační stupeň a z udává počet obsažených molekul vody. Vodní sklo je definováno molárním poměrem $SiO_2 : M_2O$ označovaným jako silikátový modul M_s . Ačkoliv je teoreticky možné kombinovat oxidy SiO_2 a M_2O ve všech poměrech, je praktický rozsah M_s komerčních sodných skel, díky jejich rozpustnosti a nestabilitě za normální teploty, v rozsahu 0,4 – 4,0.

Hodnota pH roztoku vodního skla závisí na silikátovém modulu M_s , zejména pak na koncentraci oxidu alkalického kovu M_2O . Komerční skla mívají hodnotu pH v rozsahu 10,9 až 13,5. Hodnota pH roztoku je rozhodující charakteristikou určující stabilitu skel s vysokou hodnotou M_s , které obecně inklinují k tvorbě gelu nebo koagulaci. Vyšší hodnota pH zvyšuje stabilitu roztoku [36].

Důležitou vlastností vodních skel, určující jejich možnost použití pro přípravu geopolymerů, je jejich viskozita. Viskozita vodního skla je určena silikátovým modulem M_s , hustotou (koncentrací) a teplotou. Obecně viskozita sodných vodních skel výrazně klesá s rostoucí teplotou, na rozdíl od vodních skel draselných, kdy se jejich viskozita mění s teplotou jen nepatrně.

2.5.2 Alkalické hydroxidy

Hydroxidy sodný i draselný jsou silně zásadité anorganické sloučeniny. V čistém stavu to jsou pevné bílé silně hygroskopické látky, které pohlcují vodu a oxid uhličitý ze vzduchu, a proto je nutné je uchovávat v dobře uzavřených obalech. Oba jsou rozpustné ve vodě, ale i metanolu a etanolu. Rozpouštění hydroxidů je silně exotermická reakce způsobená hydratací Na a K iontů. Ve vodném roztoku jsou molekuly obou hydroxidů zcela disociovány na Na^+ a K^+ ionty a hydroxidové anionty OH^- .

2.6 Faktory ovlivňující proces geopolymerace a vlastnosti geopolymerů

2.6.1 Vliv alkalického aktivátoru na vlastnosti geopolymerů

Typ a vlastnosti alkalického aktivátoru významně ovlivňují všechna stádia průběhu geopolymerační reakce včetně výsledných vlastností vzniklého geopolymeru. Bylo zjištěno, že typ aktivátoru hraje významnou roli v rozpustnosti aluminosilikátu i kinetice tvorby a vytvrzování geopolymeru, přičemž rozpustnost i rychlost reakce je lepší v přítomnosti NaOH a roste s koncentrací alkalického roztoku. Ačkoliv mají Na a K stejný náboj, liší se výrazně velikostí iontů, která ovlivňuje tvorbu silikátových oligomerů. Obecně použití roztoku KOH vede ke zvýšení stupně polykondenzace, proto v přítomnosti K^+ dochází k tvorbě složitějších oligomerů a produkuje se tak více geopolymeru, což má za následek vyšší pevnosti geopolymeru než v případě použití roztoku NaOH [11]. Naopak v přítomnosti Na^+ se zvyšuje množství monomerních silikátů, což urychluje průběh reakce a vytvrzování geopolymeru, pevnost geopolymeru je však nižší.

Dalším faktorem ovlivňujícím vlastnosti geopolymeru je přítomnost rozpustných křemičitanů v alkalickém aktivátoru, kdy bylo zjištěno, že geopolymery připravené aktivací roztokem alkalických křemičitanů vykazují vyšší pevnosti než při aktivaci pouze alkalickými hydroxidy. Rozpustné křemičitaný přidávané do systému nejčastěji v podobě vodního skla (sodného Na_2SiO_3 anebo draselného K_2SiO_3) zvyšují poměr Si:Al, přičemž vyšší silikátový modul vodního skla znamená větší množství SiO_2 , což vede k tvorbě 3D polymerních struktur typu [poly(sialát-siloxonátu) a poly(sialát-disiloxonátu)], které jsou pevnější a stabilnější než jednoduché poly(sialátové) struktury, vznikající převážně v systémech s nízkým poměrem Si:Al [63].

Jak již bylo zmíněno výše, v terminologii geopolymérů je vodní sklo charakterizováno silikátovým modulem M_s , který je definován jako molární poměr $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$. Komerčně vyráběná vodní skla mívají modul v rozmezí 1,5-3,2, přičemž se snižující se hodnotou silikátového modulu dochází k rychlejšímu tuhnutí geopolymerní směsi. S rostoucí hodnotou M_s klesá stupeň geopolymrace v důsledku poklesu pH roztoku aktivátoru, který způsobuje pomalejší rozpouštění aluminosilikátu. Optimální silikátový modul, stejně tak jako množství a koncentrace aktivátoru, jsou proto proměnnými v závislosti na vlastnostech výchozí suroviny a podmínkách při geopolymraci.

2.6.2 Vliv vody na vlastnosti geopolymérů

Voda je v geopolymerních systémech nejčastěji vyjadřována součtem vody (rozpuštědla) přidávané do systému pro vytvoření požadované konzistence a vody vázané v alkalickém aktivátoru. Voda je médium podílející se na rozpouštění výchozího aluminosilikátu, hydrolyze a umožňuje přemístění iontů při polykondenzačních reakcích během syntézy geopolyméru. Voda má proto velký vliv na vznik a strukturu geopolymerního gelu, a tím významně ovlivňuje vlastnosti vzniklých geopolymérů.

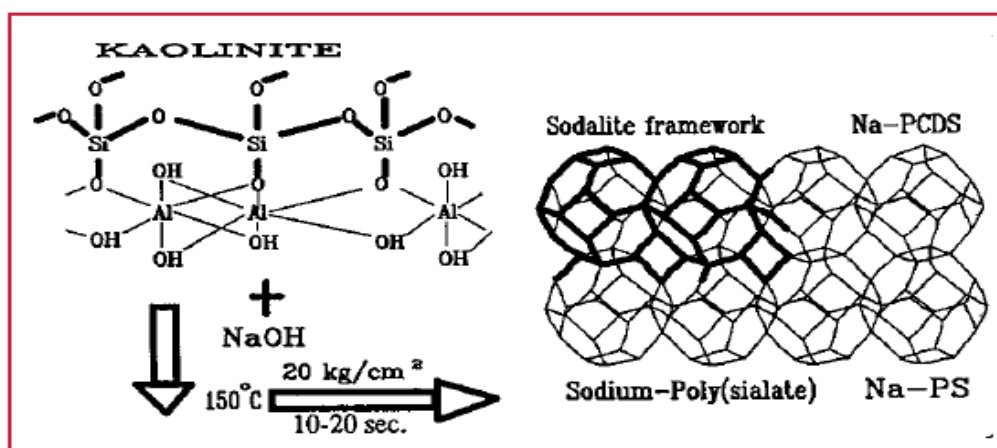
Jelikož k rozpouštění aluminosilikátů je zapotřebí vysoká alkalita, může velké množství vody způsobit naředění aktivačního roztoku, a tím zpomalit rozpouštění výchozího aluminosilikátu. V případě, že je zachována dostatečná koncentrace OH^- iontů v systému, pak vyšší poměr kapalné a pevné fáze („vodní součinitel“) urychluje rozpouštění výchozích aluminosilikátů, ale může zpomalovat polykondenzaci, protože geopolymrace v druhé fázi přechází z procesu hydrolyzy, kdy je voda spotřebovávána na proces polykondenzace, kdy je voda uvolňována, a pokud je jí mnoho, zpomaluje to kinetiku reakce. Systémy s nižším poměrem kapalné a pevné fáze vykazují vyšší rychlost polykondenzace, avšak voda je nezbytná i na konci geopolymrace, protože polykondenzace probíhá souběžně s rozpouštěním. Z tohoto důvodu je vypařování vody ze systému během polykondenzace nežádoucí a bývá snahou odpařování vody ze systému zabránit [64].

Geopolymery obsahují tři formy vody, a to fyzikálně vázanou vodu, chemicky vázanou vodu a hydroxylové skupiny OH. Část vody uvolněné během polykondenzace zůstává ve struktuře geopolyméru ve formě tzv. zeolitické vody. Přítomnost „zeolitické vody“ byla také určena pomocí termické analýzy [34, 36]. Hydroxylové skupiny OH jsou vázány na povrchích a koncích každé geopolymerní micely a více jak 70 % reakční vody je voda fyzikálně vázaná, která se ze struktury geopolyméru vypařuje již při 100 °C, aniž by způsobovala jakékoliv nežádoucí nebo destrukční napětí. Voda při vypařování opouští prázdný prostor v matici a vytváří tak mikrostrukturu geopolyméru, která je výhodná pro jeho fyzikálně-chemické vlastnosti (odolnost proti vysokým teplotám aj.) [64].

Z hlediska vlivu vody na pevnost geopolymérů lze předpokládat, že se vzrůstajícím poměrem vody a pevné fáze bude docházet k nárůstu objemu pórů ve struktuře geopolyméru, přičemž nárůst porosity povede ke zhoršení mechanických vlastností geopolymérů [11].

2.6.3 Vliv teploty na průběh geopolymerace a vlastnosti geopolymerů

Bylo stanoveno, že geopolymery mohou být vnímány jako amorfní látky podobné zeolitům [11,65,70] a jejich syntéza může probíhat při podobných hydrotermálních podmínkách. Na počátku vývoje geopolymerů byla pro jejich syntézu použita teplota vyšší jak 150 °C, tvořící tak z geopolymerace hydrotermální proces [6]. Na obrázku 5 je znázorněn vznik Na – Poly(sialátu) (sodalitu) při hydrotermálních podmínkách při reakci kaolinitu a hydroxidu sodného. Později bylo zjištěno, že syntéza geopolymerů za normální teploty dává vyšší pevnosti vzniklých produktů, ale stále platí klasifikace geopolymerace jako hydrotermálního procesu [66]. Výsledné mechanické vlastnosti geopolymerů na bázi metakaolinu jsou závislé na podmínkách ošetřování jak na začátku, tak i v průběhu geopolymerační reakce, přičemž působení vyšší teploty urychluje průběh reakce a s ní vývin pevnosti geopolymerů, nicméně výsledné pevnosti geopolymeru připravených za vyšší teploty jsou obecně horší ve srovnání s geopolymery připravenými za normální teploty. S rostoucí teplotou totiž dochází k nárůstu velikosti a kumulativního objemu pórů, který negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti geopolymeru [67].



Obr. 5 Hydrotermální polykondenzace Na – Poly(sialátu)[68]

2.6.4 Geopolymerace jako hydrotermální syntéza minerálů

Hydrotermální syntéza kalcinovaných jíílů, zejména metakaolinu (kalcinovaný kaolin), byla dlouho používaná při produkci zeolitů s nízkým obsahem křemíku [68, 69]. Fyzikálně-chemické podmínky, za kterých jsou z metakaolinu získávány zeolity, jsou velmi podobné těm, při kterých probíhá geopolymerace. Teplota a obsah vody je obecně vyšší při syntéze zeolitů než při geopolymeraci, ale není dán jasný rozdíl v podmínkách, za kterých vzniká každý z produktů. Označení produktů vzniklých za různých podmínek je dáno v tab. 1. Přibližné hlavní rozdělení teplotních podmínek je mezi „nízko“ a „vysoko“ teplotní, které mohou být přibližně 40 až 80°C a mezi „nízkým“ a „vysokým“ obsahem vody v systému, poměr H₂O/M₂O okolo 10 až 20. Nicméně rozdíl mezi nízkými a vysokými hodnotami jednotlivých parametrů je ponechán záměrně neurčitý, jakožto i přesná povaha vzniklých produktů, vzhledem k dalším proměnným vztahujícím se k jejich syntéze, zejména poměr Si/Al v systému a době reakce. Obecně delší reakční čas produkuje více krystalické produkty. [70].

Tab. 1 Produkty formující se při různých teplotách a obsahu vody během hydrotermálního ošetřování pevných aluminosilikátů [70]

Obsah vody	Teplota			
	Nízká		Vysoká	
	Nízký	Geopolymer ^a	Geopolymer ^b zeolit ^c	nebo
Vysoký	Hlinitokřemičitý gel ^d	Zeolit ^e		

^a : van Jaarsveld a kol. (1997), Cioffi a kol. (2003)

^b : Davidovits (1991), Bao a kol. (2003), Krivenko a Kovalchuk (2002)

^c : Akolekar a kol. (1997), Walton a kol. (2001)

^d : Dutta a kol. (1987), Subotić a kol. (1994)

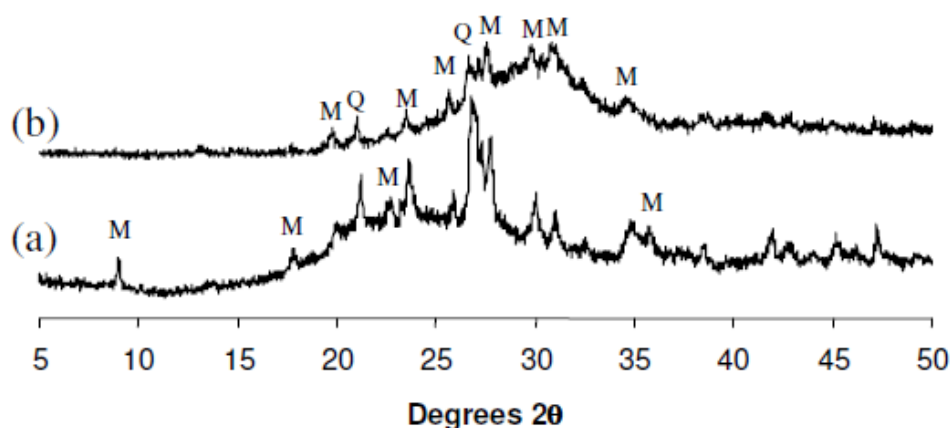
^e : Barrer (1966), Ciric (1968), Davis a Lobo (1992)

2.7 Mikrostruktura geopolymerů a techniky pro její studium

Jak již bylo uvedeno výše, struktura geopolymerů může být amorfní, semikrystalické až krystalické povahy v závislosti na podmínkách jejich syntézy, a je proto obtížné použít pro studium struktury běžné analytické techniky jako je XRD analýza, která se používá pro stanovení mineralogického složení krystalických látek. Z tohoto důvodu jsou pro studium struktur geopolymerů používány další fyzikálně-chemické metody, jako např. jaderná magnetická rezonanční spektroskopie (MAS NMR), infračervená spektroskopie (FTIR), transmisní elektronová mikroskopie (TEM) aj.

2.7.1 XRD (rentgenová difrakční analýza)

Většina geopolymerních struktur vznikajících za normální teploty a tlaku jsou rentgeno-amorfní. Základem teorie práškové RTG difrakční analýzy materiálů jsou úhly, při kterých vzniká difrakce od polykrystalických vzorků charakteristická pro jednotlivé mezivrstvy uvnitř krystalové struktury vzorku [71]. Proto materiály s podobnou vzdáleností mezivrstev a tím pádem podobnou krystalovou strukturou budou vytvářet podobné difrakční křivky. Redukcí (zmenšením) efektivní velikosti krystalů ve vzorku způsobí rozšíření píků pozorovaných na difraktogramu, difraktogramy zcela amorfních materiálů vykazují velmi široké, nevýrazné píky nebo vrcholy. Nicméně stanovit přesné hranice mezi „krystalickým“ a „amorfním“ materiálem je velmi složité.



Obr. 6 *Cu-K α RTG difraktogram (a) metakaolin (MetaStar 501, Imerys, UK) a (b) metakaolin/křemičitan draselný geopolymer s jmenovitým složením $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.65SiO_2$ vytvrzený na 70°C po dobu 24h. Všechny krystalické píky jsou přiřazeny k nečistotám v metakaolinu: muskovit (M) a křemen (Q).*

Tyto široké nevýrazné vrcholy jsou označovány jako „difúzní halo píky“ [22] a jsou obecně přiřazovány amorfnímu aluminosilikátovému gelu považovaného většinou autorů za primární pojivovou fázi přítomnou v geopolymerních systémech [29,37,38,74].

2.7.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Návrh korespondence mezi geopolymerací a syntézou zeolitu byl posílen užitím High resolution mikroskopických technik (metod, analýz) ke sledování formování fází uvnitř geopolymerních pojiv. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) ukázala, že geopolymerní fáze se zdá být velikosti nanočástic, s mnoha částicemi průměrné velikosti přibližně 5 μm , obklopené kontinuální fází. U geopolymerů studovaných pomocí elektronové difrakce byly prokázány různé stupně uspořádání struktury geopolymeru od krystalické, nanokrystalické nebo polykrystalické až po zcela amorfní strukturu geopolymeru [39, 70, 75, 76].

Jak již bylo zmíněno, je běžné, že nově vytvořené krystalické fáze nejsou identifikovatelné pomocí XRD analýzy. Tyto zdánlivě protichůdné výsledky při zkoumání geopolymerů za pomoci HREM a elektronové difrakce jsou způsobeny tím, že vzniklé produkty nelze identifikovat z důvodu limitu detekční (schopnosti) stupnice XRD analýzy.

2.7.3 FTIR infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78 – 1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000 - 4000 cm^{-1}), střední (4000 - 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200 - 10 cm^{-1}), přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0) [83].

Charakteristické vibrace geopolymérů jsou uvedeny v tabulce 2. Mnoho výzkumů se zabývá chováním hlavní vazby (Si-O-Al), která se nachází na cca 1000 cm^{-1} . Přibližný vztah mezi frekvencí této vazby a poměrem Si:Al aluminosilikátové struktury byl pozorován Milkeyem [84], který zjistil, že čím více atomů hliníku je ve struktuře geopolyméru, tím nižší je jeho výsledný vlnčet.

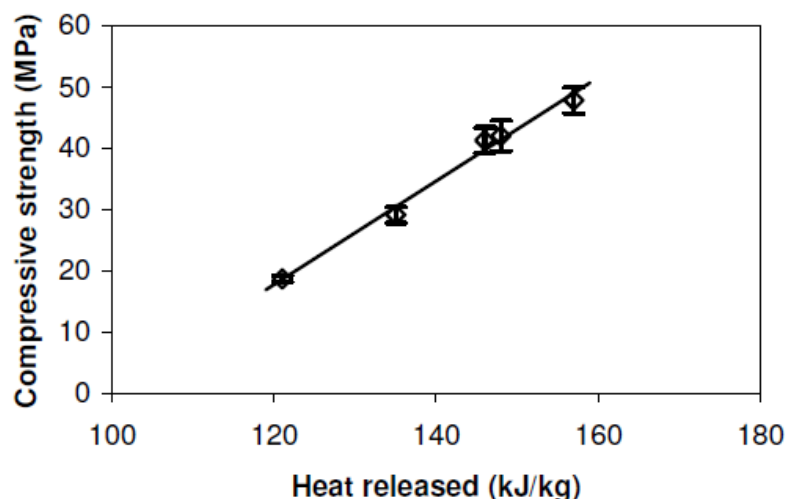
Tab. 2 Charakteristické pásy vibrací metakaolinu a geopolymerních matic [84]

Typy vibrací	Charakteristické pásy
valenční asymetrické Si–O–Si	$1090\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$
valenční asymetrické Si–O–Al	$1030\text{--}900\text{ cm}^{-1}$
valenční Si–OH	$980\text{--}900\text{ cm}^{-1}$
valenční tetraedrické Al–O	$\sim 820\text{ cm}^{-1}$
valenční oktaedrické Al–O	$\sim 730\text{ cm}^{-1}$
valenční symetrické Si–O	$\sim 700\text{ cm}^{-1}$
mřížkové (kruhové struktury)	$760\text{--}630\text{ cm}^{-1}$
deformační Si–O–Al	$500\text{--}420\text{ cm}^{-1}$
rovinné deformační Si–O/Al–O	$\sim 460\text{ cm}^{-1}$

2.7.4 Kalorimetrie

Další kvantitativní analytická metoda běžně užívaná pro analýzu geopolymizačního procesu je kalorimetrie. Množství dat bylo shromážděno za pomoci technik zahrnující diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) a isothermickou kondukční kalorimetrii (ICC) [37, 83, 84]. Nejvýznamnější výsledky získané k dnešnímu datu z kalorimetrických měření obecně spadají do jedné ze dvou kategorií: (1) určení korespondence mezi stupněm reakce a fyzikálními vlastnostmi, a (2) objasnění mechanismu reakce.

Data od Rahiera a kol. z roku 1996 [37] prezentované na obr. 7 vykreslují nejzřetelnější vztah mezi stupněm reakce a mechanickými vlastnostmi geopolymérů. Všechny stádia reakce mezi metakaolinem a roztokem alkalického křemičitanu byly pozorovány jako exotermické při ICC experimentech a reakční entalpie může být použita k přímému popsání rozsahu reakce [85].



Obr. 7 Závislost (vztah) mezi celkovou reakční entalpií a pevností produktu v geopolymere formovaného aktivací metakaolinu s křemičitanem sodným. Chybové úsečky representují jednu směrodatnou odchylku [37].

2.7.5 NMR (Nukleární Magnetická Rezonance)

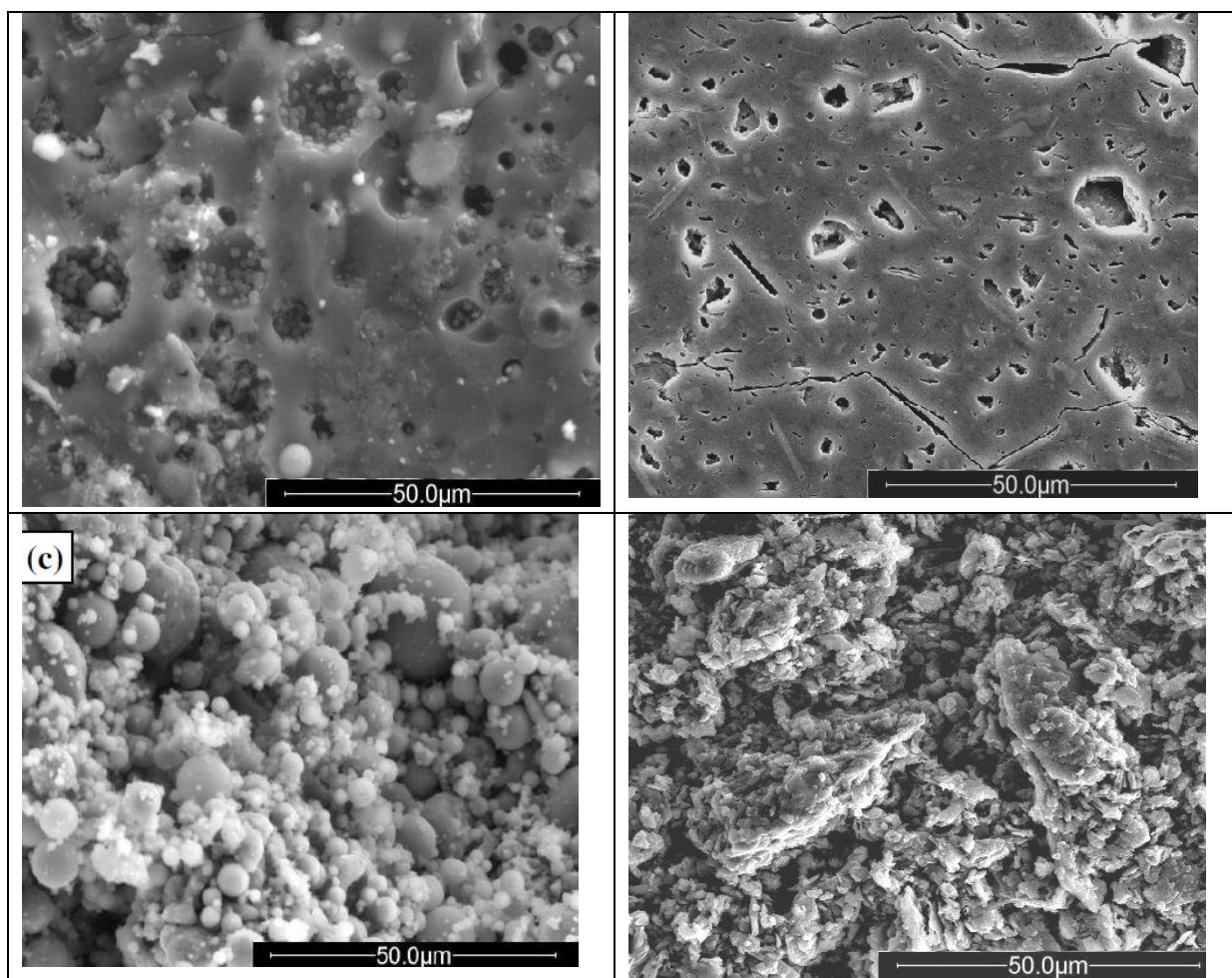
Jde o analytickou metodu, která na základě absorpce radiofrekvenčního záření vzorkem umístěným v silném magnetickém poli poskytuje informace o struktuře zkoumané látky. Atomové jádro se v nejjednodušším přiblížení skládá ze dvou částic – kladně nabitého protonu a elektricky neutrálního neutronu. Každá z těchto částic má důležitou vlastnost, která se nazývá spin. Zjednodušeně můžeme říct, že jde o směr rotačního pohybu částice. Hodnota spinu elementární částice (protonu nebo neutronu) může být $+1/2$ nebo $-1/2$. Součet spinů všech částic v jádře se nazývá jaderný spin. Tato charakteristika nám říká, jestli bude dané jádro vhodné pro NMR spektroskopii nebo ne. Pro vlastní měření jsou nejvýhodnější jádra se spinem $1/2$, např. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P [88].

Analýza geopolymérů prováděná pomocí spektrální nukleární magnetické rezonance (MAS-NMR) ukázala, že alkalické kationty zakotvené uvnitř geopolymerní pojivové fáze lze prokázat pomocí ^{23}Na MAS-NMR. Píky byly přiřazeny čtverné koordinaci hliníku při vyrovnávání záporného náboje na hliníkovém tetraedru. Nebyly pozorovány žádné kationty spojené s atomy kyslíku. Nepřítomnost vazeb kationtů s kyslíkem byla ověřena pomocí ^2H MAS-NMR spektra, které ukázalo, že nebyly přítomny žádné vazby hydroxylových skupin [89]. Povrch částic uvnitř gelové struktury musí nutně obsahovat nějaké hydroxylové skupiny, ale ty tvoří relativně malou část celkového vodíku v systému nato, aby byly pozorovatelné na NMR signálu. Nedostatek významnějšího množství vázaných kyslíkových atomů uvnitř gelových částic je zcela v rozporu s chováním, které by se dalo očekávat v případě geopolymérů ukazující jejich chování jako „skelné“, jak bylo předpokládáno v devadesátých letech minulého století [37].

2.7.6 Mikrostruktura geopolymérů

Navzdory podobnosti geopolymerních materiálů na úrovni molekulární struktury, rozdíly ve vlastnostech geopolymérů z různých surovin jsou jasně patrné. Snímky ze SEM

typických struktur pro geopolymery na bázi metakaolinu a popílku jsou zobrazeny na obr. 8. Mikrostruktura vzorku geopolymery na bázi metakaolinu na obr. 8b je homogenní, obsahující malé množství nezreagovaného materiálu na rozdíl od mikrostruktury vzorku geopolymery z popílku na obr. 8a, kde je vidět velké množství nezreagovaného materiálu spojeného dohromady geopolymerním gelem, který je podobný tomu na obr. 8b. I přes velké rozdíly ve fyzikálních vlastnostech těchto dvou vzorků se zdá, že pojivová fáze zodpovědná za mechanické vlastnosti má v obou případech podobnou strukturu. ^{29}Si MAS-NMR také ukazuje výrazné podobnosti v molekulové struktuře mezi popílkovým a metakaolinovým geopolymery [81].

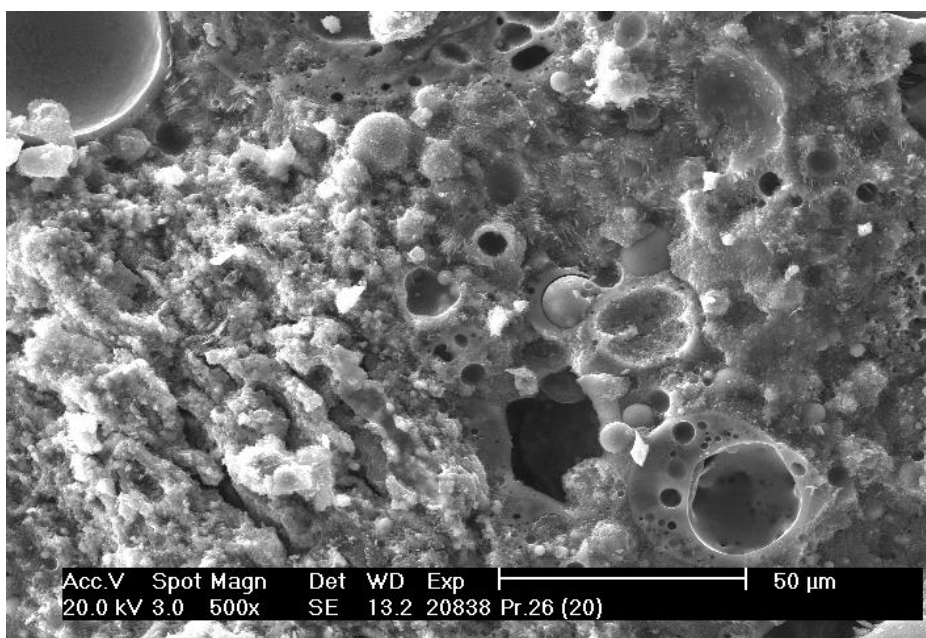


Obr. 8 Snímky ze SEM (a) geopolymery na bázi popílku a (b) geopolymery na bázi metakaolinu aktivované roztokem křemičitanu sodného s poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$, snímky (c) geopolymery na bázi popílku a (d) geopolymery na bázi metakaolinu aktivované roztokem hydroxidu sodného [81,86].

Je známo, že stavba mikrostruktury metakaolinového a popílkového geopolymery jsou závislé na množství rozpustného křemičitanu v aktivačním roztoku [91]. Obrázky 8c a 8d ukazují podobný vzhled geopolymerních vzorků při jejich aktivaci malým množstvím rozpustného křemičitanu v aktivačním roztoku. Tyto vzorky vykazují velmi porézní vzhled ve srovnání se vzorky, které vznikly za použití roztoků s větším množstvím rozpustného křemičitanu (obr. 8a a 8b). Ačkoliv výsledné geopolymery mají zásadní rozdíly

v rozpouštěcích vlastnostech a fázovém složení, byla sledována pozoruhodně podobná pojivová gelová fáze přítomná v obou systémech [81].

Geopolymery připravené alkalickou aktivací popílku (obr. 9), jak již bylo uvedeno výše, obvykle obsahují aluminosilikátovou polymerní fázi, části nezreagovaného popílku a póry, přičemž stavba mikrostruktury je závislá na druhu použitého aktivátoru. Jak je vidět na snímku vnitřní struktury popílkového geopolymery, struktura je tvořena majoritní amorfni fází. Jako minoritní fáze byly nalezeny zbytky krystalických fází pocházejících z původního popílku. Jedná se především o křemen a mullit. Složení amorfni fáze je (dle bodové analýzy ESEM) v rozmezí $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0,1 – 0,3 a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0,25-0,35. Ve struktuře popílkového geopolymery nebyly nalezeny krystalické útvary, jako krystalické aluminosilikáty či křemičitany sodné. Ve struktuře popílkového geopolymery nebyla zjištěna přítomnost fáze typu C-S-H a C-A-H, ettringitu ani $\text{Ca}(\text{OH})_2$, typických pro hydratovaný portlandský cement [20].



Obr. 9 Snímek ze SEM vnitřní struktury popílkového geopolymery [21]

Geopolymer připravený alkalickou aktivací popílku obsahuje převážně struktury typu $\text{AlQ}^4(4\text{Si})$. Ve spektrech ^{29}Si NMR MAS byl u popílkového geopolymery připraveného z hnědouhelného popílku z ČR nalezen jako hlavní posun koordinace $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ a $\text{SiQ}^4(2-3\text{Al})$. Koordinace $\text{Si}(0\text{Al})$ má minoritní zastoupení, což prokazuje průnik Al do sítě $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Ve spektrech ^{27}Al NMR byly nalezeny posuny 64,3, 51,9 a 3,5 ppm odpovídající koordinaci $\text{AlQ}_4(4\text{Si})$ a $\text{AlQ}_{2-3}(2-3\text{Si})$. Ve spektrech ^{23}Na NMR MAS byly nalezeny hlavní posuny -1,36, -2,83 a -7,97 ppm. Tyto údaje posunu Na odpovídají strukturám hydratovaných sodných aluminosilikátových skel [19]. Z těchto údajů lze usoudit, že Na je ve struktuře popílkových geopolymery slabě vázán ve formě $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$; $n = 2-8$, spíše než jako Na^+ . Tím vzniká předpoklad pro vyluhování Na ze struktury geopolymery a vytváří tak tendenci k tvorbě výkvětů, a to jak pro popílkové geopolymery, tak i geopolymery na bázi metakaolinu, které patří obecně k jedné z velkých nevýhod geopolymery. Vzhledem k povaze kationu sodíku a jeho slabému zakotvení ve struktuře geopolymery jsou kationy sodíku uvnitř struktury

geopolymeru mobilní a dochází k jejich pohybu společně s pohybem vlhkosti ve geopolymeru. Při difúzi obohacené vody o kationy Na^+ geopolymerem, kdy na povrchu dojde k jejímu odpaření, dochází k tomu, že povrch se obohacuje těmito kationy. Tyto kationy pak mohou reagovat s CO_2 obsaženým v atmosféře a vytvářet tak bílé usazeniny uhličitanů na povrchu geopolymeru, známých jako výkvěty. Částečného zamezení tvorby výkvětů lze dosáhnout použitím alkalického aktivátoru na bázi draslíku, protože draslík je silněji vázán ve struktuře geopolymeru, a také proto, že krystaly uhličitanu draselného jsou obvykle méně vizuálně výrazné než krystaly uhličitanu sodného. Další možností odstranění nebo výrazného omezení tvorby výkvětů je odstranění H_2O ze struktury (při výpalu) a přeměnou vazby Na, spojenou s výrazně nižší vyluhovatelností Na (až 100×), vedoucí k zamezení tvorbě výkvětů [92].

Struktura produktů při alkalické aktivaci popílků je zcela odlišná od produktů vzniklých alkalickou aktivací surovin s vysokým obsahem vápníku. Geopolymer na bázi popílků je porézní materiál. V oblasti nanopórů je pórovitost geopolymerů velmi podobná bez ohledu na podmínky přípravy. Způsob přípravy geopolymerů (vodní součinitel, složení alkalického aktivátoru) ovlivňuje pórovitost geopolymerů v oblasti 102 nm a více. Pevnost geopolymerů výrazně ovlivňují makropóry (103 nm a více), které vznikají zavlečením vzduchu do geopolymerů nebo jsou to částečně zreagované (duté) částice popílku. Tyto póry mají uzavřený charakter. V případě přítomnosti látek obsahujících Ca (struska) se pórovitost značně snižuje v důsledku koexistence geopolymerní fáze a C–S–H fáze a dosahuje se maximálních pevností geopolymerů. Celková pórovitost geopolymerů na bázi popílků je poměrně vysoká a dosahuje podle podmínek přípravy 20 až 40 %. Výsledky měření pórovitosti pomocí (BET) u popílkových geopolymerů také naznačují možnou přítomnost nanopórů. Mikropóry v intervalu 10^0 až 10^1 μm (kapilární póry) vytváří záměsová voda, která na rozdíl od hydratace portlandského cementu je v geopolymerech jen velmi málo chemicky vázaná [20, 21].

V případě použití plniva do popílkových geopolymerů nebyla nalezena přítomnost přechodové fáze s odlišným složením mezi geopolymerem a kamenivem, jako je tomu u betonů z portlandského cementu. Složení geopolymerů je prakticky stejné v těsné blízkosti kameniva i v hmotě geopolymerů. Modul pružnosti pro geopolymerní fázi byl naměřen $E = 36.1 \pm 5.1$ GPa. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami pro portlandský cement [20].

2.7.7 Analýza výsledků pevností geopolymerních materiálů

Nejčastěji používaným měřením úspěchu nebo neúspěchu geopolymerizačního procesu je pevnost v tlaku finálního produktu. Je to především díky nízké ceně a jednoduchosti testování a význam pevnosti je základním měřítkem pro možnost aplikace geopolymerů jako užitných materiálů ve stavebnictví. Vzhledem k široké škále produktů, velikostí vzorků, testovacích přístrojů a používaných postupů, není možné publikované výsledky přímo porovnávat mezi rozdílnými autory a dokonce ani mezi autory jedné výzkumné skupiny [8,11,33,39,94]. Testování pevnosti bylo především prováděno na geopolymerech připravených se sodnými aktivátory. Nicméně, nedávný výzkum ukazuje srovnatelné výsledky v mechanických vlastnostech pro systémy obsahující K^+ a Na^+ , takže i přes absenci významnějších dat pro srovnání je možné předpokládat, že trendy pevnosti pozorované

u geopolymérů obsahující Na^+ jsou aplikovatelné alespoň v obecném slova smyslu pro systémy obsahující ostatní kationty alkalických kovů [66, 95, 96].

2.8 Geopolymery na bázi odpadních surovin a jejich vlastnosti

Centrem zájmu současného zkoumání jsou aplikace geopolymerních produktů vyrobených z odpadních materiálů, kdy jejich trvanlivost, pevnost, odolnost proti ohni mnohdy překonávají tradiční materiály používané ve stavebním průmyslu. Vlastnosti geopolymérů na bázi odpadních surovin jsou v mnoha směrech lepší ve srovnání s běžnými betony na bázi portlandského cementu a rozvoj schopnosti přizpůsobit složení geopolymery pro požadované vlastnosti bude dále rozvíjet tuto výhodu.

Velmi diskutovaným a významným použitím geopolymérů v odpadovém hospodářství je využití jejich matrice k imobilizaci kationových radioaktivních a/nebo odpadů obsahujících toxické látky [97-99]. Díky presentované nízké propustnosti, odolnosti proti působení kyselin a trvanlivosti geopolymerních pojiv z nich dělají ideální řešení pro skládky založené na imobilizaci nebezpečných odpadů. V těchto aplikacích byly testovány jak geopolymery na bázi popílku, tak na bázi metakaolinu, a oba se prokázaly být úspěšnými v imobilizaci nebezpečných látek.

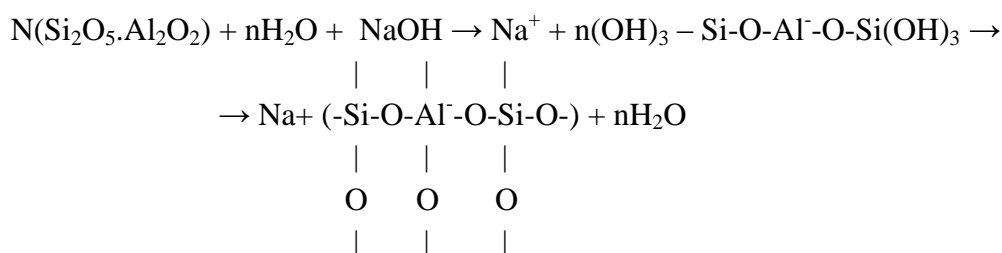
2.8.1 Využití popílku v geopolymerech

Vývoj techniky pro zpracování a výrobu geopolymérů, která umožňuje kontrolovat složité a náročné reologické vlastnosti popílkových geopolymerních past, malt a betonů, dává možnost výroby velkých objemů geopolymerních produktů a je považována za klíč k širšímu využití této technologie pro výrobu těchto materiálů. Zahraniční studie uvádějí, že náhled do reologické charakteristiky geopolymérů poskytuje možnost nastavení jejich chování a vlastností a znalost těchto vlastností může být použita jako způsob kontroly nastavení chování a je potřebná pro komerční využití těchto materiálů jako náhrady stávajících betonů [37, 72, 74]. Bylo také zjištěno, že i po zatvrdnutí geopolymérů dochází stále k reakčním procesům, které výrazně zvyšují pevnost v průběhu několika dalších let, zejména v případě geopolymerních materiálů na bázi vysokopecní strusky [100]. To může souviset s transformací metastabilních amorfních gelových fází do stabilnějších krystalických fází nebo to může být způsobeno zcela jinými faktory. Možnost využití popílků pro výrobu geopolymérů se začala zkoumat poměrně nedávno, nejsou tedy k dispozici výsledky jejich chování v řádu desítek let. To má zásadní význam pro široké využití geopolymérů ve stavebnictví, kde se životnost prvků měří na desetiletí a tento problém bude pochopitelně vyřešen v průběhu času.

Jedním z problémů spojených s využíváním popílků pro přípravu geopolymérů je, že v daném vzorku popílku jsou obsaženy částice různé velikosti, morfologie, složení a reaktivity [101], přičemž relativní poměry rozdílů částic jsou výrazně závislé na podmínkách, za kterých popílek vzniká a na složení suroviny dávkované do kotle, a proto schopnost produkovat geopolymery s konstantními fyzikálními vlastnostmi navzdory variabilitě použitých surovin bude hrát významnou roli v určování použitelnosti geopolymery pro zhodnocení popílku jako odpadu z různých zdrojů [102]. Bylo

pozorováno, že výsledné pevnosti geopolymérů se výrazně liší i při použití popílků zdánlivě podobného složení, ale z různých zdrojů, stejně tak různé série popílků ze stejného zdroje [32,103]. Proto výroba konzistentního geopolymerního produktu ze surovinového zdroje s kolísajícími fyzikálně-chemickými vlastnostmi bude vyžadovat hlubší pochopení vlivu různých parametrů při syntéze na vlastnosti vznikajícího geopolyméru tak, aby tyto parametry mohly být nastaveny přesně pro specifikovaný produkt.

Z pohledu chemického složení popílku je nepochybně nejvýznamnější faktor obsah reaktivních sloučenin křemíku. Křemík je hlavní složkou vnitřní struktury produktů geopolymerační reakce, tvořených při alkalické aktivaci popílků. Reaktivní křemičitany obsažené v popílku jsou rozpouštěny ve vysoce zásaditých podmínkách a dochází k tvorbě polymerních vazeb Si-O-Al. Tento proces může být schématicky popsán následně:



Aluminosilikátový gel nebo „zeolitický prekursor“

Jak již bylo uvedeno výše, tento hlavní reakční produkt (XRD amorfni) aluminosilikátový gel může a bývá označován jako „zeolitický prekursor“ a je odpovědný za mechanické vlastnosti těchto pojiv. To znamená, že vysoký obsah reaktivních sloučenin křemíku způsobuje tvorbu velkého množství aluminosilikátového gelu a potenciál možnosti dosažení vysoké pevnosti vzniklého popílkového materiálu.

Obsah skelné fáze v popílku ovlivňuje kinetiku aktivačního procesu, který ovlivňuje množství aluminosilikátů, které se mohou rozpustit v zásaditém prostředí a stejně tak rychlost rozpouštění. Jakmile je popílek smíchán s alkalickým roztokem dochází k rychlému rozpouštění obsažených skelných fází. V takovém případě není dostatek času a prostoru na to, aby gel mohl přejít do uspořádaných (krystalických) struktur jako je tomu v případě tvorby zeolitů. To je důvodem, proč jsou reakční produkty vzniklé alkalickou aktivací popílku amorfni případně semikrystalické povahy.

Souhrnně je možné říci, že hlavní charakteristiky popílku použitelného pro přípravu geopolymerních materiálů poměrně dobrých mechanických vlastností jsou, že popílek obsahuje nanejvýš 5 % nespáleného materiálu, obsah oxidu železitého není vyšší než 10 %, popílek obsahuje do 10 % CaO, obsah reaktivního křemíku se pohybuje mezi 40 až 50 %, obsah částic s velikostí menší než 45 μm je mezi 80 až 90 % a také obsahuje vysoký podíl skelné fáze [103].

2.8.1.1 Vliv obsahu kationu na geopolymery na bázi popílku

Vápník

Vliv přítomnosti Ca^{2+} na geopolymery byl předmětem mnoha výzkumů [86, 104]. Množství a forma přidaných Ca^{2+} iontů hraje významnou roli při určování fyzikálních vlastností výsledného geopolymery. Množství rozpuštěného křemičitanu v aktivačním roztoku je také významné v určování vlivu vápníku na výsledný produkt reakce díky kontrolování hodnoty pH aktivačního roztoku, a tím ovlivňující relativní stabilitu různých sraženin obsahujících vápník. Zejména přidavek silně zásaditého aktivačního roztoku k popílku obsahujícího vápník vede k rychlému rozpouštění vápníku z popílku a následné vysrážení v podobě $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tento efekt vede ke snížení hodnoty pH aktivačního roztoku díky odstranění OH^- iontů, které pak výrazně ovlivní rychlost procesu dalšího rozpouštění/srážení při geopolymeryzační reakci. Lee a van Deventer v roce 2002 [91] pozorovali, že přidavek i malého množství vápníku v podobě rozpustné soli k popílku třídy F (popílek s nízkým obsahem Ca) výrazně zvýší rychlost tuhnutí popílkového geopolymery. Jak již bylo uvedeno výše v této kapitole, bylo pozorováno, že obsah CaO nad 3 % hm. zasahuje do průběhu krystalizace při syntéze zeolitů [105].

Železo

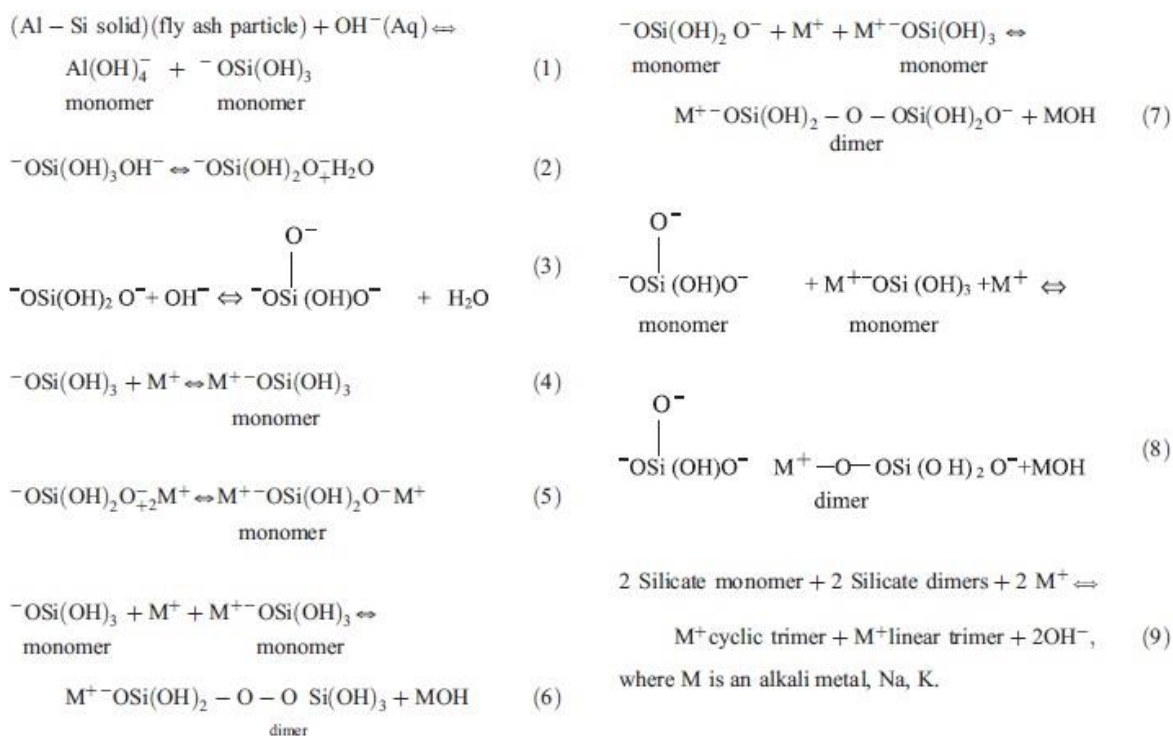
Většina popílků třídy F bude obsahovat značné množství Fe v různých formách ($\text{Fe}^{2+/3+}$) buď v původní podobě nebo v modifikované formě ve skelných fázích, nebo v samostatné formě například maghemitu nebo magnetitu [102]. Daux a kol. v roce 1997 [104] ukázali, že při rozpouštění čedičového skla obsahujícího velké množství Fe^{3+} za mírných alkalických podmínek, se Fe^{3+} vysráží a rozpustí mnohem rychleji, než se vysráží Si a Al. Je to s největší pravděpodobností díky tomu, že reaktivní forma Fe během geopolymeryce se chová podobně a vysráží se velmi rychle v podobě hydroxidu nebo oxyhydroxidových fází. To je pak velmi podobné účinkům, které jsou popsány výše v souvislosti se srážením $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dojde k odstranění iontů OH^- z roztoku, a proto se zpomalí rozpouštění zbývajících popílkových částic. Úloze železa v popílku v geopolymerních systémech je v současné době věnována značná pozornost z důvodu možnosti využití geopolymerní matrice k imobilizaci arsenu. Bylo pozorováno, že arsen, když je imobilizován v geopolymery na bázi popílku, se slučuje se složkami bohatými na železo obsaženými v popílku [106]. Nicméně, podobné slučování nebylo pozorováno v případě přídavku železa do geopolymerní směsi v podobě Fe_2O_3 , což naznačuje, že slučování arsenu je primárně omezeno na železo nebo hydroxidy a oxyhydroxidové části, které jsou přítomny ve skelné fázi popílku reagující s alkalickými roztoky, ačkoliv silná sorpce sloučenin arsenu za určitých podmínek na oxid železitý je dobře známá [107]. To dále zdůrazňuje, jak důležitý je správný výběr aktivačního roztoku pro řešení konkrétní aplikace, jak alkalita systému bude určovat relativní stabilitu a stavy nábojů různých částic s obsahem arsenu a železa a bude tedy hrát významnou roli při určování účinnosti imobilizace arsenu.

2.8.1.2 Trvanlivost a odolnost popílkových geopolymérů

Jak již bylo zmíněno, geopolymery se vyznačují svou vysokou odolností a trvanlivostí, díky jejich charakteristickým vlastnostem spojených s jejich typickou vnitřní strukturou. Tématem trvanlivosti a odolnosti proti působení agresivních prostředí se zabývalo mnoho zahraničních i tuzemských vědeckých pracovníků a bylo zjištěno, že geopolymery jsou obecně odolné proti UV i IR záření, proti působení mrazu a zmrazování, kdy popílkový geopolymer vystavený 150 zmrazovacím a rozmrazovacím cyklům nevykazoval žádné viditelné poškození a jeho pevnost klesla na 70 % původní pevnosti, což ukazuje na vynikající odolnost proti působení mrazu [108].

Geopolymery resp. geopolymerní malty na bázi popílků byly také podrobeny studiu odolnosti proti působení agresivních prostředí. Byl zkoumán vliv působení roztoku NaCl, kdy vzorky vykazovaly kontinuální nárůst pevnosti po celou dobu expozice vzorku působení roztoku NaCl, které trvalo 720 dní. RTG analýzou nebyly zaznamenány žádné nově vzniklé krystalické fáze, kromě těch nacházejících se v původním popílku. Nebyly identifikovány typické krystalické fáze přítomné při vystavení působení portlandského cementu jako např. ettringit $C_6AS_3H_6$ nebo Friedlova sůl $C_4A \cdot CaCl_2 \cdot H_{11}$, způsobující rozrušování vnitřní struktury díky krystalizačnímu tlaku. Podobné chování bylo zaznamenáno i v případě vystavení geopolymérů působení roztokům síranu sodného, který v případě materiálu na bázi cementu způsobuje tvorbu ettringitu a s ní související rozrušování vnitřní struktury [19].

Studium popílkových geopolymérů vystavených působení agresivnímu prostředí se ve svých experimentech věnoval Bakharev [82], který ve své studii publikoval princip degradace geopolymérů působením kyselin. K pochopení principu degradace je třeba vrátit se na začátek geopolymerní reakce a tvorbě geopolyméru. Vznik geopolyméru lze vyjádřit následujícími reakcemi:

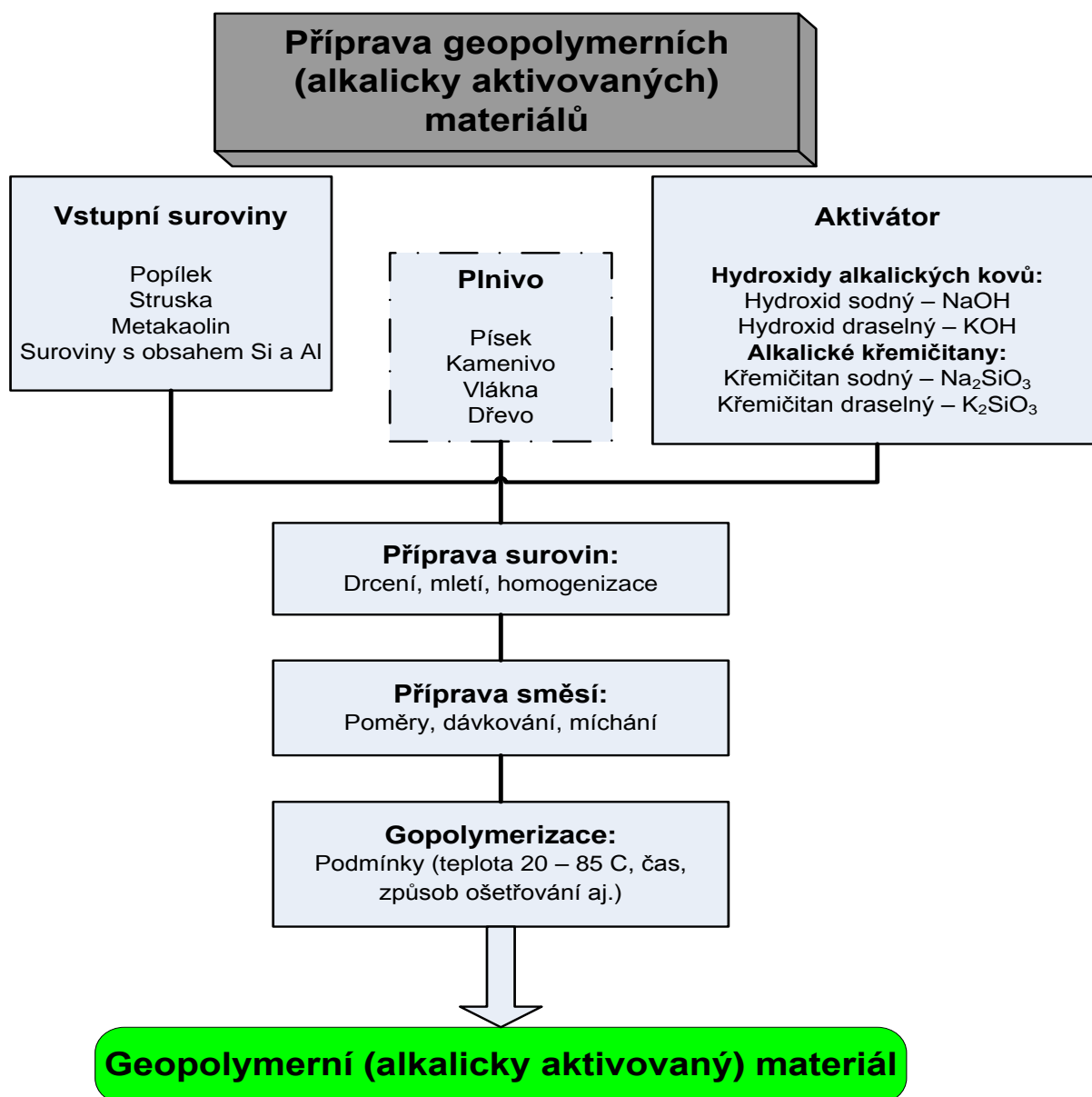


Reakce (1) popisuje rozpouštění popílkových částic a je závislá na pH roztoku, na struktuře a povrchových vlastnostech popílkových částic. Reakce (1) až (3) popisují hydratační reakce, kde OH^- anionty reagují s Al-Si za vzniku $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a $-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$. Reakce (4) a (5) představují reakce, ve kterých reaguje kationt alkalického kovu M^+ s $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a $-\text{OSi}(\text{OH})_3$, aby došlo k vyvážení negativního náboje. Kondenzaci páru kation – anion popisují reakce (6) až (9), které popisují kondenzaci iontů diméru a triméru. V systému s aktivátorem tvořeným křemičitanem sodným vznikají složitější polymerní silikátové struktury jako tetraméry, pentaméry, hexaméry, oktaméry, nonaméry a jejich sloučeniny. Z devíti reakcí uvedených výše je možné vidět, že v případě snížení koncentrace alkalického roztoku kyselým prostředím dochází k obrácení směru reakce směrem doleva a v kyselém prostředí tedy roste koncentrace monomérů, dimérů a trimérů díky neutralizaci MOH kyselinou. V reakcích (6) až (9) dochází vlivem snížení pH k depolarizaci vytvořených křemičitých složek. Kromě toho může také dojít k náhradě iontů M^+ ionty H^+ , což má za následek zvýšení koncentrace iontů kyseliny křemičité a dimérů v systému. Toto chování je v souladu, které popsal ve své práci Iller [86], který uvádí, že v kyselém prostředí se z křemičitanů uvolňuje kyselina křemičitá. U geopolymérů uložených v roztoku kyseliny sírové byl v tomto roztoku pozorován vznik amorfního oxidu křemičitého. Kyselina křemičitá je nejstabilnější při $\text{pH} = 2$ až 3, nicméně stárnutím se z přesyceného roztoku vytváří pevné amorfní fáze oxidu křemičitého. Tento oxid křemičitý se objevuje ve formě koloidních částic, sraženiny nebo gelu. Interakce geopolymérů s roztoky kyselin mohou také způsobit nahrazení kationtů (Na, K) v polymerech ionty vodíku.

V případě vystavení geopolymérů přímému účinku působení silných kyselin může mít za následek přímou reakci s aluminosilikátem a dealuminaci geopolymerní struktury. Ta způsobí porušení Si-O-Al vazeb a zvýší se počet Si-OH a Al-OH skupin v geopolyméru a v roztoku se zvýší množství kyseliny křemičité a dimérů. Z tohoto důvodu dochází ke ztrátě hmotnosti a pevnosti geopolyméru, přičemž polymerní struktury s poměrem Si/Al=1 jsou kyselinou napadány nejvíce [82].

2.9 Čerstvý geopolymér a výrobní proces

Doposud bylo publikováno jen velmi málo informací zabývajících se chováním čerstvých geopolymérů. Bylo zjištěno, že při užití metakaolinu jako vstupní suroviny má čerstvá geopolymerní pasta vysokou viskozitu a soudržnost během míchání. Proto je pro míchání geopolymerních past a malt doporučeno používat míchačky s nuceným oběhem a ne míchačky gravitačního typu. Dále bylo uvedeno, že se vzrůstající dobou míchání roste viskozita i teplota čerstvého geopolyméru, a proto se snižuje jeho zpracovatelnost. Výrobní proces geopolymerní pasty obvykle zahrnuje suché míchání vstupních surovin, poté je dávkován alkalický roztok a následuje opětovné míchání. Pro zlepšení zpracovatelnosti je tedy předpoklad užití přísad na snížení viskozity a koheze směsi [13,17,21]. Zjednodušený postup přípravy geopolymérů je uvedeno na následujícím schématu.



Obr. 10 Schéma přípravy geopolymerních materiálů

2.10 Závěr

Z existujících publikovaných experimentálních dat a ve srovnání s příbuznými systémy hydrotermální syntézy minerálů je vidět, že při geopolymeraci popílku tvoří významnou složku pojivové fáze nanokrystalické struktury, podobající se nukleím, na nichž dochází ke krystalizaci zeolitů. Spojením těchto nanokrystalů se zbývajícím hlinitokřemičitým materiálem ve formě amorfních gelů dochází k vytváření minerálního pojiva, obecně uváděného jako „geopolymer“, který se vyznačuje výbornými užitnými vlastnostmi. Nezreagované částice tuhého hlinitokřemičitého materiálu jsou vázány v této matici buď chemicky anebo fyzikálně, stejně jako všechny přítomné nereaktivní částice. Stupeň uspořádání nanokrystalů v pojivové fázi je rozhodujícím faktorem pro fyzikálně-chemické vlastnosti geopolymerního produktu a je určen složením směsi a podmínkami, při kterých

reakce probíhá. Použitím aktivačních roztoků na bázi alkalických křemičitanů vznikají produkty s nižší krystalinitou než v případě použití hydroxidů. Tento jev, v přítomnosti rozpustných křemičitanů, je možné přičíst rychlé nukleaci pevných produktů v okolí rozpuštěných hlinitokřemičitých částic. Identifikace zeolitových nanokrystalů v geopolymerním pojivu je potenciálně velmi významný postřeh, neboť poskytuje souvislost mezi chemickým složením a technickými vlastnostmi geopolymerních materiálů. Kromě toho lze nyní použít velké množství již známých znalostí o chemii a vlastnostech hlinitokřemičitých zeolitů pro další pochopení chování geopolymery, zejména s ohledem na přizpůsobení geopolymerní matrice pro optimalizaci vlastností v určitých aplikacích. Využití popílku pro geopolymery bylo předmětem výzkumu a komerčního zájmu v posledním desetiletí. Geopolymerace poskytuje možnost využití i těch zdrojů popílku, které nejsou v současné době zcela využívány. Nicméně, variabilita vlastností popílku z různých zdrojů a dokonce i ze stejného zdroje v různých sériích, vyžaduje vytvoření zcela kvantitativního pochopení účinků různého složení, syntéz a následných parametrů geopolymerního produktu pro jejich možnost komerčního využití ve stavebním průmyslu.

3 CÍL PRÁCE

Disertační práce je zaměřena na vývoj, přípravu a studium vlastností geopolymerního pojiva na bázi elektrárenských popílků a jemně mletého cihelného střepe. Hlavním cílem této práce je studium procesu alkalické aktivace popílků vznikajících při spalování uhlí v tepelných elektrárnách na území ČR, které nejsou dosud plně využívány v technologii betonu ani v jiných technologiích, a dále cihelného střepe, který vzniká jako odpad při výrobě kalibrovaných cihelných prvků.

Cíle práce lze definovat v následujících bodech:

- Charakterizace surovin vhodných pro alkalickou aktivaci
- Identifikace faktorů ovlivňujících geopolymeraci
- Optimalizace geopolymerace
- Stanovení vlastností geopolymerů – mechanické a lomově-mechanické vlastnosti, fázové složení, mikrostrukturu, odolnost proti agresivnímu prostředí
- Doporučení vhodného způsobu aktivace vybraných surovin.

Na základě kritického zhodnocení dosud publikovaných prací byly vytyčeny cíle disertační práce, které jsou podrobně rozpracovány do 5 základních etap v kapitole o metodice práce.

4 POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ

4.1 Stanovení velikosti částic

Stanovení velikosti a zastoupení částic popílků a ostatních surovin bylo provedeno za pomoci laserového analyzátoru Mastersizer 2000E System EPA5011 od firmy Malvern. Laserové přístroje pro měření velikosti částic pracují na principu stínění a odrazu laserového paprsku procházejícího kyvetou s rozptýleným vzorkem materiálu. Úhel odrazu laserového paprsku je nepřímo úměrný velikosti částic v kyvetě, čím menší je velikost částic, tím větší je úhel odrazu laseru. Dále je měřena intenzita laserového záření, která klesá se zvětšujícím se objemem částic. Velké částice tak odrážejí laserový paprsek v malém úhlu a ten s velkou intenzitou dopadá na detektor, zatímco malé částice lámou paprsek ve velkém úhlu s nízkou intenzitou záření. Směr odrazu paprsku je využíván ke stanovení velikosti částic. Pro výpočet je používána teorie MIE (teorie rozptylu elektromagnetického záření částicemi, vyvinutá Gustavem Mie v roce 1908).

4.1.1 Měrný povrch cementů a příměsí, ČSN EN 196-6

Stanovení měrného povrchu popílků a cihelného střepu bylo provedeno dle normy pro cementy ČSN EN 196-6 permeabilní metodou (Blaine). Jemnost mletí se vyjadřuje jako měrný povrch vypočtený z času, který je potřebný pro průtok určitého množství vzduchu zhutněným lůžkem popílku nebo jiné suroviny dané velikosti a porozity. Měrný povrch je úměrný druhé odmocnině času potřebného k průtoku vzduchu zhutněnou surovinou. Současně se pyknometricky stanovuje u jednotlivých popílků a surovin měrná hmotnost, která je potřebná pro stanovení měrného povrchu.

4.1.2 Stanovení pucolánové aktivity

Stanovení pucolánové aktivity se provádí Chapelleho testem, kdy se navážka vzorku a CaO ve vodní suspenzi vaří pod zpětným chladičem. Po ukončení varu a částečném ochlazení se přidá sacharóza a po 10 minutách míchání na magnetické míchačce se roztok přefiltruje Büchnerovou nálevkou. Alikvótní díl filtrátu se titruje odměrným roztokem HCl. Ze spotřeby HCl se vypočítá koncentrace iontů OH^- a Ca^{2+} , tj. množství nezreagovaného CaO. Výsledkem je množství CaO v mg, který zreaguje s 1 g pucolánu.

4.1.3 Rentgenová difrakční analýza

Metoda rentgenové analýzy (RTG) využívá difrakce záření na částicích tvořících krystalovou mřížku, která je mimo jiné charakterizována mezivinnou vzdáleností, charakteristickou pro každý krystal. Z porovnání hodnot mezimřížkových vzdáleností různých minerálů a hodnot mezimřížkových vzdáleností zkoumané látky stanovené RTG lze určit, jaké minerály jsou ve zkoumané látce obsaženy.

RTG analýza byla provedena na práškových vzorcích, které byly připraveny mletím ve vibračním laboratorním mlýnku, a poté byly vzorky přesáty přes síto 0,063 mm. RTG analýza byla provedena na přístroji Bruker D8 Advance.

4.1.4 Rastrovací elektronová mikroskopie

Analýza mikrostruktury vzorků byla prováděna rastrovacím elektronovým mikroskopem JEOL 840 a v souladu s Metodickým postupem VUT FAST, č. 30-33/1.

4.1.5 Měření konzistence malt na střešacím stolku

Čerstvá malta se zhutní ve formě tvaru komolého kužele. Po zvednutí komolého kužele, vzdálenost, o kterou poklesl beton, udává konzistenci betonu. Příprava zkušebních těles, postup při zkoušce a vyhodnocení bylo provedeno dle příslušné normy ČSN EN 12350-2.

4.1.6 Objemová hmotnost

Ztvrdlé těleso bylo změřeno 3krát v příčném směru a jednou v podélném směru, z hodnot byl vypočten objem. Z hmotnosti tělesa a objemu byla stanovena objemová hmotnost.

4.1.7 Pevnost v tlaku

Z důvodu absence příslušné legislativy na zkoušení pevnosti v tlaku geopolymerů byly použity postupy a výpočty z norem vztahujícím se ke zkouškám pevnosti cementu a betonu. Pro zkoušení pevnosti v tlaku geopolymerních past byla použita norma ČSN EN 196 – 1 Metody zkoušení cementu a pro zkoušení pevnosti v tlaku malt byla použita norma ČSN EN 12390-3 Pevnost zatvrdlého betonu v tlaku. Pevnost past byla zkoušena na tělesech velikosti 20×20×100 mm, zkušební tělesa pro malty měla velikost 40×40×160 mm. Pevnost v tlaku byla zkoušena na zlomcích zkušebních těles po stanovení pevnosti v tahu za ohybu.

4.1.8 Lomové charakteristiky

Mezi lomové charakteristiky patří především lomová energie a lomová houževnatost, obvykle jsou doplněny stanovením hodnot modulu pružnosti. Stanovením lomových charakteristik je možné získat více informací o křehkosti a tažnosti materiálu a kvantifikovat tak jeho odolnost proti šíření trhlin. Lomové charakteristiky doplňují klasickou informaci o materiálu v podobě pevnostních charakteristik. Stanovují se analýzou dat ze zkoušky tříbodovým ohybem Three-Point-Bending (3 PBT). Před zkouškou tříbodovým ohybem byl u zkušebních vzorků velikosti 40x40x160 mm proveden v polovině rozpětí vzorku zářez, a to do jedné třetiny výšky vzorku.

4.1.9 Vysokotlaká rtuťová porozimetrie

Vysokotlaká rtuťová porozimetrie (VPR) se používá k určení velikosti mikropórů v rozmezí od 100 μm do 0,01 μm a ke stanovení jejich objemu ve vzorcích.

Metoda je založena na vnikání rtuti do mikropórů vzorku vlivem definovaného rovnoměrně se zvyšujícího tlaku. Určení velikosti mikropórů je založeno na chování nesmáčivých kapalin v kapilárách, které v kapilárách snižují výšku hladiny, nastává kapilární deprese. Ze známých hodnot povrchového napětí rtuti a jejího smáčecího úhlu lze vyvodit vztah mezi poloměrem mikropóru a minimálním tlakem, který způsobuje vnikání rtuti do daného mikropóru. Měření objemu mikropórů bylo prováděno ve skleněném penetrometru na vzorcích o objemu cca 1 cm³ na přístroji PoreSizer 9300 (Micrometrics).

4.1.10 Chemická odolnost

Z hlediska trvanlivosti stavebních prvků je také důležitá chemická odolnost. Vzhledem k absenci příslušné legislativy byly vzorky zkoušeny podle metodiky ÚCHE. Chemická odolnost se stanovuje při pokojové teplotě, přičemž se k simulaci korozních prostředí používají definované roztoky kyselin a solí. Výsledkem je stanovení koeficientu chemické odolnosti, udávající poměr pevnosti v tlaku/taku za ohybu tělesa po zmrazování a referenčního nezmrazovaného tělesa.

5 METODIKA PRÁCE

Metodika práce je rozdělena do 5 základních etap, které jsou podrobně rozpracovány v následujících odstavcích a konkretizovány v blokových schématech.

Na základě rešerše byly vybrány potenciálně vhodné suroviny, dostupné v ČR, pro alkalickou aktivaci a výrobu geopolymérů. Před zahájením systematických experimentálních prací byly provedeny pilotní experimenty, které charakterizovaly chování jednotlivých materiálů při alkalické aktivaci. Primární surovinou byl popílek, hnědouhelný z Elektrárny Chvaletice, a.s., černouhelný z Elektrárny Dětmarovice, a.s. Dále byl použit popílek ze spalování biomasy z Dřevozávodu Pražan s.r.o. Polička a fluidní popílek z Elektrárny Hodonín. K aktivaci bylo využito i několik druhů cihelných střepů, které jsou odpadem v cihlářském průmyslu. Jednalo se o střepy ze závodu TONDACH ČR s.r.o. ve Šlapanicích, cihelný prach z broušení cihel HELUZ FAMILY od firmy HELUZ cihlářský průmysl v.o.s. ze závodu Hevlín a antuka vyráběná firmou CIVAS s.r.o. Kostelec nad Orlicí. Průmyslově vyráběnou surovinou použitou pro výrobu geopolyméru byl metakaolin MEFISTO K05 z Českých lupkových závodů, a. s., Nové Strašecí. Metakaolin byl aktivován samostatně a dále se v několika případech používal jako příměs k modifikaci několika směsí s popínkem.

5.1 I. Etapa

Stěžejním krokem první etapy byl výběr vstupních surovin na základě získaných informací z dostupných zdrojů vhodných pro možnou alkalickou aktivaci a syntézu geopolymérů. Přihlíženo bylo také k produkovanému množství vybraných surovin.

Vstupní suroviny byly v této části práce podrobeny analýzám, z jejichž výsledků byly vyvozeny závěry, které sloužily pro stanovení jejich využití. V některých případech byly suroviny upravovány, popílků, antuka a cihelné střepy byly před použitím pomlety v laboratorním kulovém mlýně. Výsledky stanovení charakteristických vlastností surovin sloužily jako podklad pro zpracování II. etapy práce. Blokové schéma I. etapy je znázorněno v kapitole 5.5.1.

5.2 II. Etapa

Na základě získaných výsledků a poznatků z první etapy byly v druhé etapě navrženy základní receptury, které sloužily pro prvotní ověření možnosti použití alkalické aktivace vybraných popílků pro přípravu geopolymérů. Z navržených receptur a vybraných surovin byla vyrobena zkušební tělesa a byly provedeny pilotní experimenty. V této etapě byl také aktivován metakaolin, z něhož byl připraven čistý geopolymér, který částečně sloužil jako referenční surovina pro srovnávání úspěšnosti alkalické aktivace ostatních surovin. Na základě dosažených výsledků mechanických vlastností geopolymérů připravených aktivací jednotlivých popílků byla další etapa práce zaměřena na detailnější studium alkalické aktivace vybraných popílků pro přípravu geopolymérů. Blokové schéma II. etapy je znázorněno v kapitole 5.5.2.

5.3 III. Etapa

Třetí etapa práce byla zaměřena na podrobné studium vybraného geopolymery na bázi hnědouhelného popílku z elektrárny Chvaletice a.s. Byl zkoušen vliv hodnoty silikátového modulu, množství aktivátoru, předúprava popílku, vliv teploty ošetřování, použití plniva na vlastnosti popílkového geopolymery. Podstatnou součástí této etapy bylo stanovení vlastností ztvrdlého produktu, tj. pevnost v tlaku, v tahu za ohybu, pórovitost, objemová hmotnost a smrštění. Pozornost byla také věnována mikrostruktuře vzniklých geopolymery pomocí elektronové mikroskopie, u vybraných vzorků byla provedena RTG difrakční analýza k získání informace o přítomnosti krystalických fází. U vybraných popílkových geopolymery se stanovovaly základní lomově-mechanické vlastnosti. Popílkové geopolymery byly v této etapě také zkoušeny na jejich odolnost proti působení vysokých teplot a agresivních kyselých a síranových prostředí. Na základě vyhodnocení získaných výsledků byly vybrány receptury, které poskytly produkt s nejlepšími vlastnostmi. Blokované schéma III. etapy je znázorněno v kapitole 5.5.3.

5.4 IV. Etapa

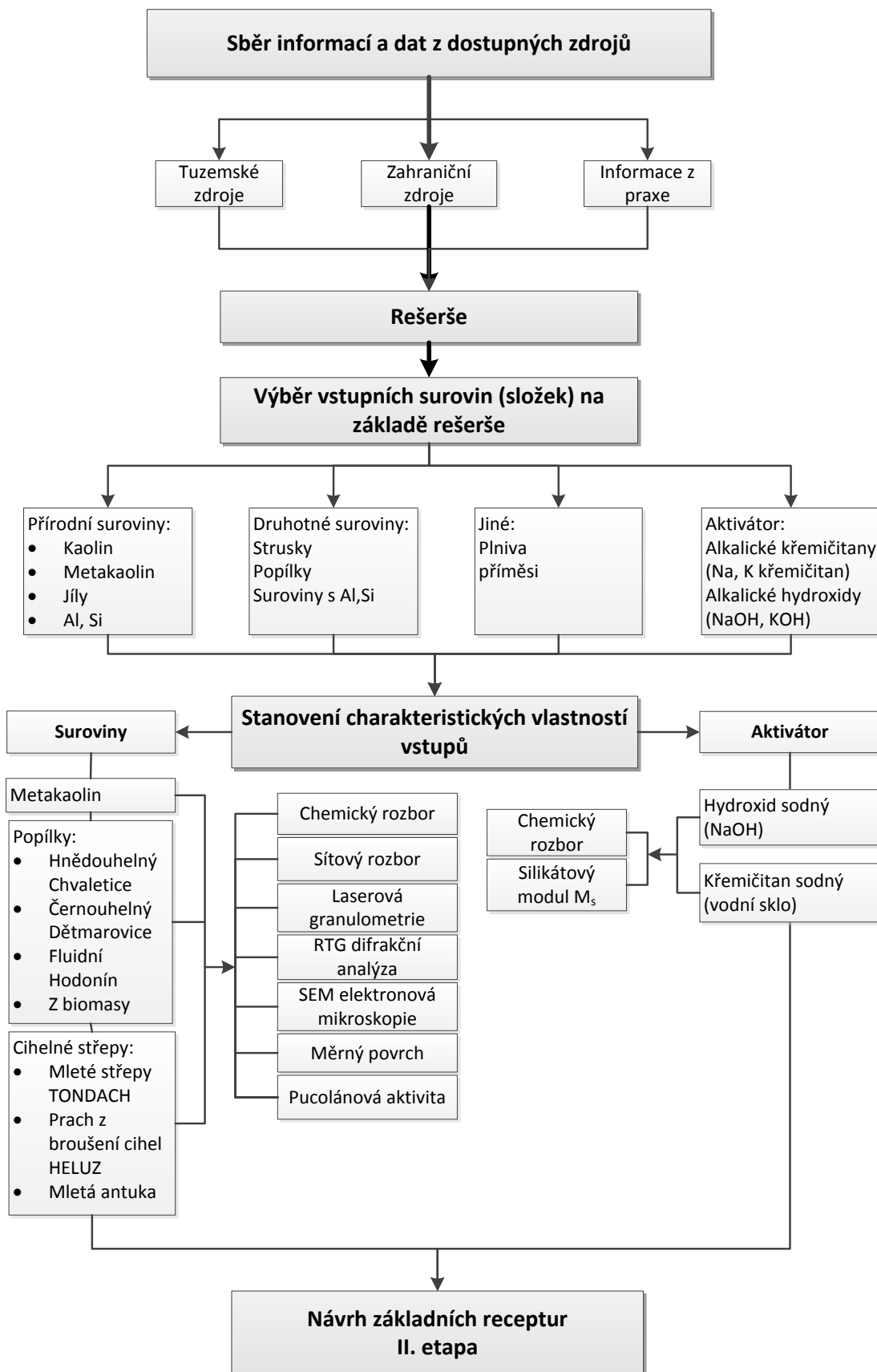
Čtvrtá etapa byla zaměřena na zkoušku aktivace cihlářských surovin ve formě mletých cihelných střeptů a prachu z broušení přesných pálených cihel jako odpadu vznikajícím v cihlářském průmyslu. Byla také zkoušena aktivace mleté antuky. Byly sledovány vlivy způsobu přípravy směsí, tj. způsob dávkování, doba míchání, zpracovatelnost, tuhnutí, tvrdnutí past a průběh reakce na vlastnosti ztvrdlého produktu. Podstatnou součástí této etapy bylo stanovení vlastností ztvrdlého produktu, tj. pevnost v tlaku, v tahu za ohybu, pórovitost a objemová hmotnost. Pozornost byla ve vybraných případech věnována mikrostruktuře vzniklých geopolymery pomocí elektronové mikroskopie, u vybraných vzorků byla provedena opět RTG difrakční analýza k získání informace o případné přítomnosti krystalických fází. Na základě výsledků dosažených pevností těchto „cihelných“ geopolymery a vlastností jednotlivých surovin při jejich přípravě byly vybrány cihelné střepty pro další etapu, ve které byly zkoušeny v kombinaci s popílkem. Blokované schéma IV. etapy je znázorněno v kapitole 5.5.4.

5.5 V. Etapa

Pátou etapu lze označit jako etapu směsných pojiv nebo geopolymery. V této etapě byly na základě dosažených výsledků z předchozích etap navrženy receptury tvořené kombinací popílku a mletých cihelných střeptů, z nichž byly připraveny geopolymery. Vyrobené směsné geopolymery byly podrobeny vybraným zkouškám a analýzám jako v předchozích kapitolách. Stanovovala se pevnost, objemová hmotnost, smrštění, pórovitost a mikrostruktura. Na základě získaných výsledků byly učiněny závěry. Blokované schéma V. etapy je znázorněno v kapitole 5.5.5.

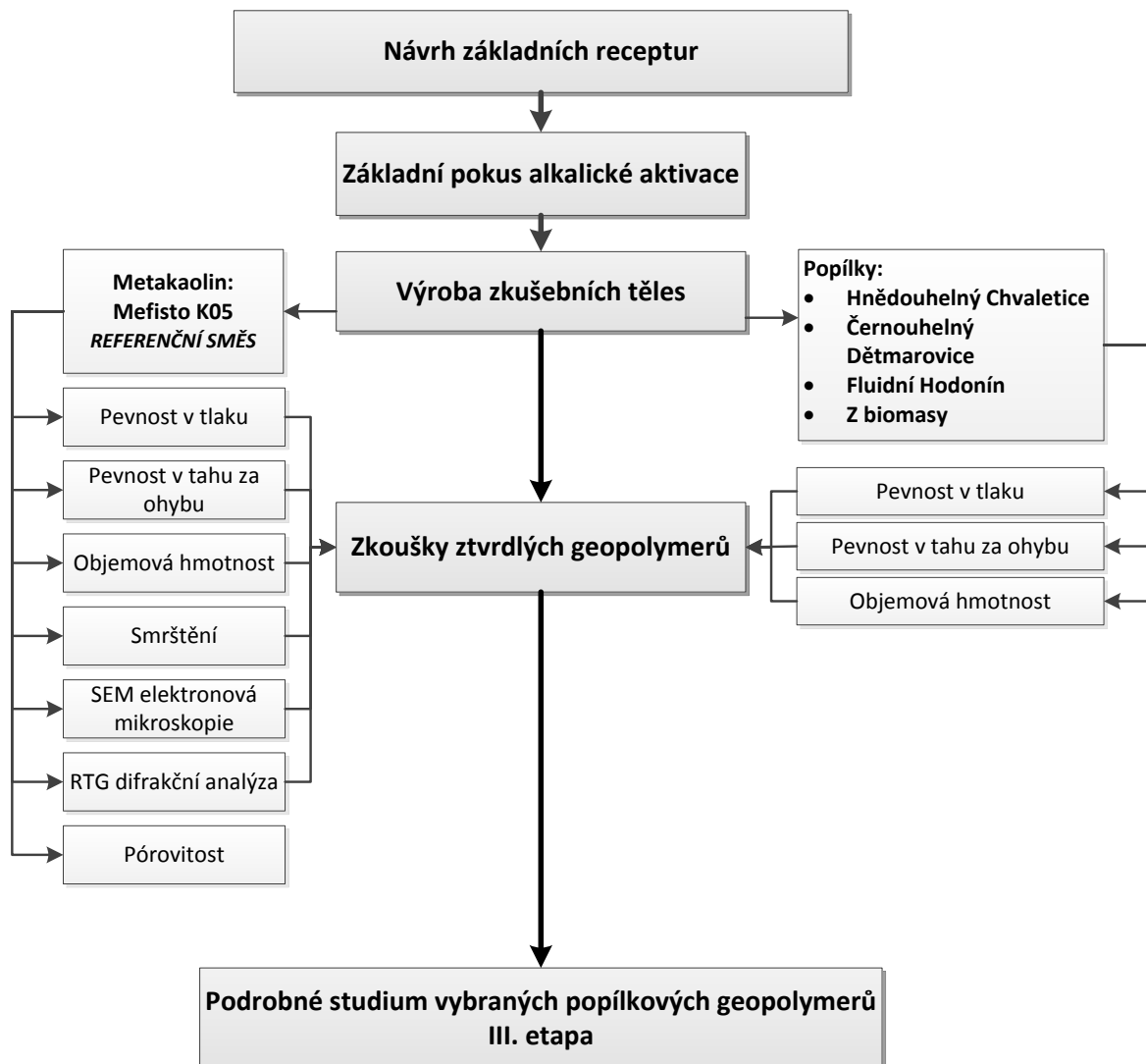
5.5.1 Schéma I. Etapy disertační práce

I. ETAPA



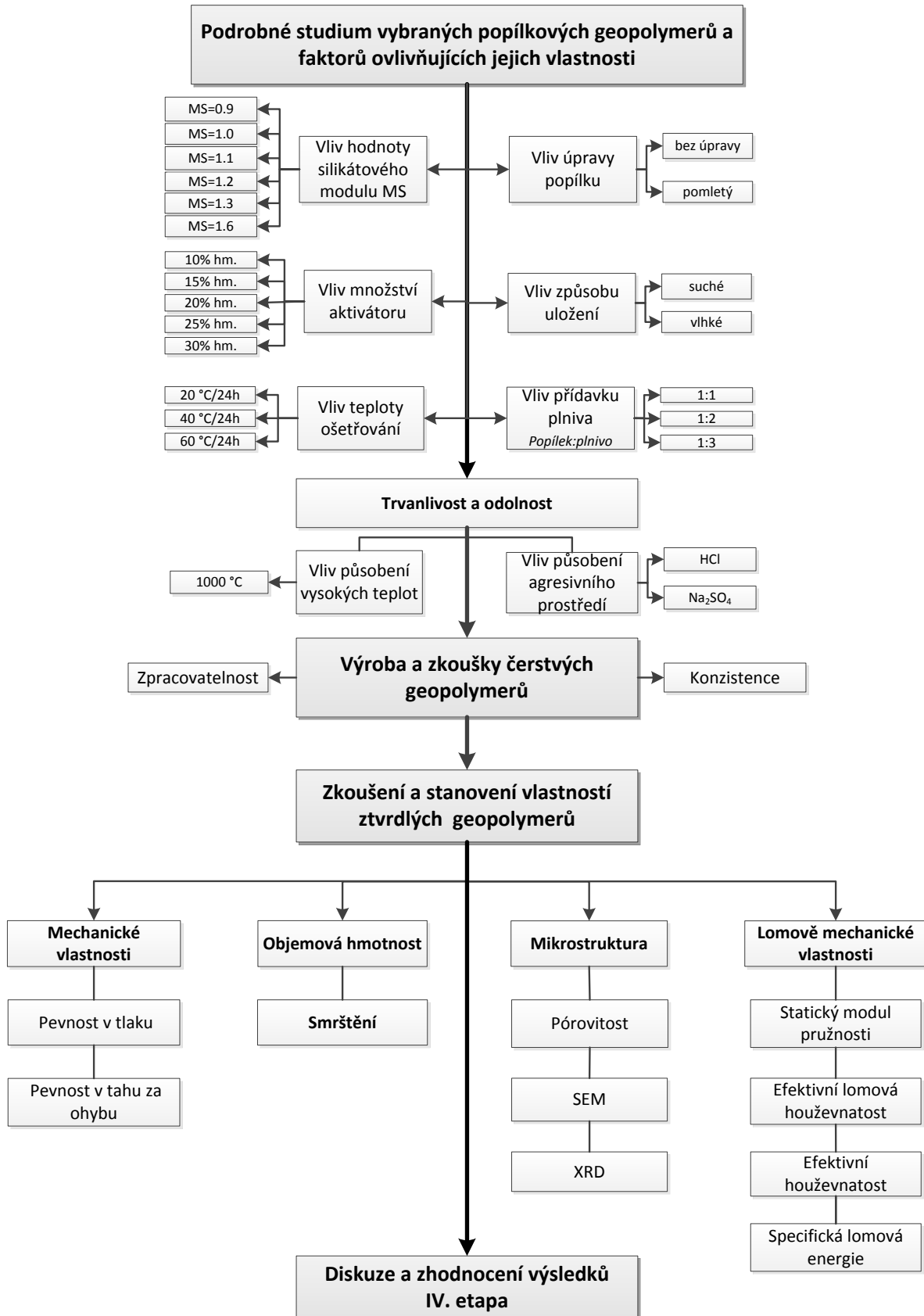
5.5.2 Schéma II. Etapy disertační práce

II. ETAPA



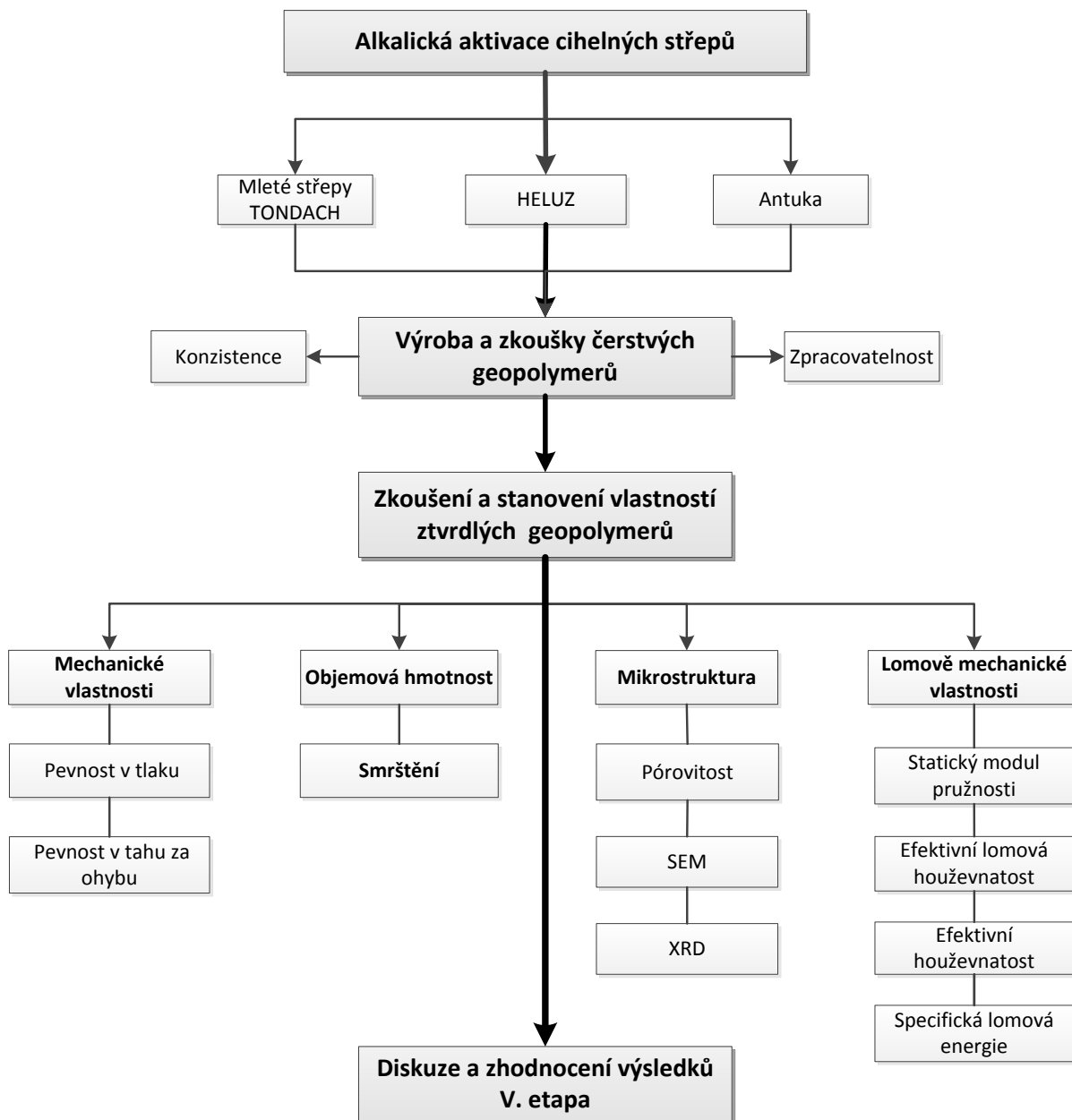
5.5.3 Schéma III. etapy disertační práce

III. ETAPA



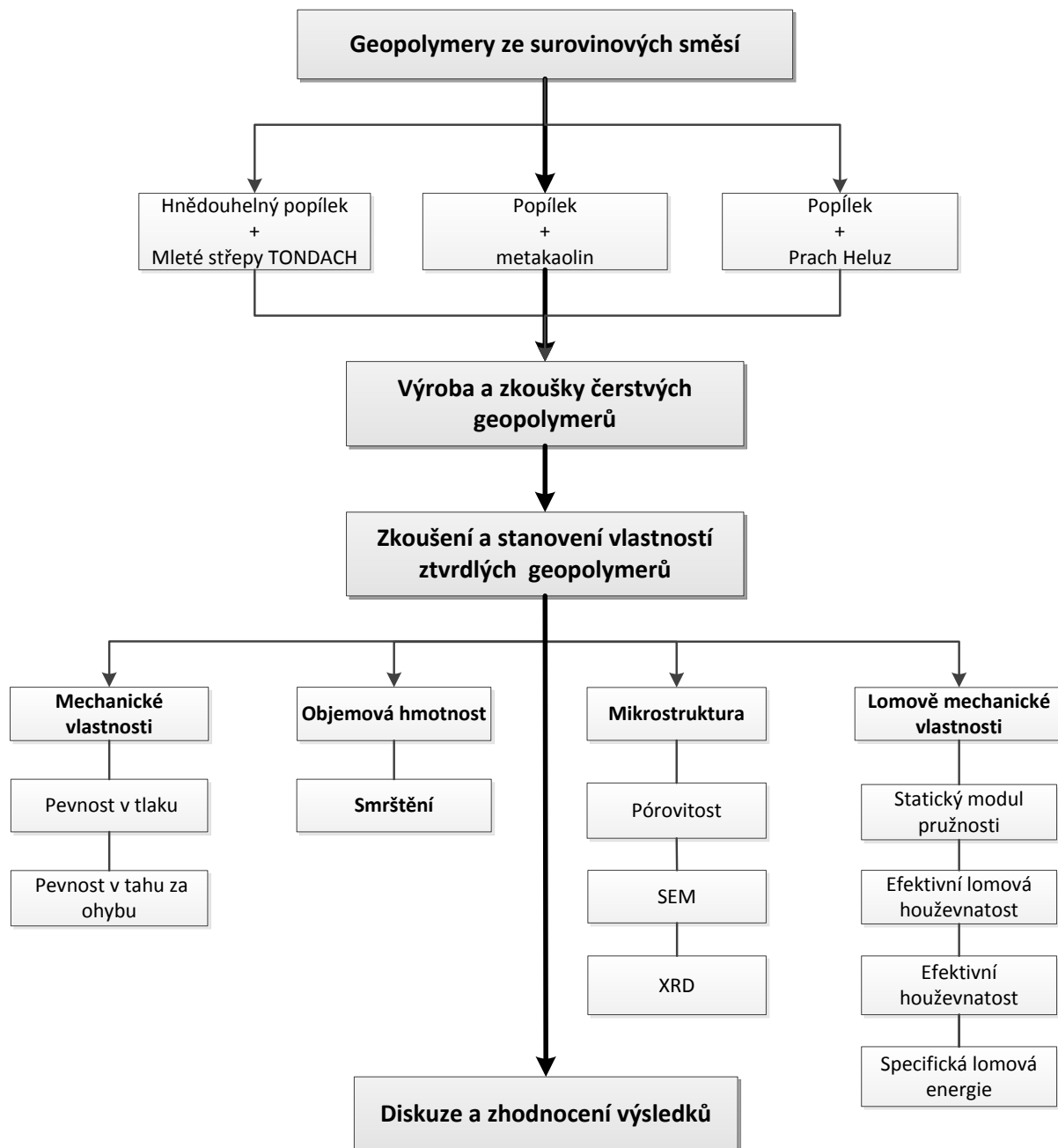
5.5.4 Schéma IV. etapy disertační práce

IV. ETAPA



5.5.5 Schéma V. etapy disertační práce

V. ETAPA



I. ETAPA

6 CHARAKTERISTIKA VSTUPNÍCH SUROVIN

Pro studium alkalické aktivace aluminosilikátů byly vybrány suroviny dostupné v České republice, které vznikají jako vedlejší produkt (odpad) v různých průmyslových procesech. Výjimkou je metakaolin, který je primárním výrobkem a byl použit k přípravě a k modifikaci vlastností vybraných geopolymérů. Vybrané suroviny byly podrobeny vstupním analýzám pro stanovení jejich charakteristických vlastností. Stanovované parametry a použité metody pro jejich stanovení jsou uvedeny dále.

Jako vstupní suroviny pro výrobu geopolymérů byly použity:

- metakaolin Mefisto K05 z Českých lupkových závodů a.s. (zkratka – MK);
- hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice a.s., patřící do skupiny Severní energetická a.s. (zkratka CH);
- černouhelný popílek z elektrárny Dětmarovice a.s., patřící do skupiny ČEZ a.s. (zkratka D);
- popílek ze spalování biomasy ze závodu Pražan Polička s.r.o. (zkratka B);
- mleté cihelné střepy TONDACH s.r.o. (zkratka ST);
- cihelný prach z broušení cihel HELUZ FAMILY (zkratka PH);
- fluidní popílek z elektrárny Hodonín a.s., patřící do skupiny ČEZ a.s. (zkratka FH).

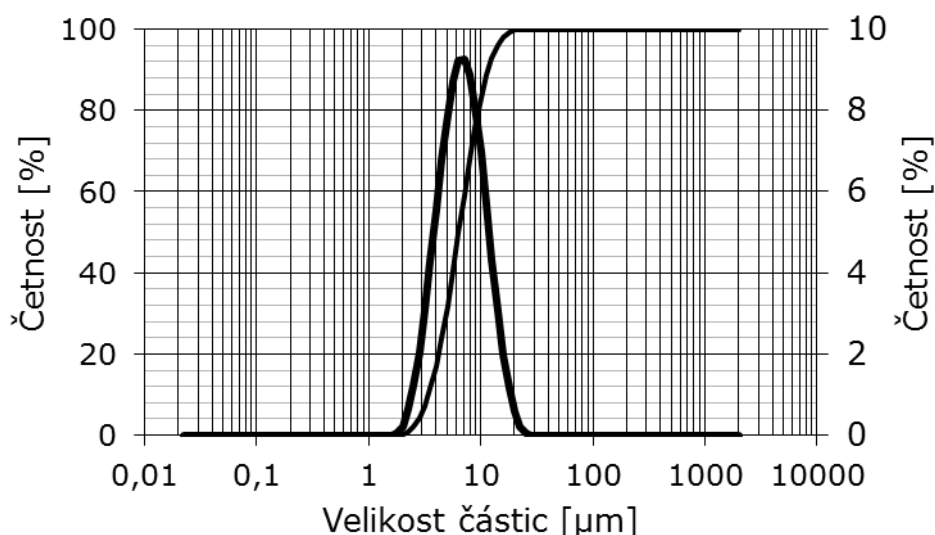
6.1 Metakaolin MEFISTO K05

Jedinou primární surovinou, použitou v této práci, byl metakaolin MEFISTO K05 z Českých lupkových závodů (ČLUZ, a.s. Nové Strašecí). Jedná se o vysoce aktivní pucolán na bázi metakaolinitu, jehož výroba probíhá mletím a následnou kalcinací plavených kaolinů při teplotě cca 750 °C. Metakaolin je považován za nejvhodnější surovinu pro výrobu geopolyméru, zejména díky jeho složení, pucolánové aktivitě a stejným fyzikálně-chemickým vlastnostem.

Metakaolin byl aktivován jednak samostatně a byl také použit jako příměs k ostatním surovinám pro zlepšení vlastností vzniklých geopolymérů.

Distribuce velikosti částic metakaolinu byla stanovena laserovým analyzátozem, výsledek je znázorněn na obr. 11. Chemické složení metakaolinu je uvedeno v tab. 3.

Znázorněním distribuce velikosti částic metakaolinu je patrné, že má vysoký podíl částic v intervalu 2 – 20 μm , jedná se tedy o velmi jemný materiál. Současně s distribucí velikosti částic byl také změřen měrný povrch, který byl 1020 m^2/kg . Malá velikost částic a velký měrný povrch a stabilní chemické složení metakaolinu jsou velkou výhodou pro vznik geopolyméru. Z chemického rozboru vyplývá, že metakaolin obsahuje velké množství SiO_2 a Al_2O_3 , které tvoří více než 97 % jeho složení.



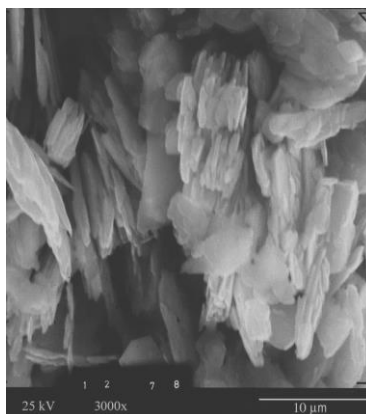
Obr. 11 Distribuce velikosti částic metakaolinu MEFISTO K05

Tab. 3 Chemické složení metakaolinu MEFISTO K05

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	ztr. ž. (1100°C)
Metakaolin MEFISTO K05 (MK)	58,70	38,50	0,72	0,20	0,38	0,85	0,50	1,67

Dále byla stanovena pucolánová aktivita metakaolinu upraveným Chapelleho testem, byla zjištěna hodnota 1120 mg Ca(OH)₂ na 1 g metakaolinu. Stupeň bělosti byl 73,00 %. Metakaolin byl podroben XRD analýze pro stanovení mineralogického složení. Touto analýzou bylo identifikováno výrazné množství amorfni fáze vzhledem k přítomnosti metakaolinitu, který má amorfni charakter. Dominantní krystalickou fází je křemen, dále byly identifikovány anatas, mullit, korund, cristobalit, živce a zbytky fylosilikátů (illitu a/nebo muskovitu). Difraktogram metakaolinu Mefisto K05 je v příloze č. 1.

Snímek Metakaolinu Mefisto K05 z rastrovacího elektronového mikroskopu je znázorněn na obr. 12.



Obr. 12 Snímek metakaolinu MEFISTO K05 z REM, zvětšeno 3000× (foto P. Bayer)

Na snímku vnitřní struktury metakaolinu jsou viditelné částice tvaru šupin pseudohexagonálního tvaru, který je podobný morfologii minerálu původního kaolinitu obsaženého v kaolinu, ze kterého se metakaolin tepelně připravuje. Na snímku je vidět vrstevnatá struktura minerálu. Jelikož je metakaolin upravován, jsou na zrnech patrné známky mletí. Zrna mají nepravidelný tvar a na snímku je viditelné velké množství drobných částic vzniklých při mletí metakaolinu. Přítomnost malých zrn je výhodná pro alkalickou aktivaci a průběh geopolymerní reakce při tvorbě geopolymery. Menší zrna snáze a rychleji reagují s aktivátorem a vytváří hlinitokřemičitý gel tvořící základní pojivovou složku geopolymerních materiálů.

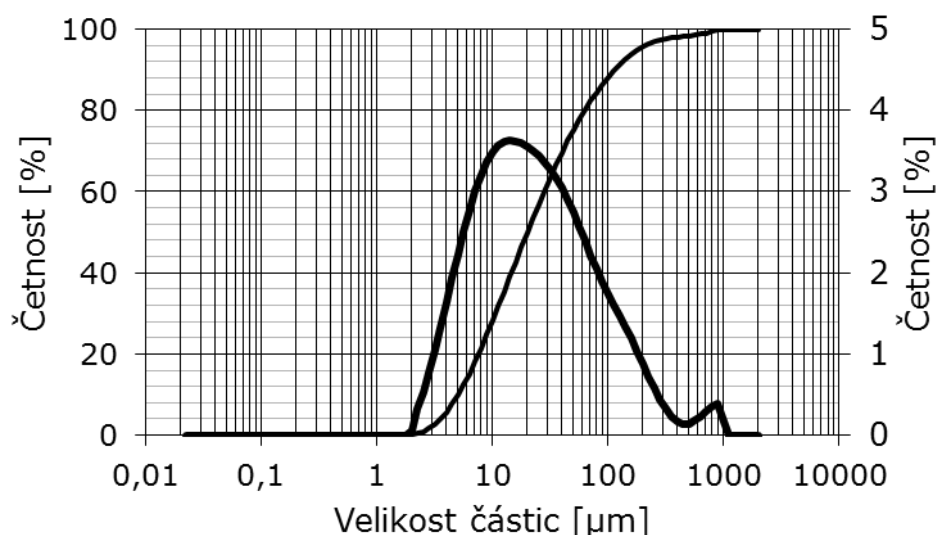
6.2 Hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice

Stěžejní surovinou pro alkalickou aktivaci byl popílek z elektrárny Chvaletice a.s., vzniklý jako vedlejší energetický produkt při spalování hnědého uhlí. Granulometrie popílku byla stanovena síťovým rozбором sadou sít a laserovým analyzátozem. Výsledky granulometrie popílku provedené síťovým rozбором jsou uvedeny v tab. 4. Distribuce velikosti částic popílku provedená laserovou analýzou je znázorněna na obr. 13.

Tab. 4 Síťový rozbor popílku Chvaletice

Velikost zrn [mm]	Obsah [%]
pod 0,025	23,08
0,025–0,045	53,04
0,045–0,063	9,12
0,063–0,090	6,91
0,090–0,125	2,85
0,125–0,250	4,11
0,250–0,500	0,47
0,500–1,000	0,26
nad 1,000	0,17

Ze síťového rozboru a laserové granulometrie vyplývá, že popílek má vysoký podíl částic pod 0,045 mm, což je výhodou pro průběh reakce, a tím i rychlejší tvorbu pevné struktury. Popílek obsahoval 85,24 % částic menších než 0,063 mm. Byla také provedena předúprava popílku mletím v kulovém laboratorním mlýnu, aby bylo možné posoudit vliv velikosti částic na průběh alkalické aktivace a výsledné vlastnosti geopolymerního produktu.



Obr. 13 Distribuce velikosti částic hnědouhelného popílku Chvaletice

Výsledky granulometrie provedené síťovým rozbořem mletého popílku jsou uvedeny v tab. 5, chemické složení popílku je uvedeno v tab. 6. Laserovou metodou byl stanoven také měrný povrch popílku, který byl $483 \text{ m}^2/\text{kg}$. Objemová hmotnost popílku stanovená pyknometricky byla $2036 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Tab. 5 Síťový rozbor pomletého popílku Chvaletice

Velikost zrn [mm]	Obsah [%]
pod 0,025	34,00
0,025–0,045	60,37
0,045–0,063	3,92
0,063–0,090	1,18
0,090–0,125	0,18
0,125–0,250	0,29
0,250–0,500	0,05
0,500–1,000	0,01
nad 1,000	0,00

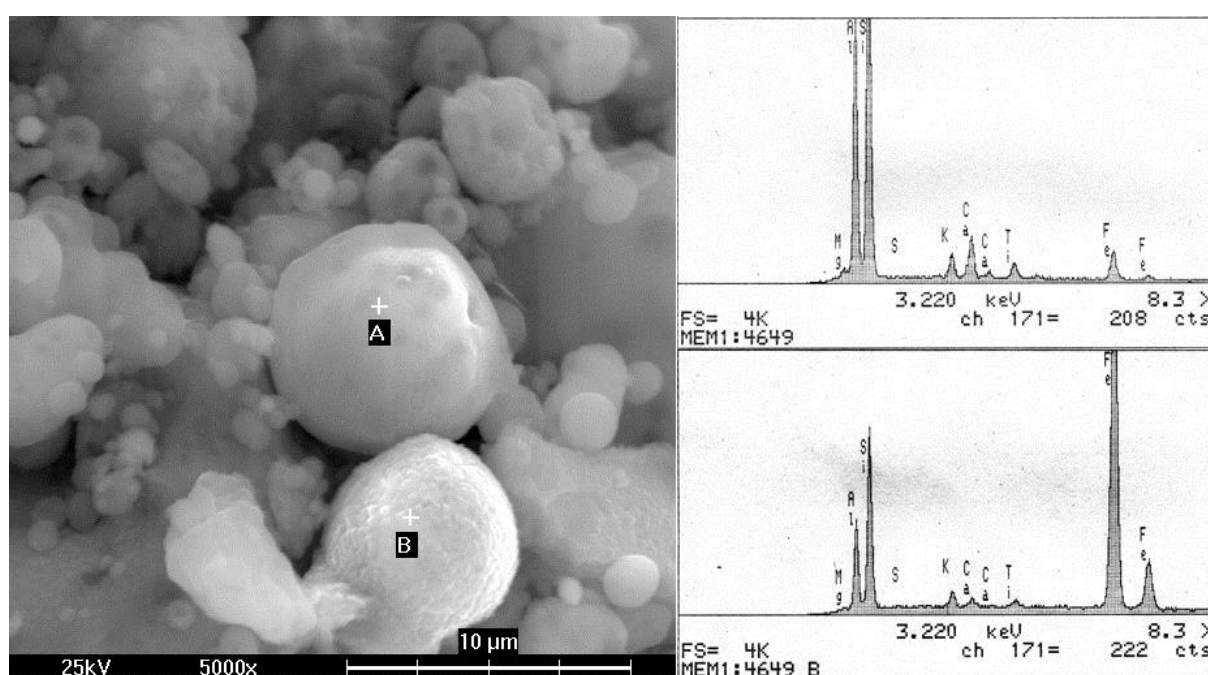
Úpravou mletím popílku CH došlo k nárůstu obsahu menších zrn, popílek obsahoval 98,29 % částic menších než 0,063 mm. Předúprava popílku, která vede ke zvýšení podílu jemných částic má pozitivní vliv na reakci popílku s aktivátorem a průběhu alkalické aktivace.

Tab. 6 Chemické složení popílku Chvaletice

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Síra celk.	Ztr. ž. (1100°C)
Popílek Chvaletice (PCH)	52,21	29,59	8,44	1,82	1,16	1,66	0,3	0,86	2,12

XRD analýzou bylo stanoveno mineralogické složení popílku. Byla zjištěna přítomnost zejména křemene a mullitu, dále byl také identifikován hematit a magnetit. Z difuzního pásu na XRD záznamu je patrná přítomnost poměrně velkého množství amorfni fáze. Záznam XRD analýzy popílku je uveden v příloze č. 2.

Zrna popílku byla pozorována v elektronovém mikroskopu, obr. 14. Na snímku jsou viditelná pro popílky typická kulovitá zrna, ale také zrna spíše nepravidelných zaoblených tvarů. Různá velikost a určitá nepravidelnost kulovitých zrn popílku je zřejmě způsobena spalovacím procesem, úpravou uhlí před spálením a následným ochlazováním popílku. Analýzou EDAX provedenou při snímkování mikrostruktury popílku byly zjištěno, že jednotlivá zrna popílku mají různé složení v množství jednotlivých prvků. Prvky zjištěné analýzou EDAX odpovídají prvkům běžně zastoupeným a vyskytujícím se v popílku.



Obr. 14 Snímek popílku Chvaletice z REM, zvětšeno 5000×(foto P. Bayer)

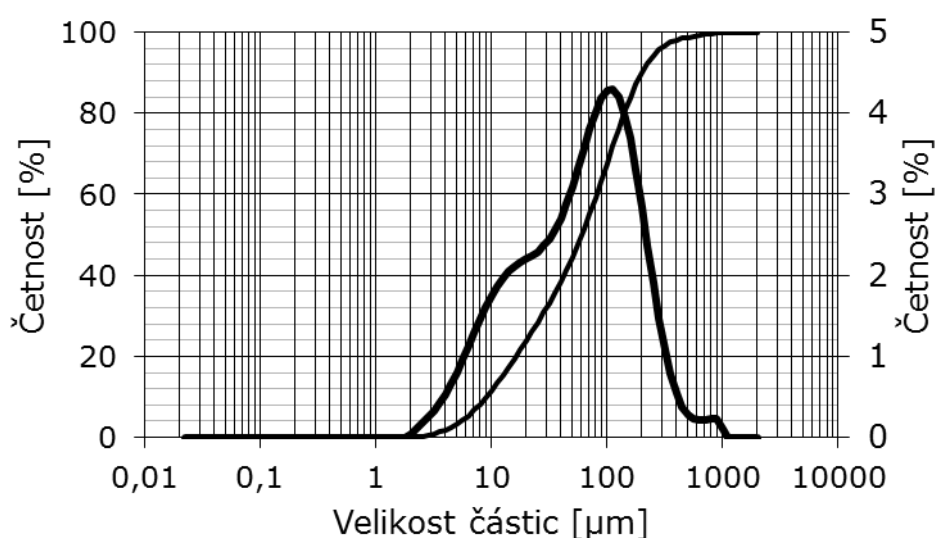
6.3 Černouhelný popílek z elektrárny Dětmarovice

Popílek vzniká jako vedlejší energetický produkt při spalování černého uhlí v tepelné elektrárně Dětmarovice a.s. Objem roční produkce popílku je přibližně 360 000 t. Na popílku byly stanoveny stejné charakterizující vlastnosti jako u popílku z elektrárny Chvaletice. Popílek D nebyl na rozdíl od popílku CH upravován mletím.

Granulometrie popílku byla stanovena síťovým rozborem sadou sít i laserovým analyzátozem. Výsledky granulometrie popílku provedené síťovým rozborem jsou uvedeny v tab. 7. Distribuce velikosti částic popílku provedená laserovou metodou je znázorněna na obr. 15. Chemické složení černouhelného popílku Dětmarovice je uvedeno v tab. 8.

Tab. 7 Síťový rozbor popílku Dětmárovice

Velikost zrn [mm]	Obsah [%]
pod 0,025	31,85
0,025–0,045	23,82
0,045–0,063	14,91
0,063–0,090	13,13
0,090–0,125	7,26
0,125–0,250	8,61
0,250–0,500	0,38
0,500–1,000	0,05
nad 1,000	0,00



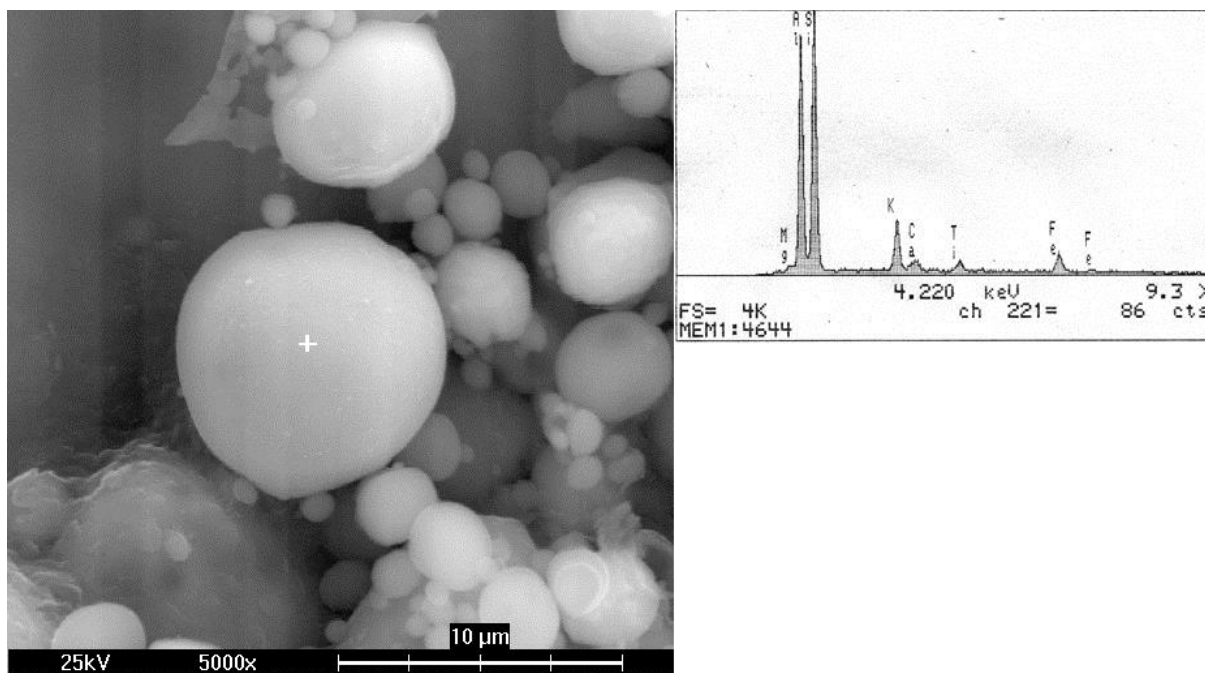
Obr. 15 Distribuce velikosti částic černouhelného popílku Dětmárovice.

Popílek z elektrárny Dětmárovice má vyšší podíl hrubších částic než popílek z elektrárny Chvaletice. Celkové množství částic menších než 0,063 mm bylo u popílku D 70,85 %. Jelikož se jedná o černouhelný popílek, který bývá obecně reaktivnější než popílky hnědouhelné, nebyl tento popílek před aktivací upravován. Měrný povrch popílku byl 248 m²/kg a objemová hmotnost popílku stanovená pyknometricky byla 1998 kg/m³.

Tab. 8 Chemické složení černouhelného popílku Dětmárovice

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S celk.	Ztr. ž. (1100°C)
Popílek Dětmárovice (PD)	49,82	24,67	7,05	3,91	2,68	2,78	0,7	0,91	3,32

Popílek byl podroben XRD analýze pro stanovení mineralogického složení. Byla zjištěna přítomnost zejména křemene a mullitu, dále byl identifikován hematit, magnetit a volné CaO. Difraktogram popílku také ukázal přítomnost amorfni fáze. Záznam XRD analýzy popílku je v příloze č. 3. Snímek popílku z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obr. 16.



Obr. 16 Snímek popílku Dětmárovice REM, zvětšeno 5000× (foto P. Bayer)

Na snímku jsou viditelná typická kulovitá zrna popílku různých velikostí. Některá zrna popílku nemají zcela pravidelný kulovitý tvar. Podobně tomu je i popílku Chvaletice, kde byla nepravidelnost zrn ještě výraznější. Celkově se morfologie obou popílku, ačkoliv se jedná o hnědouhelný a černouhelný popílek, do značné míry podobá. Analýza EDAX prokázala přítomnost stejných prvků jako u popílku Chvaletice běžných pro vysokoteplotní popílky. Jednalo se o prvky Si, Al, Ca, Mg, Fe, K.

6.4 Popílek ze spalování biomasy

Dalším surovinou byl popílek vznikající při spalování biomasy z Dřevozávodu Pražan s.r.o. v Poličce. Jako biomasa se spaluje sláma, dřevní piliny a dřevní štěpky. Při spalování vzniká jemný roštový popel a popílek. Pro experiment byl použit popílek. Před experimentem byl popílek pomlet ve vibračním laboratorním mlýně pro dosažení většího podílu jemných částic.

Granulometrie mletého popílku byla stanovena síťovým rozborem sadou sít. Výsledky granulometrie popílku provedené síťovým rozborem jsou uvedeny v tab. 9, chemické složení popílku je uvedeno v tab. 10.

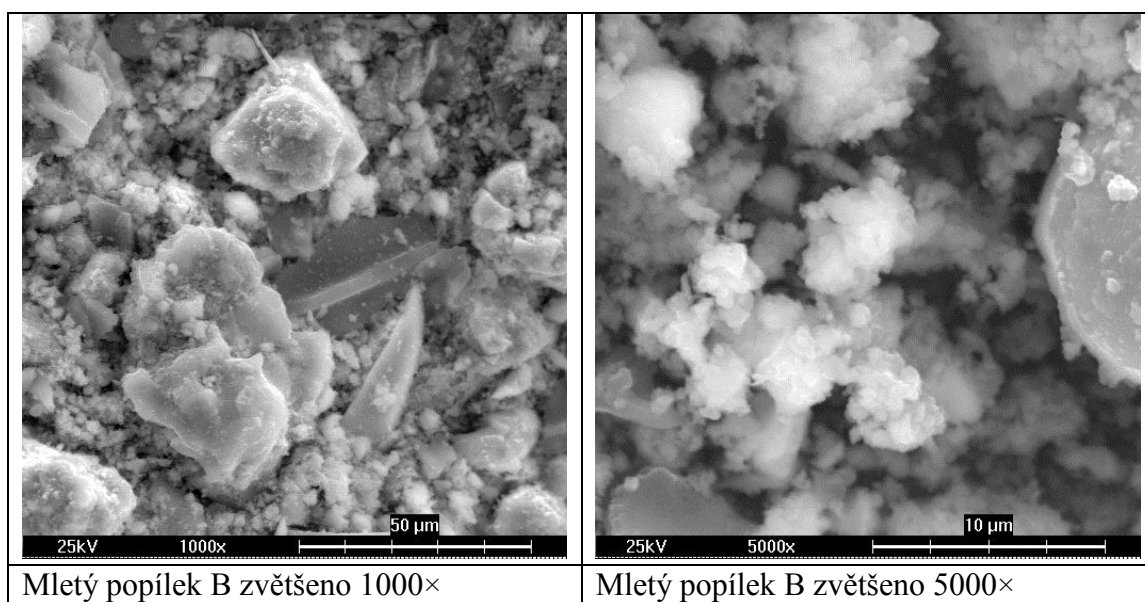
Tab. 9 Sítový rozbor mletého popílku ze spalování biomasy

Velikost zrn [mm]	Obsah [%]
pod 0,025	-
0,025–0,045	17,73
0,045–0,063	6,82
0,063–0,090	18,23
0,090–0,125	1,09
0,125–0,250	33,82
0,250–0,500	17,04
0,500–1,000	4,22
nad 1,000	1,05

Tab. 10 Chemické složení popílku ze spalování biomasy

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S celk.	Ztr. ž. (1100°C)
Popílek ze spalování biomasy (B)	27,93	4,12	2,32	26,1	2,37	5,10	0,65	0,80	24,05

Popílek byl podroben XRD analýze pro stanovení mineralogického složení. Byla zjištěna přítomnost křemene, portlanditu, kalcitu a volného CaO. Na rozdíl od popílků vzniklých spalováním uhlí nebyla u tohoto popílku identifikována přítomnost mullitu, byla zde však identifikována přítomnost živců (albitu, anortitu a ortoklasu). Záznam získaný z XRD analýzy popílku je v příloze č. 4. Snímek popílku z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obr. 17. Na snímku jsou viditelné částice rozdílných tvarů s viditelnými znaky po mletí suroviny. Některé částice mají spíše jehlicovitý tvar a je u nich patrná jiná struktura než u zrn oblejších tvarů, ale zrna se zcela odlišují tvarem a morfologií od uhelných popílků. Ze snímků je dále viditelné poměrně velké množství malých částic.



Obr. 17 Snímek z REM pomletého popílku ze spalování biomasy B (foto P. Bayer)

6.5 Cihelný střep

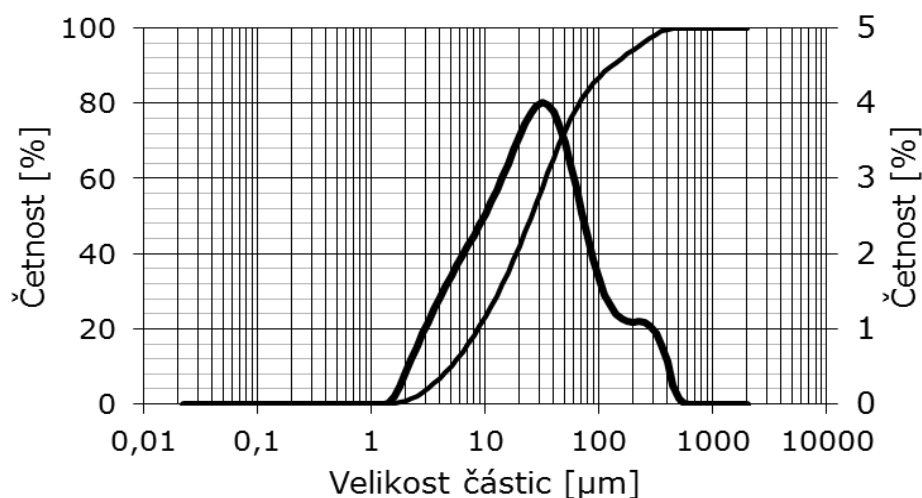
V práci byl použit cihelný střep ze závodu TONDACH Česká republika, a.s. ze závodu Šlapanice, vznikající jako odpad při výrobě pálené střešní krytiny. Střepty byly pomlety v kulovém laboratorním mlýně, pro dosažení vhodné velikosti zrn a dostatečného měrného povrchu pro průběh alkalické aktivace a tvorbu geopolymery.

Granulometrie mletého cihelného střepu byla stanovena síťovým rozborem sadou sítí i laserovým analyzátozem. Výsledky granulometrie provedené síťovým rozborem jsou uvedeny v tab. 11. Distribuce velikosti částic mletých cihelných střepů provedená laserovou metodou je znázorněna na obr. 18. Chemické složení cihelných střepů je uvedeno v tab. 12.

Tab. 11 Síťový rozbor mletých cihelných střepů

Velikost zrn [mm]	Obsah [%]
pod 0,025	1,40
0,025–0,045	13,90
0,045–0,063	78,60
0,063–0,090	3,07
0,090–0,125	0,22
0,125–0,250	1,58
0,250–0,500	0,60
0,500–1,000	0,27
nad 1,000	0,36

Síťový rozbor mletých střepů ukázal přítomnost 93,9 % částic menších než 0,063 mm. Mleté střepty měly díky mletí nepatrně vyšší podíl jemných částic pod 0,063 mm v porovnání s popílky ze spalování uhlí. Měrný povrch ST byl 462 m²/kg. Dostatečně vysoká jemnost a velký měrný povrch mletých střepů jsou vhodné a nezbytné pro průběh alkalické aktivace a tvorbu geopolymery.

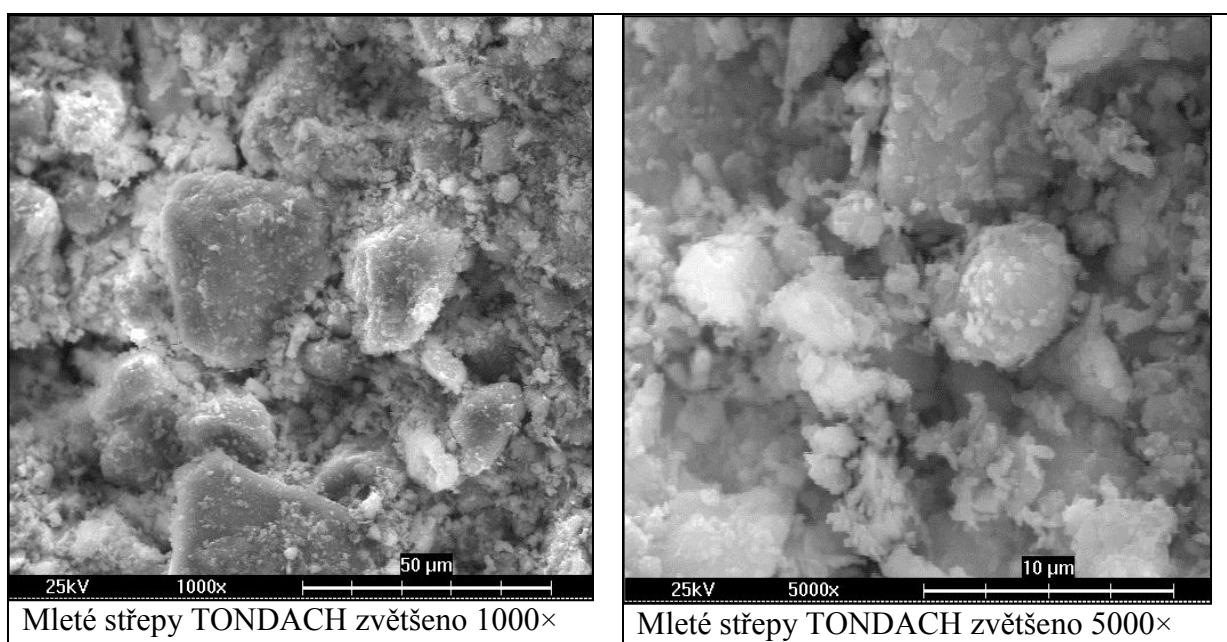


Obr. 18 Distribuce velikosti částic mletých cihelných střepů

Tab. 12 Chemické složení mletých cihelných střepeů

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	S celk.	Ztr. ž. (1100°C)
Mleté cihelné střepey TONDACH (ST)	63,45	13,98	5,39	8,18	2,43	0,90	0,10	1,13

Mletý cihelný střepe byl podroben XRD analýze pro stanovení mineralogického složení. Dominantní fází je křemen, dále byly identifikovány živce, amfibol, hematit a illit a/nebo muskovit. Záznam získaný z XRD analýzy mletých střepeů je v příloze č. 5. Snímek mletých cihelných střepeů z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obr. 19.



Obr. 19 Snímek z REM mletých cihelných střepeů TONDACH, zvětšeno 5000× (foto P. Bayer)

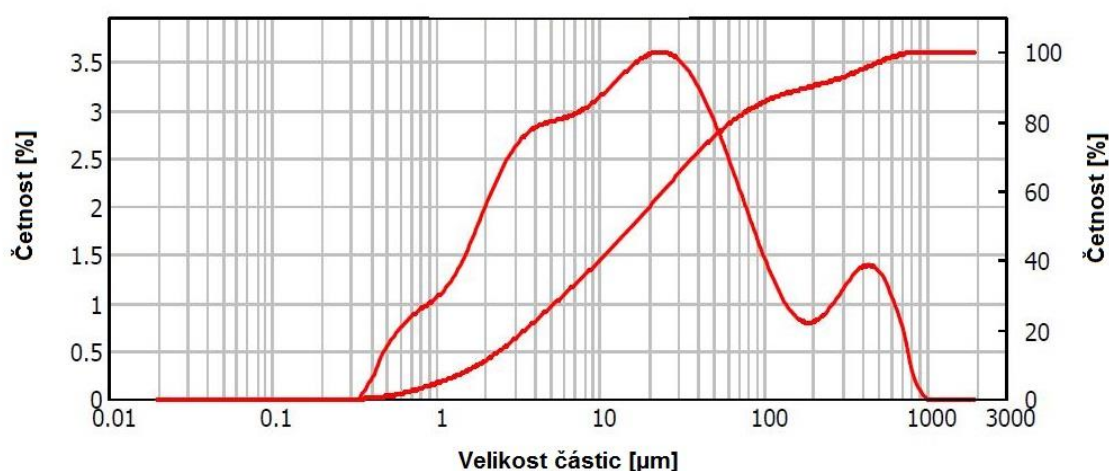
Na snímcích z REM mletých střepeů jsou viditelná větší ostrohranná zrna. Na zrnech jsou viditelné znaky mletí, kdy povrch zrn je značně narušen a zrna jsou obklopena množstvím velmi malých prachových částic, které jsou pro aktivaci a průběh reakce a tvorbu geopolymeru výhodou.

6.6 Cihelný prach z broušení cihel

V práci byl použit cihelný prach vznikající při broušení přesných termoizolačních keramických cihel HELUZ FAMILY 50 ze závodu HELUZ cihlářský průmysl, v.o.s. v Hevlíně. Cihelný prach měl dostatečnou jemnost, a proto se již dále neupravoval, byl přímo použit pro alkalickou aktivaci. Výsledky granulometrie provedené síťovým rozborem jsou uvedeny v tab. 13. Distribuce velikosti částic cihelného prachu provedená laserovou metodou je znázorněna na obr. 20. Chemické složení prachu HELUZ je uvedeno v tab. 14.

Tab. 13 Sítový rozbor cihelného prachu

Velikost zrn [mm]	Obsah [%]
pod 0,025	4,82
0,025–0,045	11,16
0,045–0,063	58,97
0,063–0,090	4,56
0,090–0,125	1,82
0,125–0,250	4,11
0,250–0,500	3,46
0,500–1,000	4,33
nad 1,000	6,77



— Family 13.9.2012 - Average, 4. října 2012 10:18:45

Obr. 20 Distribuce velikosti částic cihelného prachu

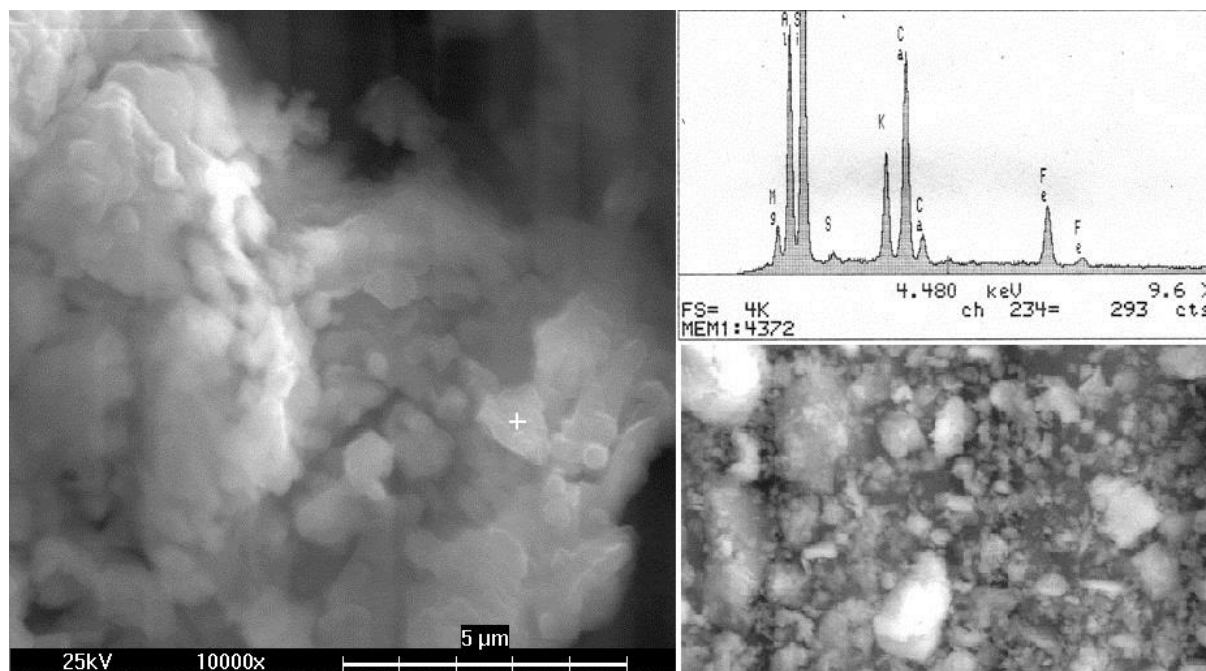
Ze sítového rozboru a laserové granulometrie je zřejmé, že prach obsahuje velké množství malých částic. V cihelném prachu bylo téměř 75 % zrn menších než 0,063 mm a je dostatečně jemnozrnný, aby mohl být aktivován bez další úpravy.

Tab. 14 Chemické složení cihelného prachu

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S celk.	Ztr. ž. (1100°C)
Cihelný prach HELUZ (PH)	57,67	14,91	5,02	9,81	3,74	3,20	1,45	1,86	0,00

Cihelný prach z broušení cihel byl podroben XRD analýze pro stanovení mineralogického složení. V cihelném prachu převažuje křemen, živce a illit. Dále byly přítomny oxidy železa, magnetit a hematit. Záznam získaný z XRD analýzy cihelného prachu

je uveden v příloze č. 6. Snímek cihelného prachu z broušení cihel typu FAMILY z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obr. 21.



Obr. 21 Snímek z REM cihelného prachu z cihel, zvětšeno 10000× (foto P. Bayer)

Prach obsahuje velké množství velmi malých částic a místy se ve struktuře objevují větší zrna vzniklá při odlamování částí cihly během broušení. Přítomnost velmi malých částic je výhodná pro aktivaci a průběh geopolymerační reakce při tvorbě geopolymery. Analýza EDAX prováděná během rastrovací elektronové mikroskopie prokázala přítomnost prvků Si, Al, Ca, Mg, Fe, K.

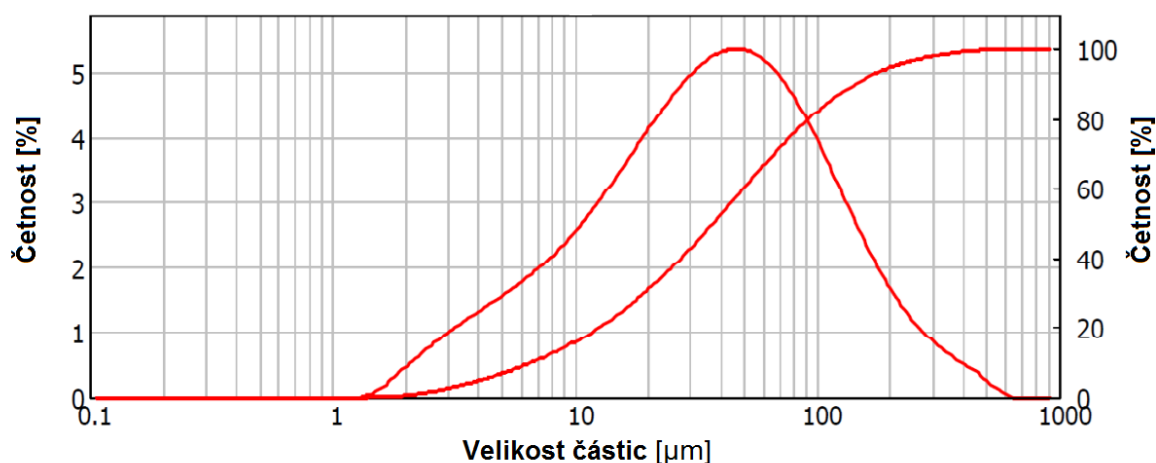
6.7 Antuka

V práci byla také použita antuka, vyráběná drcením cihlářských výrobků z demolic starých budov, obvykle ze střešní krytiny a/nebo nedodělků vznikajících při výrobě cihel, firmou CIVAS s.r.o. Kostelec nad Orlicí. Antuka se dodává ve třech základních frakcích. Antuka označená CS1 – jedná se o běžnou standardní antuku, která je vhodná pro povrchy sportovišť, tenisových kurtů aj. Tento druh má velikost zrn pod 2 mm, obsahuje do 25 % podílu pod 0,05mm a do 70 % podílu zrn po 0,5 mm. Další produkt je antuka CP05. Jedná se o jemnou (prachovou) antuku se spojitou zrnitostí s obsahem minimálně 25 % podílu pod 0,05mm a minimálně 70 % podílu zrn pod 0,5 mm. Dalším produktem je antuka CN4. Je to hrubozrnná antuka, jejíž zrna mají velikost 2 až 4 mm. Jedná se o zbytek na síti 2 mm vzniklý prosátím antuky po prvním mletí. V antuce je maximálně 5 % podílu pod 2 mm a minimálně 80 % podílu zrn pod 4 mm. Ani jedna ze třech zmíněných frakcí antuky nevykazuje vhodnou granulometrii pro přímou aktivaci. Pro experiment byla vybrána nejjemnější antuka CS1, která byla upravena mletím v kulovém laboratorním mlýně, pro dosažení většího podílu malých zrn vhodných pro alkalickou aktivaci.

Výsledky granulometrie provedené síťovým rozborem jsou uvedeny v tab. 15. Granulometrie mleté antuky byla stanovena laserovým analyzátozem. Výsledky distribuce velikosti částic mleté antuky jsou znázorněny na obr. 22. Mletá antuka měla měrný povrch 402 m²/kg. Chemické složení antuky je uvedeno v tab. 16.

Tab. 15 Síťový rozbor mleté antuky CS1

Velikost zrn [mm]	Obsah [%]
pod 0,025	19,46
0,025–0,045	36,75
0,045–0,063	15,21
0,063–0,090	10,59
0,090–0,125	7,87
0,125–0,250	10,10
0,250–0,500	0,02
0,500–1,000	0,00
nad 1,000	0,00

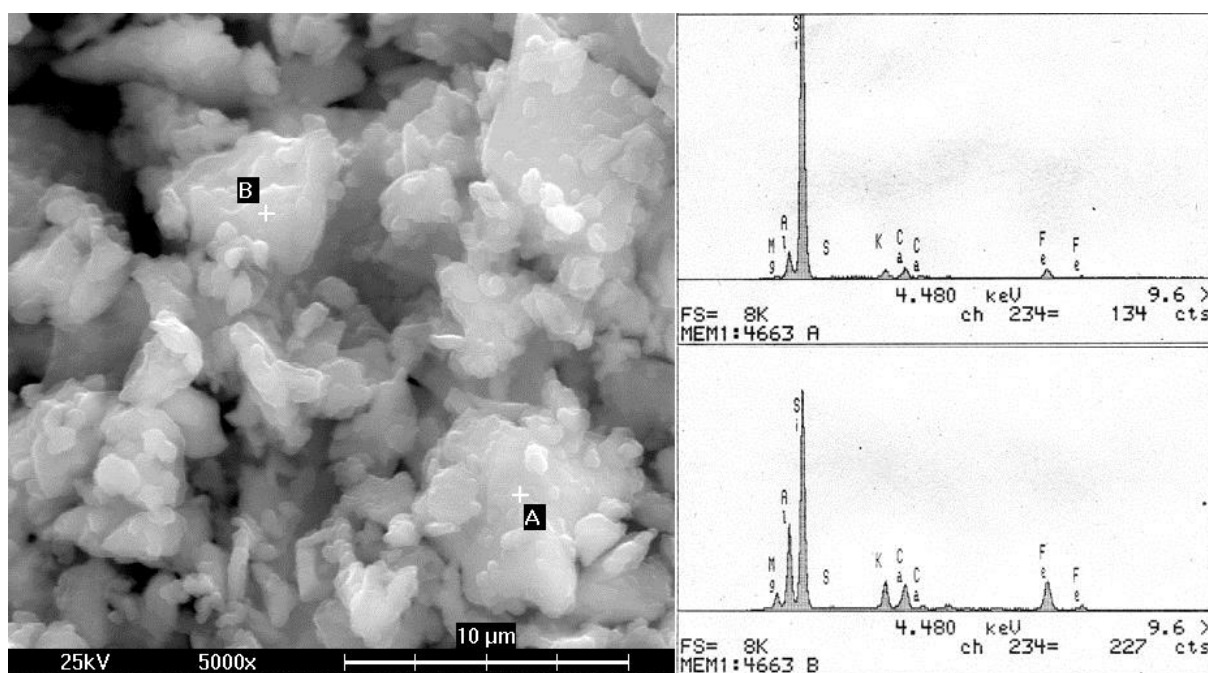


Obr. 22 Distribuce velikosti částic mleté antuky CS1

Mletá antuka CS1 byla podrobena XRD analýze pro stanovení mineralogického složení. V mleté antuce převažuje křemen, živce a illit. Dále byly přítomny oxidy železa, magnetit, hematit a byla prokázána přítomnost malého množství kalcitu, sádrovce a amfibolu. Záznam získaný z XRD analýzy mleté antuky je uveden v příloze č. 7.

Tab. 16 Chemické složení antuky - CS1

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Ztr. ž.(1100°C)
Antuka CIVAS	61,89	13,56	6,78	7,52	3,16	1,98	0,97	0,12	1,95



Obr. 23 Snímek z REM mleté antuky CS1, zvětšeno 5000× (foto P. Bayer)

Na snímku z elektronového mikroskopu (obr. 23) jsou viditelná drobná ostrohranná zrna doprovázená zrny větších velikostí. Tvarem a velikostí se zrna podobají zrnům prachu z broušení cihel i mletému střepe. Analýza EDAX prokázala přítomnost stejných prvků, jako byly nalezeny u prachu z broušení cihel HELUZ. Jednalo se o prvky Si, Al, Ca, Mg, Fe, K.

6.8 Fluidní popílek Hodonín

Pro aktivaci byl použit fluidní popílek z Elektrárny Hodonín a.s. Jednalo se jak o popílek ložový, tak i o popílek filtrový. Oba popílky se od sebe výrazně liší jak svojí granulometrií, tak i chemickým složením. Popílek z filtrů je výrazně jemnější než popílek ložový, což je pro alkalickou aktivaci výhodou. Chemické složení fluidního popílku z lože i z filtru je uvedeno v tab. 17.

Tab. 17 Chemické složení fluidního popílku Hodonín lože a Hodonín filtr

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S celk.	Ztr. ž. (1100°C)
Hodonín – filtr	31,60	17,00	6,64	29,40	3,72	1,17	0,33	7,84	10,7
Hodonín – lože	30,40	13,90	3,59	32,90	1,99	1,02	0,26	13,4	12,1

Z chemického hlediska se díky nepatrně vyššímu obsahu SiO₂ a Al₂O₃ jeví vhodnější popílek filtrový než ložový. Rozbor dále ukázal, že oba popílky obsahují velké množství oxidu vápenatého a mají poměrně vysokou ztrátu žiháním. Vyšší obsah CaO je způsoben tím, že do kotle je při spalování přidáván vápenec (CaCO₃) v přebytku. Vyšší ztráta žiháním je zřejmě způsobena rozkladem vzniklého anhydritu a rozkladem kalcitu, který může vznikat karbonatací zbytkového CaO.

Fluidní popílek ložový i filtrový byl podroben XRD analýze pro stanovení mineralogického složení. Byla zjištěna přítomnost křemene, anhydritu, volného vápna, portlanditu a kalcitu. Filtrový popílek obsahoval prokazatelně kalcit, naopak ložový popílek kalcit neobsahoval, byl v něm však zastoupen portlandit. Na rozdíl od popílků z vysokoteplotního spalování nebyla u tohoto popílku identifikována přítomnost mullitu, byla zde však identifikována přítomnost živců (albitu, anortitu a ortoklasu).

6.9 Alkalický aktivátor

Základním aktivátorem bylo sodné vodní sklo. Z chemického hlediska se jedná o roztok křemičitanu sodného s koloidně rozptýleným oxidem křemičitým. Sodné vodní sklo bylo vybráno z důvodu výrazně nižší ceny ve srovnání s draselnými vodními skly.

Základní charakteristikou vodního skla je jeho silikátový modul (M_s), který je dán poměrem:

$$M_s = \frac{SiO_2}{M_2O}$$

kde M je alkalický kov (Li, Na, K). Chemické složení a silikátový modul komerčního sodného vodního skla je uveden v tab. 18.

Tab. 18 Vlastnosti základního aktivátoru (vodního skla)

Chemické složení vodního skla [%]			Silikátový modul M_s
SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	$M_s = SiO_2/Na_2O$
25,58	16,92	57,5	1,6

Pro aktivaci aluminosilikátů a tvorbu geopolymery je důležité složení aktivátoru, tj. obsah silikátové a alkalické složky. Pro účely použití vodního skla pro alkalickou aktivaci a přípravu geopolymery se vodní sklo upravuje na nižší silikátové moduly přidávkem příslušného množství hydroxidu alkalického kovu. Druh a vlastnosti roztoku aktivátoru významně ovlivňují průběh geopolymerační reakce a výsledné vlastnosti vzniklých geopolymery.

6.10 Shrnutí charakterizace surovin

Granulometrie a povaha jednotlivých vstupních surovin ukázala, že některé suroviny je nutné před aktivací upravit. Úprava mletím byla provedena v laboratorním kulovém, resp. vibračním mlýně. V případě metakaolinu a popílků ze spalování uhlí CH a D nebyla předúprava vzhledem k dostatečné jemnosti prováděna. Popílek ze spalování biomasy, u kterého síťový rozbor i samotná povaha popílku prokázala přítomnost poměrně velkého množství hrubších zrn, byl pomlet ve vibračním laboratorním mlýně. V případě cihelných střepů ze závodu TONDACH byla vzhledem k velikosti částic předúprava mletím nutná. Předúprava mletím byla rovněž nezbytná u antuky CS1 a byla taktéž provedena v kulovém laboratorním mlýně. V případě prachu z broušení přesných zdících cihelných prvků FAMILY 50 od firmy HELUZ nebyla vzhledem k dostatečné jemnosti prachu předúprava prováděna. U

všech zmíněných surovin byla granulometrie upravována z důvodu dosažení vyšší jemnosti a měrného povrchu, který významným způsobem ovlivňuje průběh geopolymerační reakce. Je možno předpokládat, že s rostoucím měrným povrchem vstupní suroviny vzroste její reaktivita s alkalickým aktivátorem.

Chemická analýza prokázala, že metakaolin (MK), popílků ze spalování uhlí (CH, D) i cihelné střepy (ST, PH a AN) mají vysoký podíl SiO_2 (49 – 63 %) a Al_2O_3 (cca 15 – 39 %). Vysoký obsah oxidů křemíku a hliníku dává první předpoklad možnosti alkalické aktivace, avšak nezaručuje, že surovina bude reagovat s aktivátorem a vznikne tak kvalitní geopolymerní materiál vykazující vyhovující mechanické vlastnosti. Reaktivita suroviny s alkalickým aktivátorem je ovlivněna řadou dalších faktorů, jako je např. množství skelné (reaktivní) fáze, granulometrií suroviny, specifickým povrchem, teplotou během reakce, vlastnostmi aktivátoru aj. V případě popílků ze spalování biomasy a fluidních popílků byl obsah oxidů křemíku a hliníku nižší, SiO_2 (28 – 32 %) a Al_2O_3 (4 – 17 %). Tyto popílků obsahovaly mnohem více CaO (26 – 33 %). V případě vyššího obsahu CaO dochází k ovlivnění průběhu geopolymerační reakce, zejména její rychlosti. Vznikají rozdílné produkty, než je tomu v případě surovin s nižším obsahem CaO [42, 105].

Obsah oxidu železitého, který také může ovlivňovat průběh aktivace a vlastnosti vzniklých geopolymérů, byl ve vstupních surovinách nízký, pohyboval se v rozmezí (3,6 až 8,44 %). Vyšší obsah železa ve vstupní surovině může působit podobně jako je tomu u surovin s vyšším obsahem CaO , kdy dochází k urychlování geopolymerační reakce a tvorbě jiných sloučenin než v případě surovin chudších na obsah železa. Možnou výhodou vyššího obsahu železa v aktivované surovině je jeho schopnost během alkalické aktivace na sebe navázat kationty některých nebezpečných prvků, např. arsenu a vytvořit s nimi stabilní sloučeniny bránící jejich zpětnému vylouhování ze struktury vzniklého geopolyméru [106, 107]. Touto problematikou a možností imobilizace těžkých kovů se však tato práce nezabývala. U popílků ze spalování biomasy a fluidního popílků z elektrárny Hodonín prokázal chemický rozbor vysokou ztrátu žíháním, která není příznivá pro průběh geopolymerační reakce a tvorby geopolyméru [103].

Rentgenová difrakční analýza odhalila u všech vstupních surovin přítomnost β -křemene. U popílků ze spalování uhlí (CH, D) byla stanovena přítomnost mullitu a oxidů železa (hematitu a magnetitu), živců (albitu, ortoklasu a anortitu). V popílcích ze spalování uhlí a v metakaolinu bylo přítomno výrazné množství skelné fáze. U popílků ze spalování biomasy, který má vysoký obsah CaO , byla identifikována přítomnost portlanditu, kalcitu a oxidu vápenatého. U keramických surovin ST, PH, AN a metakaolinu byla identifikována přítomnost illitu a/nebo muskovitu. Vybrané výsledky analýz vstupních surovin - granulometrie, mineralogické a chemické složení surovin jsou souborně uvedeny v tab. 19.

Tab. 19 Souhrnný přehled výsledků analýz charakteristických vlastností vstupních surovin

Surovina	Zbytek na síti 0,063mm	Měrný povrch [m ² /kg]	Mineralogické složení	Ztráta žháním 1100°C [%]	Chemické složení
MK	--	1020	β-křemen SiO ₂ , mullit, korund, živce, illit a/nebo muskovit	-	SiO ₂ ~ 58 %; Al ₂ O ₃ ~ 39 %; Fe ₂ O ₃ ~ 0%; CaO ~ 0,20 %
PCH	14,77	483	β – křemen SiO ₂ , mullit, oxidy železa (magnetit a hematit) živce, malé množství dikalciumsilikátu a anatasu	2,12	SiO ₂ ~ 52 %; Al ₂ O ₃ ~ 30 %; Fe ₂ O ₃ ~ 8,44 %; CaO ~ 1,82 %
PD	29,43	248	β – křemen SiO ₂ , mullit, magnetit živce a malé množství volného vápna a anatasu	3,32	SiO ₂ ~ 50 %; Al ₂ O ₃ ~ 39 %; Fe ₂ O ₃ ~ 7,05 %; CaO ~ 0,20 %
PB	78,6	--	β-křemen SiO ₂ , portlandit, kalcit a v menším množství živce, volné vápno, hematit a anhydrit	24,05	SiO ₂ ~ 28 %; Al ₂ O ₃ ~ 4,12 %; Fe ₂ O ₃ ~ 2,32 %; CaO ~ 26,1 %
ST	6,1	462	β-křemen SiO ₂ , živce, amfibol, hematit, illit a/nebo muskovit	1,13	SiO ₂ ~ 64 %; Al ₂ O ₃ ~ 14 %; Fe ₂ O ₃ ~ 5,4 %; CaO ~ 8,2 %
PH	25,1	--	β-křemen SiO ₂ , živce, illit, oxidy železa (magnetit a hematit)	0,20	SiO ₂ ~ 58 %; Al ₂ O ₃ ~ 15 %; Fe ₂ O ₃ ~ 5 %; CaO ~ 9,8 %
AN	28,6	402	β-křemen SiO ₂ , živce illit a/nebo muskovit, magnetit	1,95	SiO ₂ ~ 62 %; Al ₂ O ₃ ~ 13,5 %; Fe ₂ O ₃ ~ 6,8 %; CaO ~ 7,5 %
FP	9,8	--	β-křemen SiO ₂ , anhydrit, portlandit, volné vápno, kalcit	10,7	SiO ₂ ~ 32 %; Al ₂ O ₃ ~ 17 %; Fe ₂ O ₃ ~ 6,6 %; CaO ~ 29,4%

ETAPA II.

7 ZÁKLADNÍ AKTIVACE VYBRANÝCH SUROVIN A NÁVRH RECEPTUR PRO PŘÍPRAVU GEOPOLYMERU

7.1 Výroba zkušebních těles

Příprava a výroba všech zkušebních těles byla realizována v technologické laboratoři, ve které je udržována teplota v rozmezí 19 až 22 °C (v letních měsících výjimečně až 24 °C) a relativní vlhkost vzduchu 45±5 %. K výrobě geopolymerních past a malt byla použita laboratorní míchačka s nuceným oběhem. Postup míchání:

- do mísící nádoby byla hmotnostně nadávkována zvolená surovina určená pro výrobu geopolymerního tělesa,
- v případě kombinace více surovin následovala homogenizace suché směsi mícháním,
- poté byl do míchačky hmotnostně nadávkován aktivátor a přidána voda pro dosažení požadované konzistence směsi vhodné pro výrobu zkušebních těles,
- následovala důkladná homogenizace směsi, u čerstvých past a malt byla ověřena konzistence, a poté byla směs uložena do forem.

Čerstvá geopolymerní pasta nebo malta byla plněna postupně ve třech vrstvách do forem a ztuhněna na vibračním stolku. Geopolymery tuhly a tvrdly ve formách po dobu 1 až 3 dnů v závislosti na použité surovině. Tuhnutí a tvrdnutí probíhalo ve většině případů v laboratorních podmínkách, výjimkou bylo určování vlivu teploty ošetřování na průběh geopolymerní reakce a vlastnosti vzniklých produktů. V tomto případě byla tělesa temperována po dobu prvních 24 h na teplotu 40, 60 a 80 °C, poté byla tělesa uložena v laboratorních podmínkách. Některá tělesa byla po vytvrzení a odformování uložena do vlhkého prostředí (relativní vlhkost nad 95 % a teplota 21±2 °C), aby bylo možné stanovit vliv prostředí na vlastnosti geopolymerních těles.

Zkušební tělesa připravovaná z past měla rozměry 20×20×100 mm, tělesa z malt měla rozměry 40×40×160 mm. Zkušební tělesa o menších rozměrech byla zvolena pro studium vlastností geopolymerního pojiva, vzhledem k možné tvorbě trhlin u větších těles, která by neobsahovala kamenivo eliminující napětí vzniklé při tvorbě pevné struktury (vysychání, smrštění).

Zkušební tělesa byla podrobena stanovení mechanických vlastností. Zkoušky byly prováděny v časové závislosti 3, 7, 28, 60, 90, 180, 360 a 720 dnů. V uvedených časech byla tělesa podrobena souboru fyzikálních a chemických zkoušek.

7.2 Alkalická aktivace metakaolinu Mefisto K05 – referenční směs pro přípravu geopolymery

Vzhledem k fyzikálně chemickým vlastnostem geopolymery a dosavadnímu tuzemskému i zahraničnímu studiu alkalické aktivace, byl pro referenční geopolymery použit metakaolin. Složení referenční receptury je uvedeno v tab. 20. Nevýhodou výroby geopolymery z metakaolinu je jeho vysoká cena oproti ostatním surovinám.

V další etapě práce byly na základě získaných výsledků a poznatků aktivovány popílky, mleté cihelné střepy, cihelný prach a mletá antuka.

Tab. 20 Receptura referenční směsi z metakaolinu

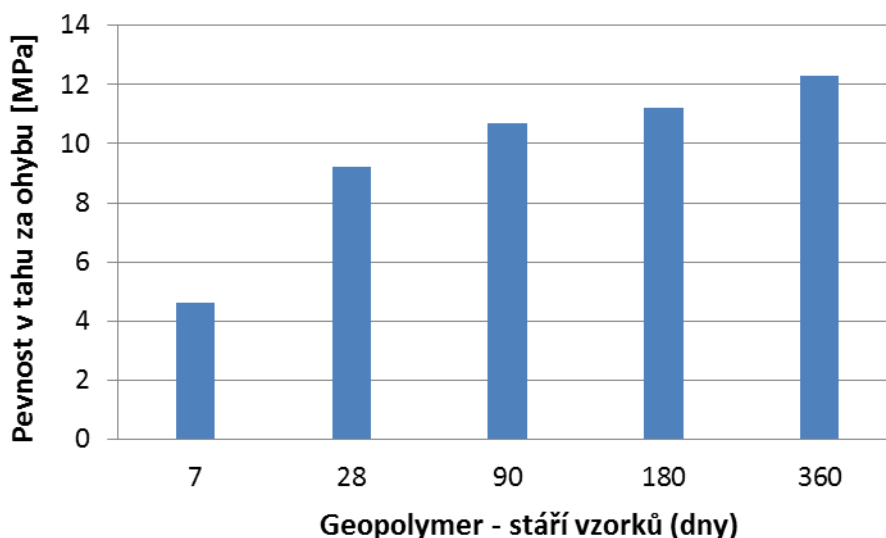
Směs	Metakaolin	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Voda H ₂ O	Vodní součinitel w*	Silik. modul M _s
Ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]	[-]
GEO	400	330	9	98	0,73	1,38

*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H₂O ve vodním skle + H₂O přidávaná) /metakaolinu

Výroba geopolymery z metakaolinu probíhala v laboratorní míchačce dle postupu uvedeném v kap. 7.1. Po homogenizaci čerstvé pasty připravené dle receptury v tab. 20 následovalo plnění do forem. Práce s čerstvou pastou není příliš jednoduchá vzhledem k jejímu chování a konzistenci. Pasta připomíná svým chováním a konzistencí hustý med, je velmi lepivá na předměty, se kterými přijde do styku. Z tohoto důvodu je příprava a zpracování čerstvé geopolymerní pasty poměrně náročná. Tuhnutí a tvrdnutí geopolymery na bázi metakaolinu probíhalo v laboratorních podmínkách. Na zkušebních tělesech byly poté stanoveny základní fyzikální parametry, jejichž výsledky jsou uvedeny v tab. 21 a znázorněny na obr. 24 až 26.

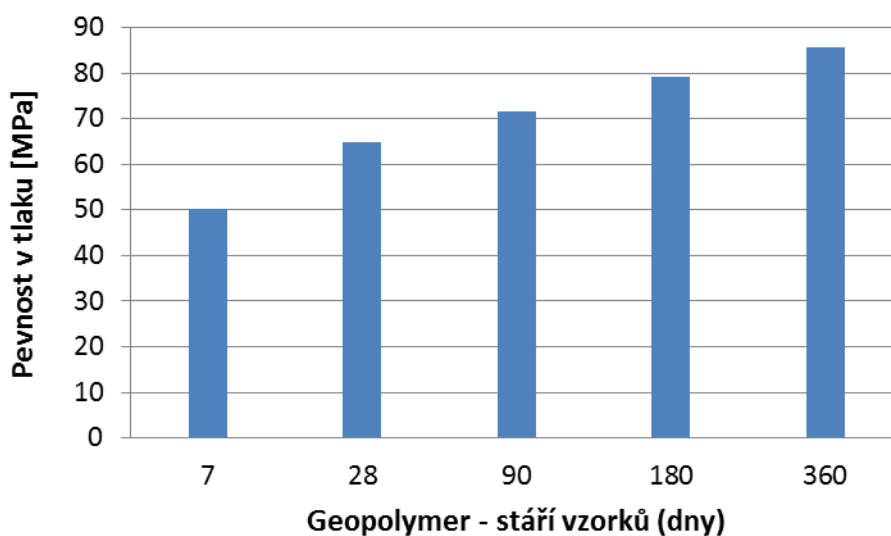
Tab. 21 Základní fyzikální vlastnosti geopolymery připraveného aktivací metakaolinu Mefisto K05

Geopolymer				
Stáří vzorků	Pevnost v tahu za ohybu	Pevnost v tlaku	Objemová hmotnost	Smrštění
[Den]	[MPa]	[MPa]	[kg/m ³]	[%]
7	4,6	50,1	1582	1,1
28	9,2	64,8	1534	1,3
90	10,7	71,5	1513	1,5
180	11,2	79,3	1508	1,8
360	12,3	85,6	1506	2



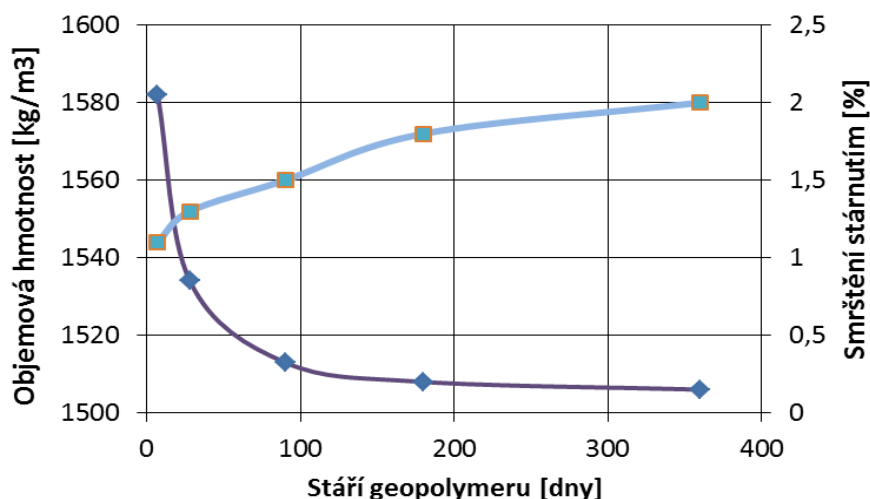
Obr. 24 Vývoj pevností v tahu za ohybu geopolymery v čase

Ze znázorněného vývoje pevností v tahu za ohybu v čase geopolymery připraveného aktivací metakaolinu Mefisto K05 je vidět, že s dobou uložení roste pevnost, a to i mezi 180. a 360. dnem uložení vzorků. Po roce vykazoval geopolymer vysokou pevnost v tahu za ohybu, a to 12,3 MPa.



Obr. 25 Vývoj pevnosti v tlaku geopolymery v čase

Vývoj pevnosti v tlaku korespondoval s vývojem pevností v tahu za ohybu. Opět pevnost rostla i mezi 180. a 360. dnem uložení. Rozdíl mezi 28denní a 360denní pevností byl větší než 20 MPa, což je odlišné ve srovnání s běžným portlandským cementem, který po 28 dnech stáří dosahuje cca 90 % konečné pevnosti.



Obr. 26 Objemová hmotnost a smrštění geopolymery v závislosti na stáří vzorků

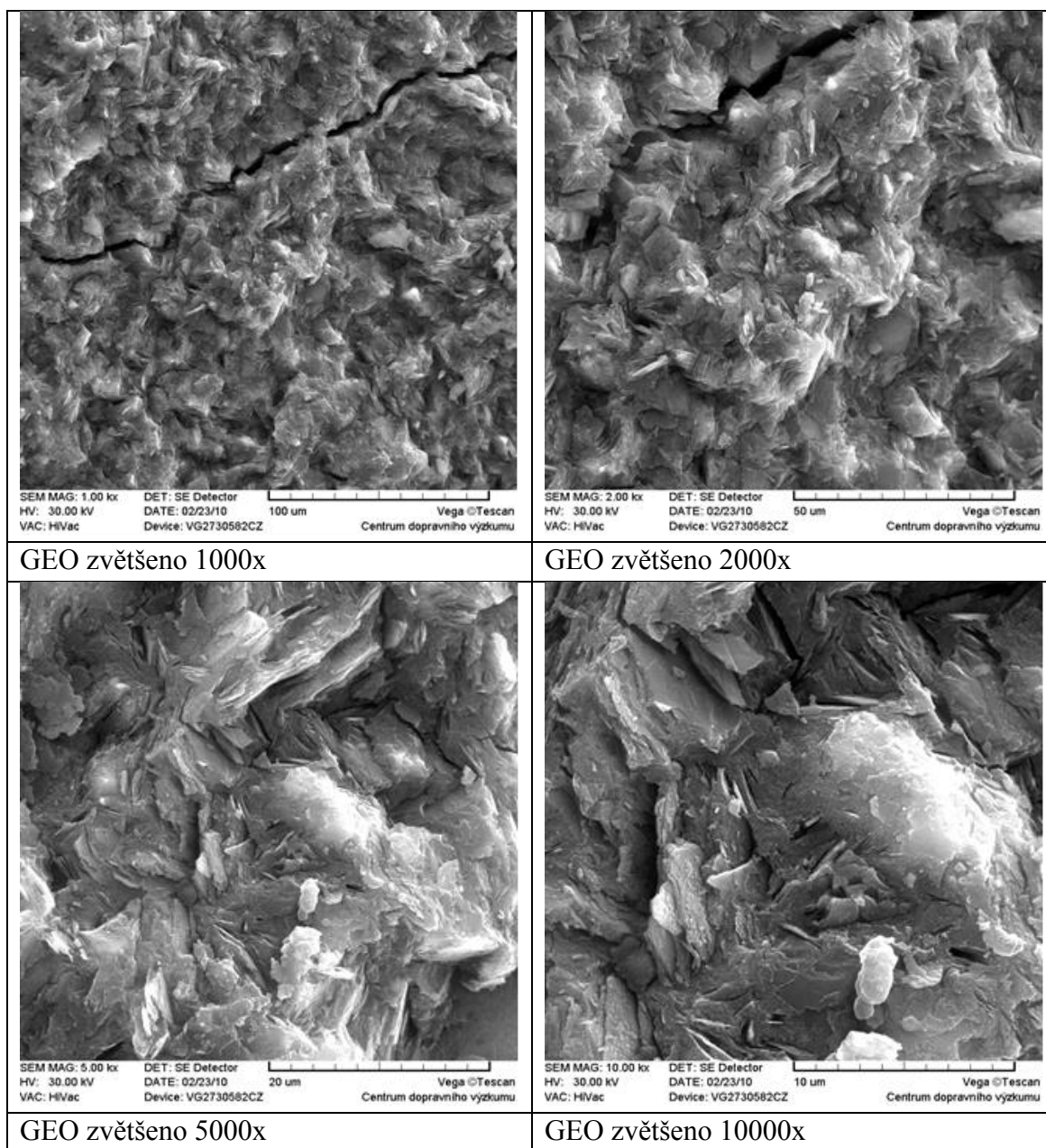
Průběh změny objemové hmotnosti a smrštění geopolymery v průběhu času je znázorněn na obr. 26. Největší pokles objemové hmotnosti vzorku nastává přibližně do 90. dne. Podobný průběh je vidět i u smrštění, kdy k největšímu smrštění došlo přibližně do 180. dne uložení a koresponduje tak s průběhem změny objemové hmotnosti i pevnosti.

Geopolymer byl podroben studiu mikrostruktury rastrovacím elektronovým mikroskopem. Snímky mikrostruktury geopolymery pořízené z REM jsou znázorněny na obr. 27. Geopolymer má kompaktní málo pórovitou strukturu. Ve struktuře nejsou viditelné žádné pravidelné krystalické struktury. Ve struktuře je možné rozpoznat zbytky destičkovitých hexagonálních struktur původního kaolinitu, jsou viditelné i smršťovací trhliny. Výskyt smršťovacích trhlin byl zaznamenán i v jiných studiích zaměřených na zkoumání geopolymery. Přesná příčina vzniku těchto trhlin není zatím objasněna. Tyto trhliny však nemají žádný výrazný vliv na pevnosti v tlaku, částečně se projevují v ohybových vlastnostech geopolymery.

Vzhledem k povaze metakaolinu, při geopolymerační reakci probíhající za laboratorních podmínek, nevznikají krystalické, ale spíše semi-krystalické až amorfni fáze přisuzované hlinitokřemičitému gelu tvořícímu hlavní pojivovou složku v geopolymerních systémech, v geopolymerech představuje krystalickou fází především křemen, který pochází z původní suroviny.

Mineralogické složení geopolymery bylo po 180 dnech uložení stanoveno pomocí XRD analýzy. Difraktogram geopolymery na bázi metakaolinu se nachází v příloze č. 8. Rentgenová difrakce prokázala, dle předpokladu, stejně jako u neaktivovaného metakaolinu, přítomnost křemene, jako jediné výrazněji zastoupené krystalické fáze. Dále byly identifikovány krystalické fáze illitu a muskovitu, pocházející z původní suroviny, ale v menším množství než u neaktivovaného metakaolinu. Žádné další krystalické fáze, ani nově vzniklé minerály odlišné od těch, které byly identifikovány v neaktivovaném metakaolinu, nebyly přítomny. Potvrzuje se tak, že při geopolymerační reakci probíhající za laboratorních podmínek nevznikají typické krystalické struktury, ale spíše struktury semi-krystalické až amorfni, které nelze pomocí XRD analýzy identifikovat. Při srovnání difraktogramů metakaolinu MEFISTO K05 a geopolymery z něj připraveného je možné si všimnout

poměrně výrazné změny v průběhu křivky difraktogramu přibližně mezi 27-29° (2 θ). V tomto rozmezí dochází k poměrně výraznému navýšení pozadí související s nárůstem amorfnní fáze v geopolymerní struktuře. Tento široký „amorfnní pík“ může odpovídat struktuře hlinitokřemičitého gelu a je odpovědný za charakteristický pík vyskytující se u geopolymerních [77]. Některé zahraniční studie uvádějí, že během geopolymerní reakce a vzniku geopolymerního dochází k tvorbě hlinitokřemičitého gelu obsahujícího krystalické struktury aluminosilikátových částic avšak o velikosti nanokrystalů [76, 79]. Z tohoto důvodu nelze, vzhledem k citlivosti a rozlišovacím schopnostem běžných XRD analyzátorů, tyto krystalické případně semikrystalické struktury v řádech nanometrů identifikovat. Geopolymerní struktura se tak tváří jako amorfnní a u většiny geopolymerních je na XRD záznamech pouze „amorfnní“ fáze v podobě nevýrazného zvýšení pozadí přibližně mezi 27 – 29° (2 θ) [6, 32, 73, 78].



Obr. 27 Snímky z REM mikrostruktury geopolymerního.

Výsledky ukázaly, že alkalickou aktivací metakaolinu MEFISTO K05 je možné připravit kvalitní geopolymery vykazující velmi vysoké pevnosti. Z analýzy mikrostruktury pomocí REM bylo zjištěno, že geopolymery vykazují hutnou, homogenní, málo pórovitou strukturu bez viditelných krystalických fází. Nepřítomnost krystalických fází potvrdila i XRD analýza, kdy srovnáním difraktogramů aktivovaného a neaktivovaného metakaolinu nebyla identifikována žádná nově vzniklá krystalická fáze. To je způsobeno tím, že při geopolymerační reakci nevznikají typické krystalické produkty, ale spíše produkty semikrystalické až amorfni v podobě tzv. hlinitokřemičitého gelu, který může případně, podle některých výzkumů obsahovat krystalické fáze, ale velikosti vzniklých krystalů jsou v řádech nm, a proto nejsou identifikovatelné z důvodu limitu detekční schopnosti XRD analýzy.

Pro detailní zjištění a sledování tvorby fází v geopolymerních pojivech by bylo třeba použít vysoce rozlišovací techniku, jako je např. transmisní elektronová mikroskopie (TEM), případně vysoce rozlišovací mikroskopie (HREM high-resolution microscopy). Při jejich použití byly detekovány, sledovány a prokázány různé stupně uspořádání struktury geopolymery, od krystalické, semikrystalické, nanokrystalické (částice velikosti přibližně 5 nm), až po zcela amorfni strukturu geopolymery [39, 76]. Popis charakteru vzniklých fází umožňuje rovněž nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (NMR).

Výhodou geopolymery připraveného aktivací metakaolinu je jeho čistá světlá béžová barva a hladký lesklý povrch. Určitou nevýhodou metakaolinu pro výrobu geopolymery je jeho horší zpracovatelnost při výrobě čerstvé pasty a jeho vysoká cena. Použití geopolymery na bázi metakaolinu by bylo tedy vhodné zejména pro specifické případy, kde by bylo možné využít jeho vynikajících pevností a dalších fyzikálních vlastností. Jednalo by se pak spíše o menší produkce těchto materiálů určených zejména pro speciální způsob použití jako např. správkové hmoty, případně prefabrikované prvky menších rozměrů, použitelné např. pro vysoce agresivní prostředí či prvky, kde je kladen požadavek na odolnost proti působení vysokých teplot, kterým jsou tyto materiály schopné velmi dobře odolávat.

7.3 Alkalická aktivace popílků

Koncepce prvních zkušebních receptur pro alkalickou aktivaci a syntézu geopolymery z vybraných popílků (P) vznikajících ze spalování černého uhlí (D), hnědého uhlí (CH a FH) a biomasy (B) spočívala v ověření, zda dojde k reakci s alkalickým aktivátorem (A) a vznikne tak geopolymerní produkt s vyhovujícími fyzikálními vlastnostmi. K popílkům byl přidán aktivátor v podobě sodného vodního skla se silikátovým modulem $M_s = 1,6$. Nejprve byly zkoušeny tři základní hmotnostní poměry aktivátoru:popílků, a to 1:3, 1:4 a 1:5. Od každé směsi byla vyrobena zkušební tělesa. Složení navržených receptur základního pokusu alkalické aktivace popílků je uvedeno v tab. 22.

Tab. 22 Složení směsí základního pokusu alkalické aktivace popílků

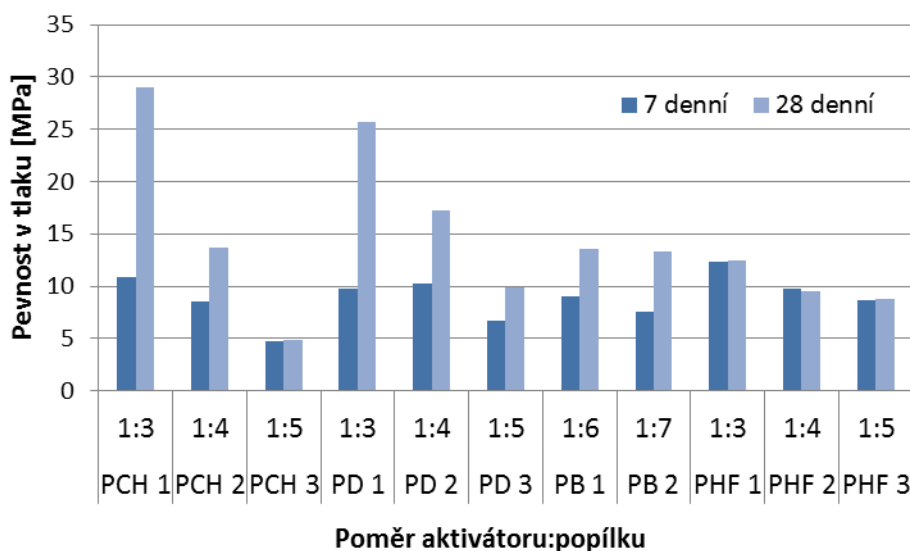
Směs	Popílek [g]	Aktivátor [g]	Voda [g]	Poměr hmot. A : P
PD 1		233	85	1:3
PD 2	700	175	90	1:4
PD 3		140	103	1:5
PCH 1		233	85	1:3
PCH 2	700	175	90	1:4
PCH 3		140	102	1:5
PB 1		117	198	1:6
PB 2	700	100	210	1:7
PFH 1		233	93	1:3
PFH 2	700	175	123	1:4
PFH 3		140	192	1:5

Vzorky byly podrobeny zkouškám mechanických vlastností (pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku) po 7 a 28 dnech. Výsledky pevností a objemové hmotnosti jsou uvedeny v tab. 23.

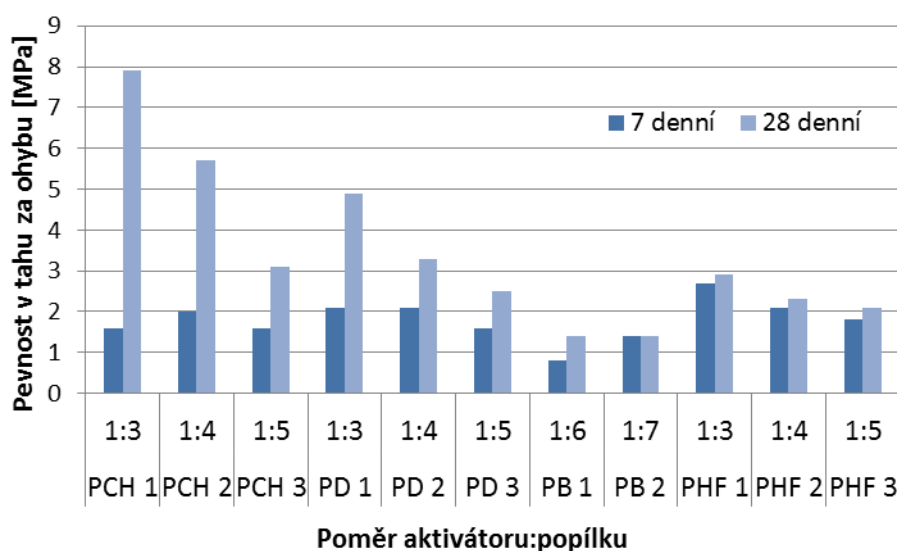
Tab. 23 Mechanické vlastnosti těles základního pokusu aktivace popílků

Směs	Poměr hmot. A : P	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Objemová hmotnost ρ [kg/m ³]
		7denní	28denní	7denní	28denní	
PCH 1	1:3	1,6	7,9	10,8	29	1628
PCH 2	1:4	2	5,7	8,5	13,7	1597
PCH 3	1:5	1,6	3,1	4,7	4,9	1565
PD 1	1:3	2,1	4,9	9,7	25,7	1465
PD 2	1:4	2,1	3,3	10,3	17,2	1373
PD 3	1:5	1,6	2,5	6,7	10,3	1354
PB 1	1:6	0,8	1,4	9	13,5	1528
PB 2	1:7	1,4	1,4	7,5	13,3	1479
PFH 1	1:3	2,7	2,9	12,3	12,5	1471
PFH 2	1:4	2,1	2,3	9,8	9,5	1368
PFH 3	1:5	1,8	2,1	8,7	8,8	1345

Ze získaných výsledků lze konstatovat, že u všech popílků došlo smícháním s aktivátorem k reakci a tvorbě pevné struktury. Naměřené hodnoty však ukazují, že některé z popílků nedosáhly příliš vysokých pevností. Jednalo se o popílek ze spalování biomasy a fluidní popílek, kdy při reakci s roztokem aktivátoru zřejmě nedochází k tvorbě geopolymeru jako nositele pevné struktury vykazující dostatečnou pevnost. Naproti tomu u vysokoteplotních popílků ze spalování černého a hnědého uhlí byly naměřeny výrazně vyšší pevnosti vzniklých geopolymerů.



Obr. 28 Pevnost v tlaku zkušebních těles v závislosti na množství aktivátoru a druhu aktivovaného popílku



Obr. 29 Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles v závislosti na množství aktivátoru a druhu aktivovaného popílku

Základní experiment aktivace popílků ověřil možnost použití tohoto procesu pro přípravu geopolymérů z těchto surovin a na základě stanovených mechanických vlastností vzniklých geopolymérů byly vybrány vhodné popílků a poměry surovina/aktivátor. Bylo zjištěno, že s rostoucím hmotnostním poměrem aktivátoru k popílku dochází k poklesu pevností vzniklých geopolymérů. Poměr aktivátoru k popílku 1:3 se jeví jako nejlepší, avšak tento poměr není příliš výhodný z důvodu použití velkého množství aktivčního roztoku. V případě aktivace popílku B musel být poměr vyšší (1:6 a 1:7), protože při nižším poměru docházelo k tvorbě trhlin u zkušebních těles. Při aktivaci popílku ze spalování biomasy docházelo k výrazně rychlejšímu tuhnutí a tvrdnutí směsi než u směsí připravených aktivací popílku CH a D. Toto odlišné chování je způsobeno výrazně odlišným chemickým složením popílku B, zejména vysokým obsahem CaO, který výrazně urychluje průběh reakce popílku

s aktivátorem, jak bylo zmíněno v úvodu. Z výsledků aktivace popílku ze spalování biomasy je však zřejmé, že ztvrdlý materiál z něj připravený nedosahuje takových pevností ve srovnání s geopolymery připravenými aktivací popílků ze spalování uhlí. Z toho důvodu, a také z důvodu obsahu velkého množství hrubých částic, a s tím spojené nutnosti předúpravy popílku B mletím, nebyly v této práci s popílkem B prováděny žádné další experimenty.

Pro aktivaci fluidního popílku z elektrárny Hodonín byla připravena směs tvořená z 50 % popílkem filtrovým a z 50 % popílkem ložovým. V případě použití samotného filtrového popílku, který obsahuje velké množství jemných částic a vykazuje tak vysokou jemnost, docházelo k praskání a pomalému tvrdnutí vyráběných těles. Při použití jen fluidního popílku ložového směs téměř neztuhla a výsledné pevnosti byly s obtížemi měřitelné. Z tohoto důvodu byla použita směs popílku filtrového a ložového v poměru 1:1. Při výrobě vzorků z této směsi docházelo opět jako u popílku B k rychlému tuhnutí a tvrdnutí směsi a při výrobě zkušebních těles docházelo k znatelnému nárůstu teploty celé směsi. To je způsobeno obsahem síranu vápenatého vznikajícího při odsiřování spalin jako vedlejší produkt. Síran vápenatý reaguje s vodou obsaženou v roztoku aktivátoru, a tím dochází k rychlému tuhnutí a tvrdnutí směsi vlivem vzniku síranu vápenatého dihydrátu. Výsledné pevnosti vyrobených těles byly poměrně nízké a vzorky vykazovaly bobtnání a nárůst objemu. Z tohoto důvodu nebyly další experimenty s fluidními popílkem prováděny a výzkum byl zaměřen pouze na vysokoteplotní popílkem.

ETAPA III

8 PODROBNÉ STUDIUM POPÍLKOVÝCH GEO-POLYMERŮ

Hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice se jeví jako vhodnější pro alkalickou aktivaci než černouhelný popílek z elektrárny Dětmarovice. Při základním pokusu geopolymery z něj připravené dosahovaly vyšších pevností než geopolymery z popílku Dětmarovice a navíc je méně využíván v technologii betonu. Nalezení vhodné aplikace tohoto popílku jako zdroje suroviny pro přípravu materiálů aplikovatelných v praxi je proto vhodnější než v případě černouhelného popílku Dětmarovice, který již našel úspěšné uplatnění při výrobě betonu.

Při studiu přípravy a vlastností popílkových geopolymery byly provedeny zkoušky se širokou škálou proměnných, ze kterých byly v další části práce vybrány nejvhodnější receptury. U vzorků z těchto receptur byly podrobně stanoveny vlastnosti charakterizující geopolymerní hmotu, včetně mikrostruktury.

8.1 Stanovení základních parametrů směsí pro výrobu geopolymery

8.1.1 Vliv hodnoty silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru na vlastnosti geopolymery

Experiment byl zaměřen na zkoumání vlivu hodnoty silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru. Princip pokusu byl shodný s pokusem prováděným v kap. 7.3. V tomto pokusu

bylo použito celkem 6 různých aktivátorů lišících se hodnotou silikátového modulu, a to $M_s = 1,6; 1,3; 1,2; 1,1; 1,0$ a $0,9$. Úprava hodnoty silikátového modulu roztoku aktivátoru byla provedena přidávkem pevného NaOH do roztoku sodného vodního skla (křemičitanu sodného). Roztoky byly připraveny vždy 24 h před samotným pokusem. Příprava spočívala v rozpuštění pevných peletek hydroxidu sodného v roztoku vodního skla. Poté následovala výroba zkušebních těles, jejíž postup byl shodný s pokusem v předchozí kapitole. Byly připraveny geopolymerní pasty a z nich vyrobena zkušební tělesa. Složení směsí pro výrobu zkušebních těles je uvedeno v tab. 24.

Tab. 24 Složení směsí pro alkalickou aktivaci popílku Chvaletice

Směs	Popílek	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M_s
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[-] *	[-]
CH 1,6		200,0	0,0	52		1,6
CH 1,3		191,7	8,3	56		1,3
CH 1,2	700	188,0	12,2	58	0,24	1,2
CH 1,1		183,7	16,3	64		1,1
CH 1,0		178,0	22,0	68		1,0
CH 0,9		172,3	27,6	70		0,9

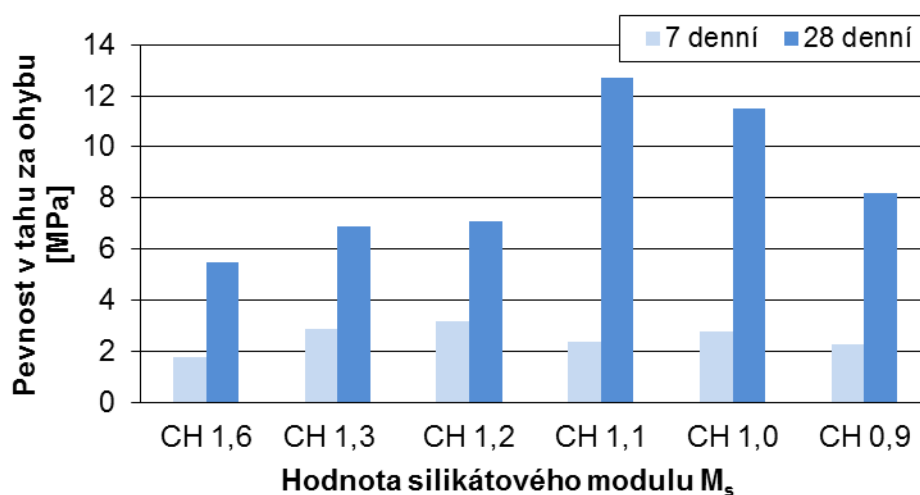
*Vodní součinitel je dán poměrem H_2O (H_2O ve vodním skle + H_2O přidávaná) / popílek

Odformování zkušebních těles bylo možné provést až po třech dnech od výroby těles z důvodu nízkých počátečních pevností způsobených pomalým tuhnutím a tvrdnutím vzorků. Příčinou pomalého nárůstu pevností potřebných pro odformování byla pomalá reakce mezi popílkem a aktivátorem při laboratorní teplotě (21 ± 2 °C).

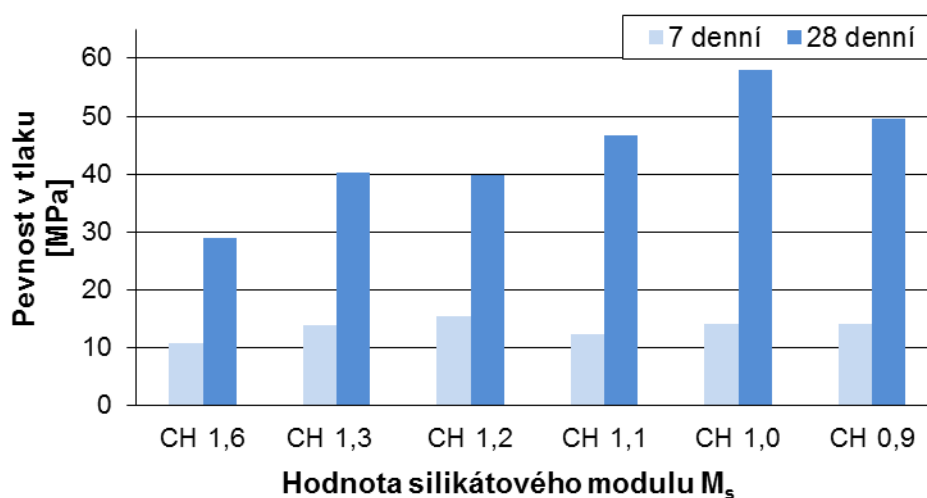
Po odformování byla zkušební tělesa uložena volně v laboratoři. Po 7 a 28 dnech byla stanovena pevnost v tlaku, v tahu za ohybu a objemová hmotnost zkušebních těles. Naměřené a vypočtené hodnoty mechanických vlastností a objemové hmotnosti jsou uvedeny v tab. 25. Závislost hodnoty M_s na pevnosti zkušebních těles jsou znázorněny na obr. 30 a 31.

Tab. 25 Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací popílku CH roztoky aktivátorů různých silikátových modulů M_s

Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Objemová hmotnost [kg/m ³]	Silik. Modul M_s
	7denní	28denní	7denní	28denní		
ozn.	7denní	28denní	7denní	28denní	[kg/m ³]	[-]
CH 1,6	1,8	7,9	10,8	29	1596	1,6
CH 1,3	2,9	6,9	13,8	40,2	1683	1,3
CH 1,2	3,2	7,1	15,4	39,8	1633	1,2
CH 1,1	2,4	12,7	12,3	46,7	1644	1,1
CH 1,0	2,8	11,5	14,2	58,1	1688	1,0
CH 0,9	2,3	8,2	14	49,5	1657	0,9



Obr. 30 Pevnost v tahu za ohybu těles připravených aktivací popílku CH v závislosti na hodnotě silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru



Obr. 31 Pevnost v tlaku těles připravených aktivací popílku CH v závislosti na hodnotě silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru

Z naměřených hodnot pevností a znázorněné závislosti je zřejmé, že s klesající hodnotou M_s dochází k nárůstu pevností vzniklých geopolymérů. Nejvyšších pevností jak v tlaku, tak i v tahu za ohybu bylo dosaženo při aktivaci roztokem aktivátoru s hodnotou $M_s = 1,1$ a $1,0$. Hodnoty pevností v tlaku zkušebních těles po 28 dnech byly u CH 1,1 46,7 MPa, a pro CH 1,0 dokonce 58,1 MPa. Pevnost v tahu za ohybu měly nepatrně vyšší vzorky CH 1,1, přesto byly hodnoty pevností v tahu za ohybu pro obě směsi vyšší než 11 MPa.

Nejvyšší dosažené pevnosti naznačují, že přidavkem hydroxidu sodného k sodnému vodnímu sklu dojde ke snížení jeho silikátového modulu, který příznivě ovlivňuje aktivační proces a průběh tvorby geopolyméru. Vytvořením vyšší alkality roztoku, díky přidavku hydroxidu sodného, vnášejíciho do systému kationty Na^+ a OH^- dochází k rychlejšímu rozpouštění popílkových částic, které mohou svým následným spojením do prostorové sítě

vytvořit dokonalejší, a tím i pevnější strukturu vzniklého geopolymeru. Na^+ kationty rovněž slouží k vyvážení záporného náboje hliníkového tetraedru AlO_4^- .

8.1.2 Úprava popílku Chvaletice

Chvaletický popílek byl upravován mletím, aby bylo možné zjistit, zda úprava popílku pozitivně ovlivní tvorbu geopolymerů ve srovnání s neupraveným popínkem a případně zda dojde k urychlení průběhu geopolymerace. Úprava spočívala v pomletí popílku v kulovém mlýně, aby bylo dosaženo větší jemnosti popílku, a tedy většího reakčního povrchu. Větší reakční povrch popílku dává předpoklad dokonalejšího styku roztoku aktivátoru, a tím rychlejšího rozpouštění popílkových částic, dokonalejšímu průběhu polymerační reakce, a v důsledku toho ke vzniku pevnější struktury. Z mletého popílku Chvaletice byly vyrobeny čtyři sady zkušebních těles. Složení je uvedeno v tab. 26. Výroba byla totožná, jako u výroby zkušebních těles z neupravovaného popílku.

Tab. 26 Složení směsí pro výrobu zkušebních těles z mletého popílku Chvaletice

Směs	Popílek	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Voda H_2O	Vodní součinitel w	Silik. modul M_s
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[-] *	[-]
CHU 1,3	700	191,7	8,3	86	0,28	1,3
CHU 1,2		188,0	12,2	88		1,2
CHU 1,1		183,7	16,3	91		1,1
CHU 1,0		178,0	22,0	94		1,0

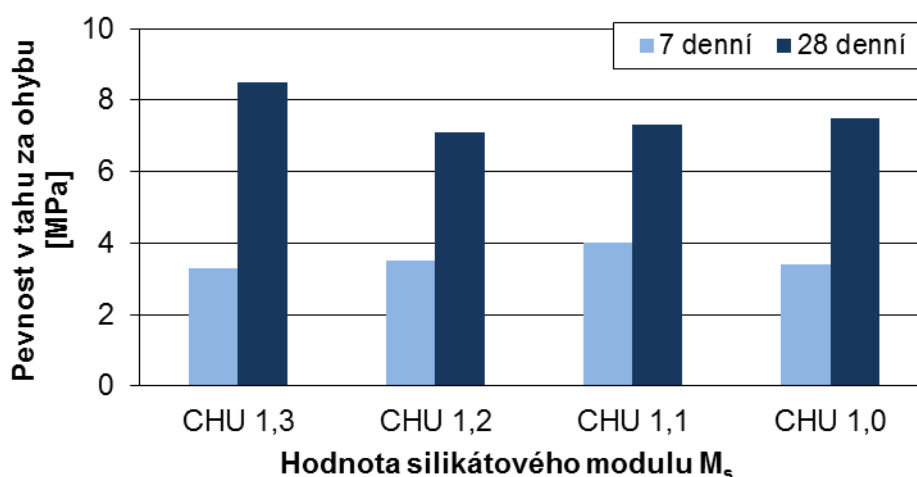
Mechanické parametry (pevnost v tlaku a v tahu za ohybu) a objemová hmotnost byly stanoveny po 7 a 28 dnech a jsou uvedeny v tab. 27. Vzorky vyrobené z mletého popílku mají označení v tabulkách a grafech zkratkou CHU a číslem, jenž udává hodnotu silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru.

Tab. 27 Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací mletého popílku Chvaletice roztoky aktivátorů různých silikátových modulů M_s

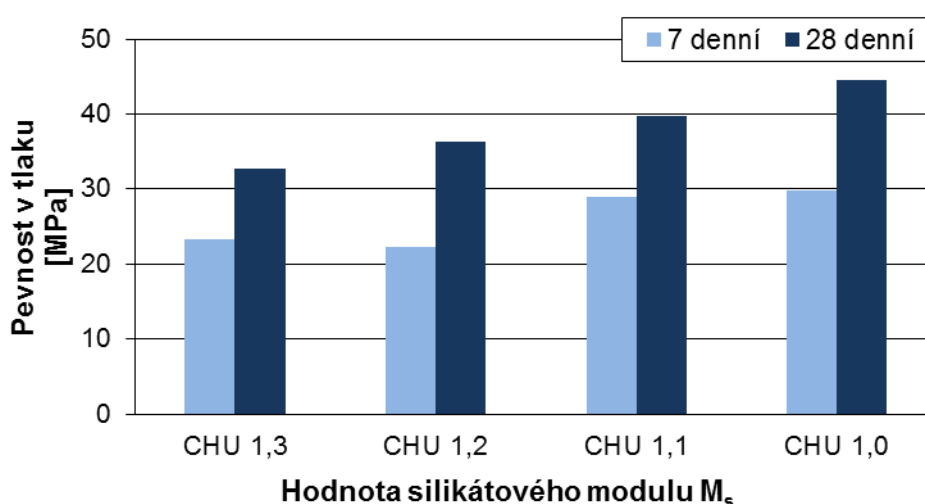
Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Objemová hmotnost [kg/m ³]	Silik. Modul M_s
	7denní	28denní	7denní	28denní		
CHU 1,3	3,3	8,5	23,4	32,7	1766	1,3
CHU 1,2	3,5	7,1	22,3	36,4	1794	1,2
CHU 1,1	4	7,3	29	39,7	1753	1,1
CHU 1,0	3,4	7,5	29,8	44,6	1743	1,0

Mechanické vlastnosti zkušebních vzorků z mletého popílku a jejich závislost na silikátovém modulu roztoku aktivátoru koresponduje se vzorky připravenými z neupravovaného popílku. Vzorky vyrobené alkalickou aktivací mletého popílku Chvaletice

měly však 28denní pevnosti nižší než vzorky vyrobené z neupravovaného popílku. Hlavním důvodem snížení pevností bylo s největší pravděpodobností množství přidávané vody nutné pro dosažení požadované konzistence. Při výrobě zkušebních těles z mletého popílku bylo pro dosažení stejné konzistence čerstvé směsi nutné přidat více než 50 % vody oproti vzorkům z neupravovaného popílku. Vodní součinitel se zvýšil z hodnoty $w = 0,24$ na hodnotu $w = 0,28$. Větší množství přidávané vody vedlo pravděpodobně k vytvoření více pórovité struktury vzniklých geopolymérů než v případě neupravovaného popílku, a to mělo za následek snížení výsledných pevností zkušebních těles. Principiálně dochází ke snížení pevností stejně, jako je tomu u běžného portlandského cementu, kdy se zvyšujícím se vodním součinitelem klesá pevnost cementové pasty resp. malty i betonu.

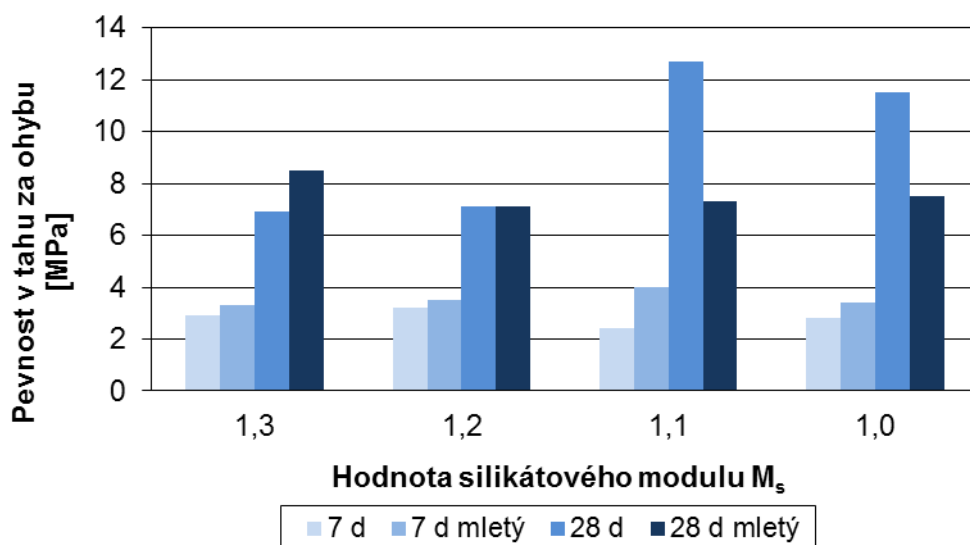


Obr. 32 Pevnost v tahu za ohybu vzorků připravených aktivací pomletého popílku CH v závislosti na hodnotě silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru



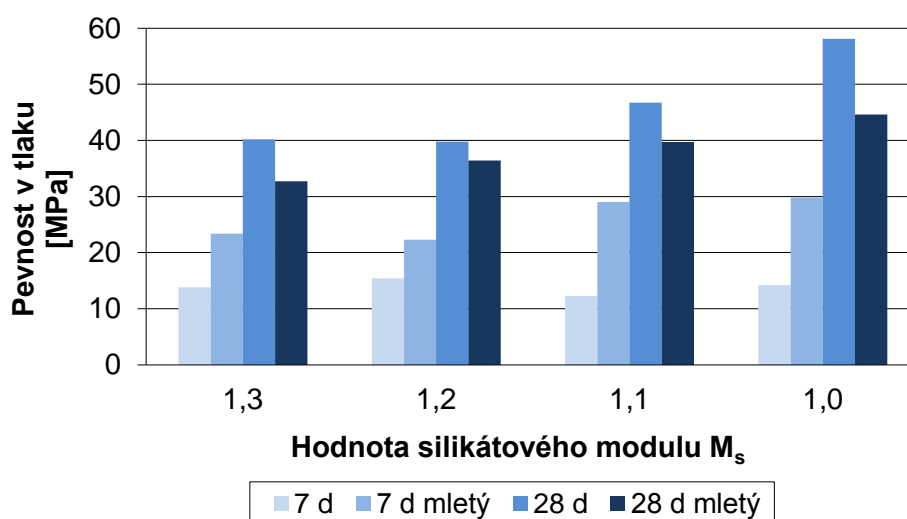
Obr. 33 Pevnost v tlaku vzorků připravených aktivací pomletého popílku CH v závislosti na hodnotě silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru

Pro názornější interpretaci výsledků obou pokusů byly vytvořeny srovnávací grafy pevností zkušebních těles, které jsou znázorněny na obr. 34 a 35.



Obr. 34 Srovnávací graf pro hodnoty pevností v tahu za ohybu zkušebních těles vyrobených z neupravovaného a upravovaného popílku Chvaletice

Grafické znázornění pevností v tahu za ohybu na obr. 34 ukazuje, že pevnosti byly pro vzorky připravené aktivací roztokem o $M_s = 1,3$ a $1,2$ téměř srovnatelné, a to jak pro mletý tak i neupravovaný popílek. V případě hodnoty $M_s = 1,1$ a $1,0$ roztoku aktivátoru byl zaznamenán výraznější pokles pevnosti u vzorků z mletého popílku.



Obr. 35 Srovnávací graf pro hodnoty pevností v tlaku zkušebních těles vyrobených z neupravovaného a upravovaného popílku Chvaletice

Z obr. 34 a 35 je zřejmé, že zkušební tělesa vyrobená z mletého popílku měla nižší 28denní pevnosti než zkušební tělesa vyrobená z neupravovaného popílku. Zvýšení jemnosti

popílku mletím vyžadovalo vyšší dávku přidávané vody na vytvoření požadované konzistence pasty pro vytvoření zkušebních těles. Vyšší obsah vody proto ovlivnil výsledné vlastnosti vzniklých geopolymérů, jako tomu je i v případě betonu, kde množství záměsové vody, resp. vodní součinitel má vliv na jeho výslednou pevnost.

Dále je zřejmé, že ačkoliv byl zaznamenán pokles 28denních pevností zkušebních těles, došlo k výraznému nárůstu počátečních (7denních) pevností v tlaku u vzorků vyrobených aktivací mletého popílku. Tento nárůst je v případě použití silikátového modulu $M_s = 1,1$ s 1,0 více než dvojnásobný. Mletí popílku tedy pozitivně ovlivnilo rozpouštění popílkových částic v roztoku aktivátoru a rychlost geopolymerační reakce, a byl tedy potvrzen prvotní předpoklad úpravy popílku, že mletím popílku a zvýšením jeho jemnosti se také zvýší reakční povrch, který ovlivní rychlost rozpouštění popílkových částic, a tím i rychlost geopolymerační reakce, která je v případě neupravovaného popílku poměrně nízká.

Na základě získaných poznatků z tohoto pokusu bylo možné dojít k závěru, že úprava popílku částečně pozitivně ovlivnila tvorbu geopolyméru, zejména pak v počátečních fázích, nicméně vzhledem k velkému zvýšení nákladů a potřeby energie na úpravu by případná výroba geopolymérů z toho popílku nebyla příliš efektivní, a proto další pokusy s upravovaným popílkem nebyly v této práci prováděny.

8.1.3 Vliv množství aktivátoru na mechanické vlastnosti geopolymérů

Výsledky získané z pokusů aktivace popílku Chvaletice roztoky různých silikátových modulů M_s ukázaly, že nejvyšších pevností dosahovaly vzniklé geopolymery při hodnotě silikátového modulu $M_s = 1,0$. Dávka aktivátoru byla v těchto pokusech 30 % hm. z hmotnosti popílku. Tato dávka je poměrně vysoká, a proto je tato kapitola zaměřena na podrobnější zkoumání vlivu množství aktivátoru na vlastnosti vyráběných geopolymérů.

V experimentu se měnilo množství aktivátoru přidávaného k popílku CH. Byly zkoušeny 4 dávky aktivátoru, a to 15, 20, 25 a 30 % hm. z hmotnosti popílku, aby bylo možné stanovit vliv množství aktivátoru na mechanické vlastnosti vzniklých geopolymérů. Složení směsí pro výrobu zkušebních těles jsou uvedena v tab. 28.

Tab. 28 Složení směsí pro výrobu zkušebních těles z popílku CH s různými dávkami aktivátoru

Směs	Popílek	Aktivátor	Přidaná voda H_2O	Vodní součinitel w	Silik. modul M_s
ozn.	[g]	[g]	[g]	[-] *	[-]
CH 15		120 (10 %)	142		
CH 20	800	160 (20 %)	115	0,25	1,0
CH 25		200 (25 %)	93		
CH 30		240 (30 %)	74		

*Vodní součinitel je dán poměrem H_2O (H_2O ve vodním skle + H_2O přidávaná) / popílku

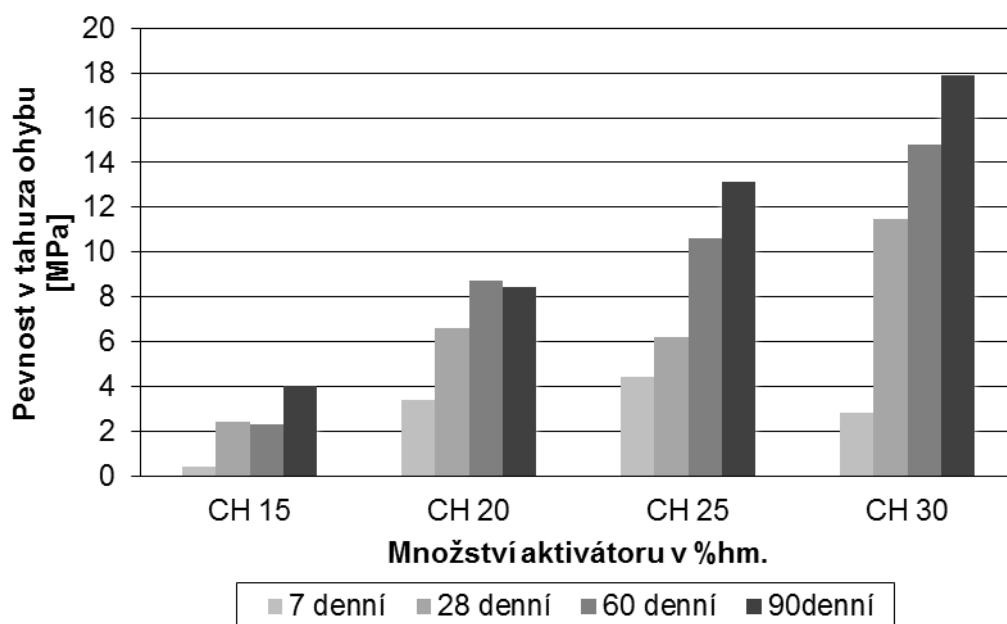
Výroba zkušebních těles byla ze všech směsí stejná. K příslušnému množství popílku bylo přidáno příslušné množství aktivátoru a vody. Vodní součinitel byl pro všechny směsi

stejný, a to $w = 0,25$. Voda pro výpočet vodního součinitele byla vypočtena jako součet vody obsažené v aktivátoru a vody přidávané do směsi pro vytvoření vhodné konzistence umožňující výrobu zkušebních těles. Po smísení složek byla směs důkladně promíchána v laboratorní míchačce po dobu cca 5 minut. Poté následovalo uložení směsí do forem o rozměrech 20×20×100 mm. Tuhnutí a tvrdnutí směsí probíhalo po celou dobu v normálních laboratorních podmínkách (teplota 21±1 °C; relativní vlhkost 45±5 %). Po 7, 28, 60 a 90 dnech byla stanovena pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu.

Stanovené hodnoty pevností v tlaku, v tahu za ohybu a objemové hmotnosti jsou uvedeny v tab. 29. Závislost vývoje pevností zkušebních těles na množství aktivátoru je znázorněna na obr. 36 a 37.

Tab. 29 Vlastnosti zkušebních těles geopolymérů s popílkem CH připravených aktivací různými dávkami aktivátoru

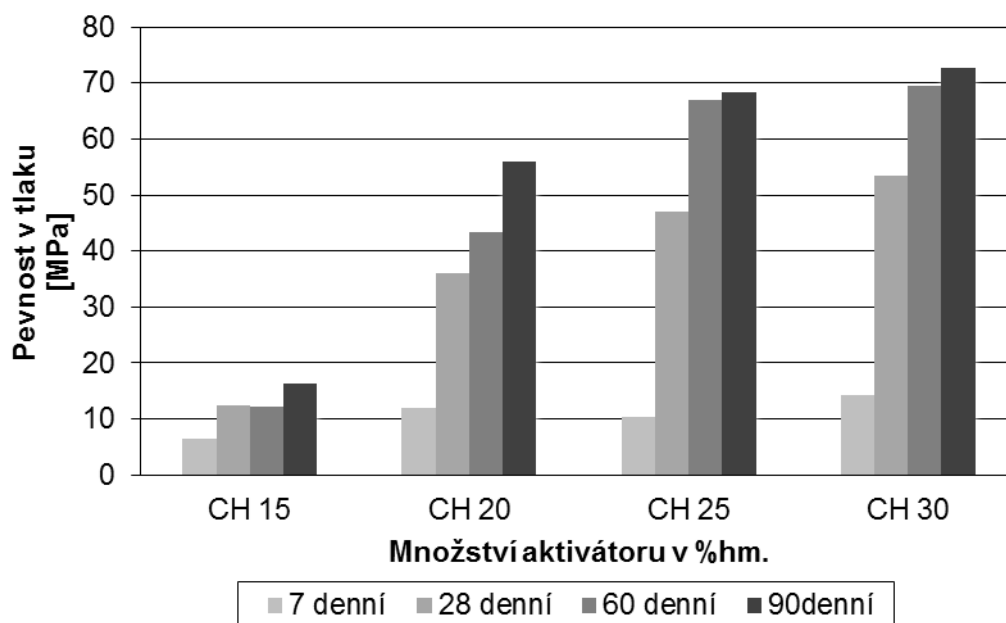
Směs ozn.	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]				Pevnost v tlaku [MPa]				Objemová hmotnost [kg/m ³]
	7d	28d	60 d	90d	7d	28d	60 d	90d	
CH 15	0,4	2,4	2,3	4,0	6,4	12,4	12,3	16,3	1543
CH 20	3,4	6,6	8,7	8,4	12,0	36,1	43,4	56,0	1593
CH 25	4,4	6,2	10,6	13,1	10,4	47,1	67,0	68,3	1663
CH 30	2,8	11,5	14,8	17,9	14,2	53,5	69,5	72,7	1665



Obr. 36 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z popílkem CH na dávce roztoku aktivátoru a stáří vzorků

Pevnost v tahu za ohybu rostla s rostoucím množstvím aktivátoru a dobou uložení zkušebních těles. Nejnížší pevnosti v tahu měly vzorky, u nichž byla dávka aktivátoru 15 % hm. z hmotnosti popílkem. Nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu za ohybu dosáhly vzorky, u nichž byla dávka aktivátoru 30 % hmot. Pevnost v tahu za ohybu dosáhla po 90 dnech

hodnotu 17,9 MPa, což je hodnota pro tento typ materiálu velmi vysoká a ve srovnání s hodnotami pevností v tahu za ohybu vzorku CH 15 a CH 20 hodnota více než dvojnásobná.



Obr. 37 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z popílku CH na množství aktivátoru a stáří vzorků

Pevnost v tlaku zkušebních těles korespondovala s pevností v tahu za ohybu, rostla s množstvím přidávaného aktivátoru. Nejnížší pevnosti měly vzorky CH 15, kdy byla dávka aktivátoru 15 % hmot. V případě 7denních pevností v tlaku měly směsi CH 20, 25 a 30 téměř srovnatelné hodnoty. S dobou uložení a probíhající geopolymerizační reakcí pevnost v tlaku výrazně rostla. Po 28 dnech uložení v laboratorních podmínkách a dávce 30 % hmot. aktivátoru dosáhly vzorky nejvyšší pevnosti v tlaku, a to 53,5 MPa. V případě vzorků aktivovaných 20 % hmot. aktivátoru měla zkušební tělesa pevnost 36,1 MPa. Na obr. 36 a 37 je také možné vidět, že pevnosti zkušebních těles poměrně výrazně rostly i mezi 28 a 60 dny uložení, což je zcela jiný průběh nárůstu pevností, než je běžný u portlandského cementu, kdy po 28 dnech bývá dosaženo cca 90 % celkové pevnosti. Nejvyšší 90denní pevnost v tlaku (72,7 MPa) měly vzorky CH 30, vzorky CH 25 měly pevnost v tlaku jen nepatrně nižší, a to 68,3 MPa. Je možno předpokládat, že pevnosti dále porostou v čase, tak jak bylo zaznamenáno v mnoha pracích zabývajících se problematikou geopolymerů.

8.2 Vlastnosti vybraných popílkových geopolymerů

V další části práce byl u vybraných geopolymerů na základě dosažených výsledků v předchozích experimentech zkoumán vliv hodnoty silikátového modulu M_s a dávky roztoku aktivátoru na dlouhodobé pevnosti v časovém horizontu delším než 90 dní. Dále byl stanoven vliv teploty při tvrdnutí, vliv vlhkosti při uložení popílkových geopolymerů, vliv přídavku kameniva, lomově-mechanické parametry, vliv působení vysokých teplot a korozní odolnost geopolymerů. Pozornost také byla věnována mineralogickému složení a mikrostruktuře.

8.2.1 Vliv hodnoty silikátového modulu, dávky roztoku aktivátoru a způsobu uložení

Na základě dosažených výsledků byla pozornost zaměřena na podrobné studium vlivu hodnoty silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru včetně vlivu dávky aktivátoru na vlastnosti vzniklých geopolymérů. Byl studován průběh vývinu pevností popílkového geopolyméru do 360 dnů. Dále byl zkoumán vliv způsobu uložení zkušebních těles na vlastnosti připravených geopolymérů. Zkušební tělesa byla uložena ve dvou prostředích: v běžných laboratorních podmínkách při teplotě 21 ± 1 °C a relativní vlhkosti 45 ± 5 % a ve vlhkém uložení při teplotě 21 ± 1 °C a relativní vlhkosti 95 ± 5 %. Byly vyrobeny sady zkušebních těles, která se vzájemně lišila množstvím alkalického aktivátoru (20, 25 a 30 % hmot.) a také hodnotou silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru, která byla $M_s=1,0$; 1,3; 1,6. Složení směsí pro výrobu zkušebních těles je uvedeno v tab. 30.

Tab. 30 Složení směsí pro výrobu popílkových geopolymérů

Směs	Popílek	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H_2O	Vodní součinitel w	Silik. modul M_s	Rozlití na střešacím stolku
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]*	[-]	[mm]
CH20A1,0		357,0	43,0	290	0,25		196
CH25A1,0	2000	446,0	54,0	232	0,24	1,0	198
CH30A1,0		535,0	65,0	160	0,23		200
CH20A1,3		383,3	16,7	290	0,26		196
CH25A1,3	2000	479,0	21,0	248	0,26	1,3	197
CH30A1,3		575,0	25,0	155	0,24		198
CH20A1,6		400,0	-	301	0,27		197
CH25A1,6	2000	500,0	-	232	0,25	1,6	200
CH30A1,6		600,0	-	158	0,25		201

*Vodní součinitel je dán poměrem H_2O (H_2O ve vodním skle + H_2O přidávaná) / CH

Vodní součinitel rostl s rostoucí hodnotou M_s a s klesajícím množstvím roztoku aktivátoru přidávaného do směsi. Při nižší hodnotě M_s bylo k vodnímu sklu přidáváno větší množství hydroxidu. Vyšší dávka hydroxidu přidávaná do roztoku způsobí, že směs má nižší viskozitu a je lépe zpracovatelná, tudíž je možné přidávat nepatrně menší množství vody pro vytvoření vhodné konzistence čerstvé směsi. Stejně chování bylo pozorováno i v práci Jaarsvelde a Deventera [26]. Konzistence byla orientačně měřena na střešacím stolku pro měření konzistence čerstvé malty. Vzhledem k absenci příslušné legislativy vztahující se na stanovování vlastností čerstvých geopolymerních past, resp. malt, byla zvolena tato metoda pro ověření konzistence podle ČSN EN 1510. U všech třech směsí bylo měřeno rozlití po patnácti setřeseních, které bylo měřeno ve dvou na sebe kolmých směrech. Rozlití čerstvých past bylo v rozmezí 196 – 201 mm. Po promíchání směsí v laboratorní míchačce byly směsi uloženy do forem a následovalo hutnění směsí na vibračním stolku po dobu 1,5 minuty pro zajištění dostatečného zhutnění a vypuzení co největšího množství vzduchu z čerstvé směsi. Tuhnutí probíhalo ve formách při laboratorních podmínkách (teplota 21 ± 1 °C; relativní vlhkost 45 ± 5 %). Po dostatečném vytvrnutí směsí, které bylo až po 3 dnech od namíchání směsí, byly vzorky odformovány. První část byla ponechána v laboratorních podmínkách (teplota 21 ± 1 °C;

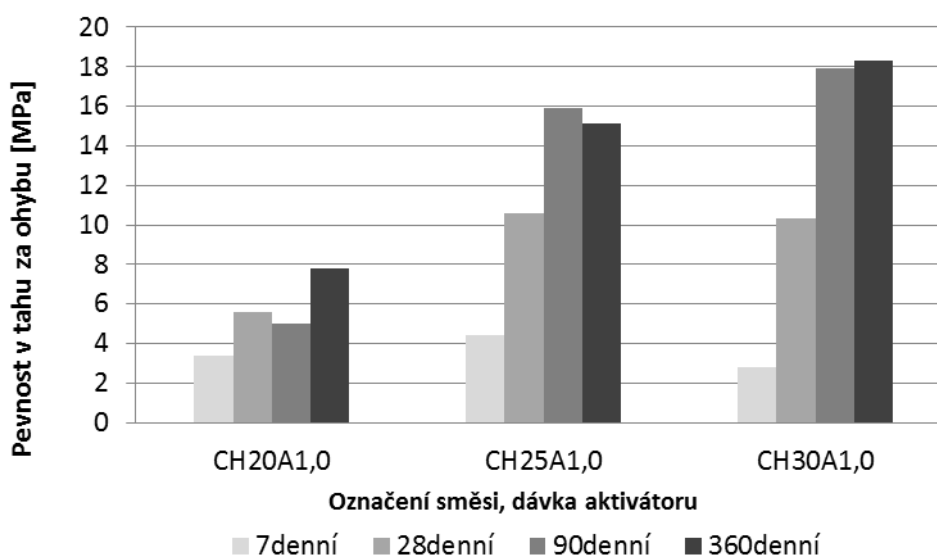
relativní vlhkost $45\pm 5\%$) a druhá část byla umístěna do vlhkého prostředí (teplota $21\pm 1^\circ\text{C}$; relativní vlhkost $95\pm 5\%$). Na vzorcích se stanovovaly pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu po 7, 28, 60, 90, 180 a 360 dnech uložení v obou prostředích, aby bylo možné stanovit průběh nárůstu pevností a chování geopolymérů v různých prostředích. Dále byla stanovena objemová hmotnost a smrštění.

8.2.1.1 Suché uložení popílkových geopolymérů

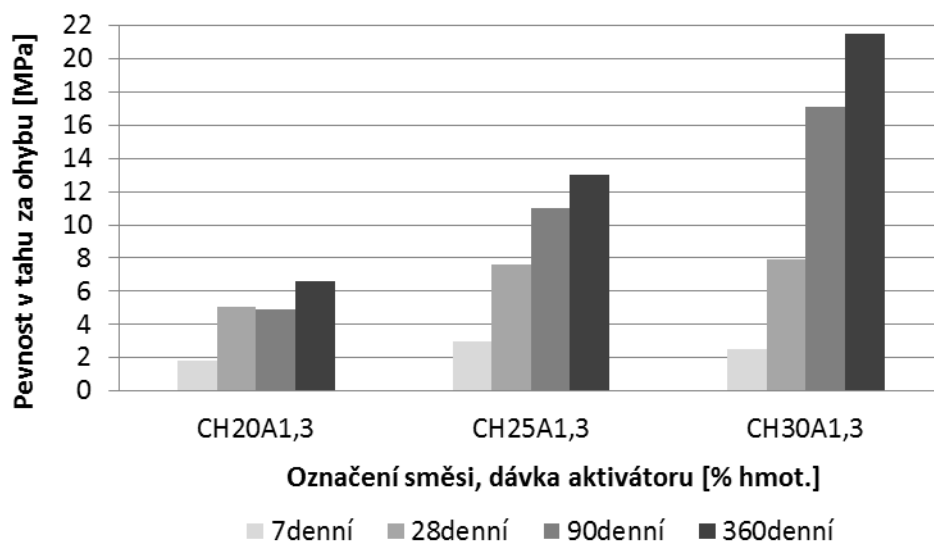
Výsledky stanovených vlastností popílkových geopolymérů uložených v běžném laboratorním prostředí (suché uložení) jsou uvedeny v tabulce 31 a na obrázcích 38 až 45.

Tab. 31 Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací CH různými aktivátory různých dávek - suché uložení

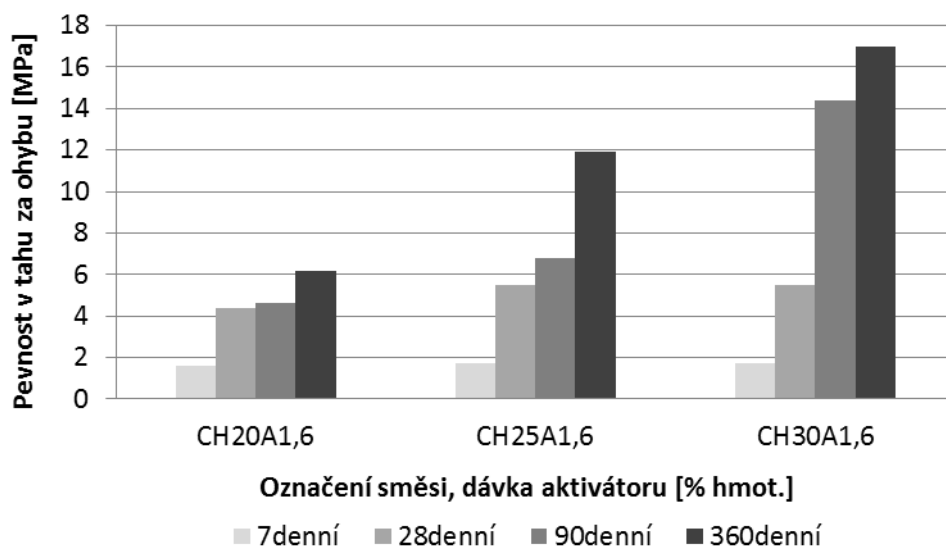
Směs ozn.	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]				Pevnost v tlaku [MPa]				Objemová hmotnost [kg/m ³]	Smrštění stárnutím [%]
	7d	28d	90d	360d	7d	28d	90d	360d		
CH20A1,0	3,4	5,6	5,0	7,8	12,0	26,3	36,6	49,3	1509	1,8
CH25A1,0	4,4	10,6	15,9	15,1	10,4	44,1	68,8	74,3	1598	1,8
CH30A1,0	2,8	10,3	17,9	18,3	14,2	45,6	72,7	88,5	1625	2,5
CH20A1,3	1,8	5,1	4,9	6,6	7,6	27,2	30,1	36,3	1533	1,9
CH25A1,3	3,0	7,6	11,0	13,0	8,6	40,5	59,9	69,2	1595	2,0
CH30A1,3	2,5	7,9	17,1	21,5	12,0	44,0	67,3	86,8	1633	2,6
CH20A1,6	1,6	4,4	4,6	6,2	4,7	15,6	20,8	23,9	1498	1,6
CH25A1,6	1,7	5,5	6,8	11,9	6,9	26,2	38,8	60,4	1524	2,0
CH30A1,6	1,7	5,5	14,4	17,0	9,1	30,0	61,2	65,5	1575	2,4



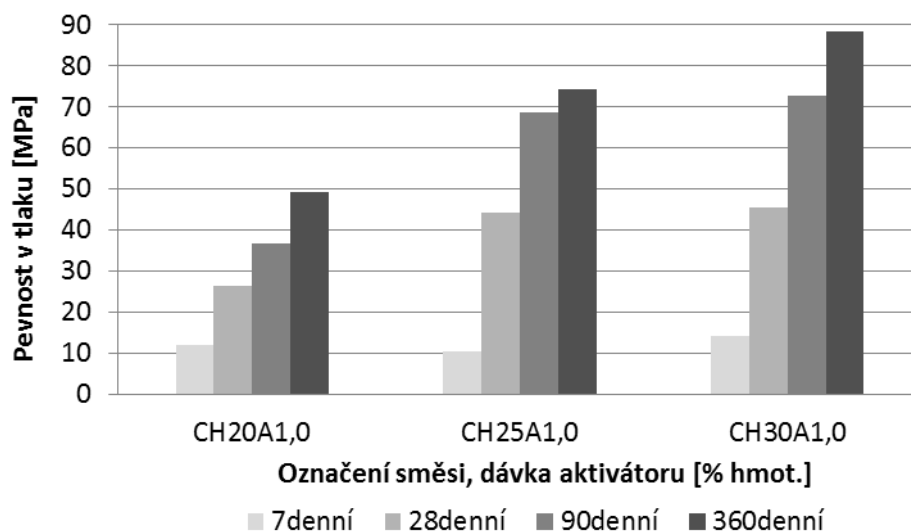
Obr. 38 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$ – suché uložení.



Obr. 39 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,3$ – suché uložení

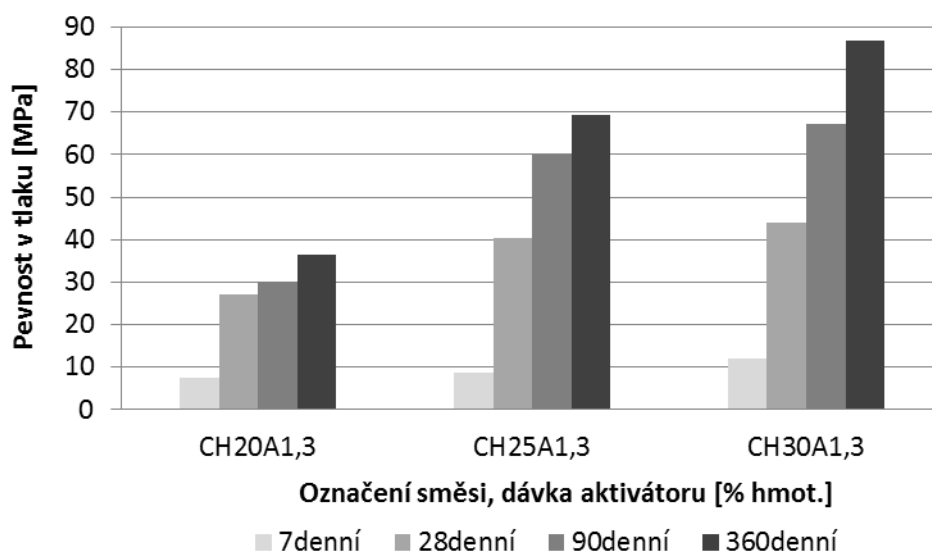


Obr. 40 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,6$ – suché uložení

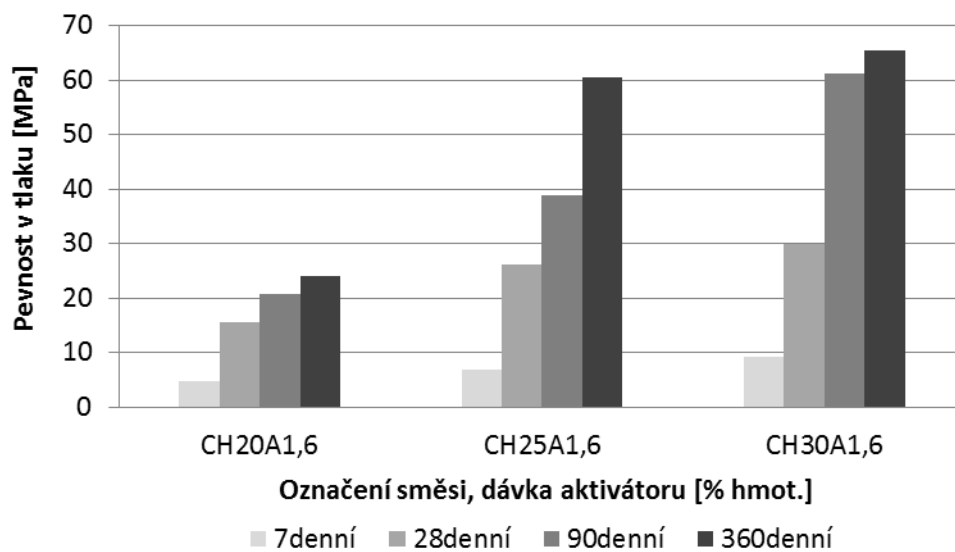


Obr. 41 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$ – suché uložení

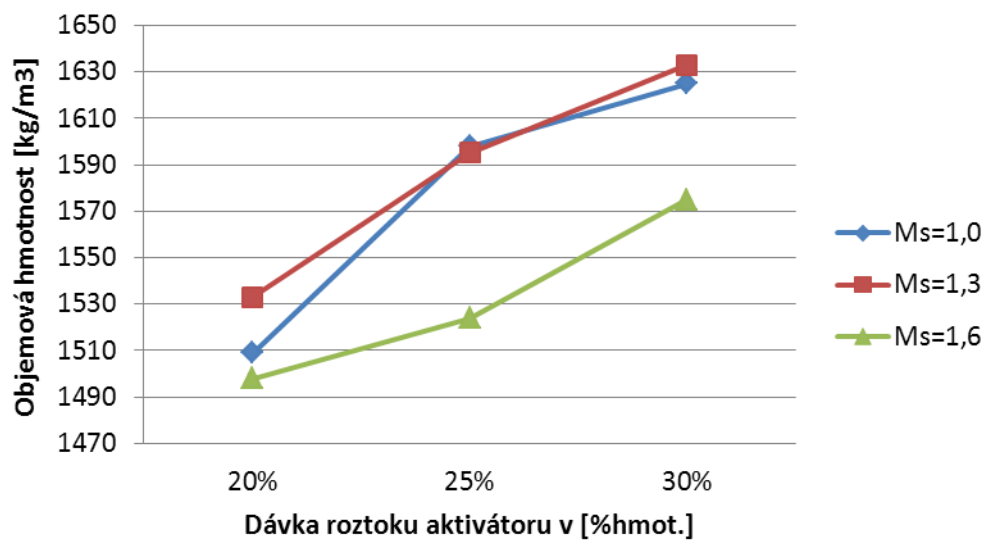
Pevnost v tahu za ohybu rostla s rostoucí dávkou roztoku aktivátoru, který se pohyboval v rozmezí 20 – 30 % hm. Pevnost rostla s postupujícím časem a stářím vzorků. Nejvyšší pevnosti z první sady dosáhly vzorky ze směsi CH30A1,0, a to po 360 dnech uložení 18 MPa. Nejvyšší pevnost z druhé sady dosáhly po 360 dnech vzorky CH30A1,3, 21,5MPa a u třetí sady dosáhly vzorky označené CH30A1,6 po 360 dnech uložení pevnost 17 MPa.



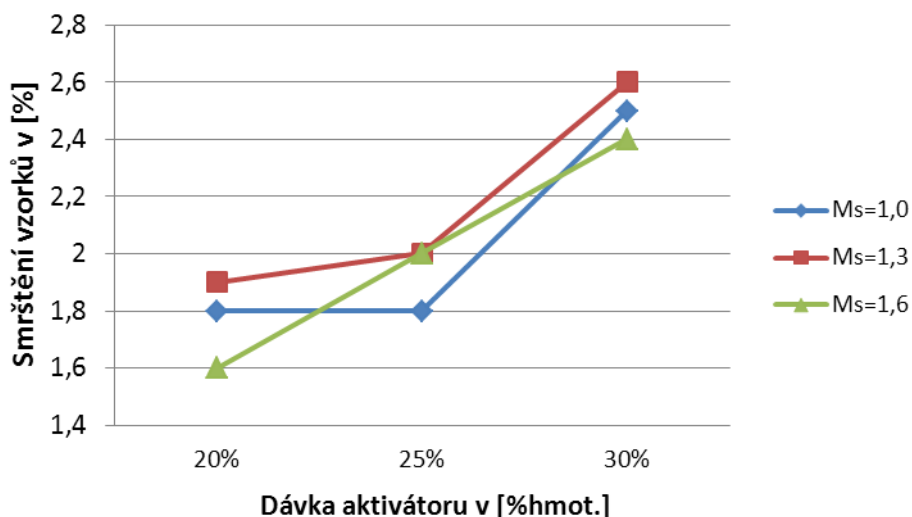
Obr. 42 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,3$ – suché uložení



Obr. 43 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,6$ – suché uložení



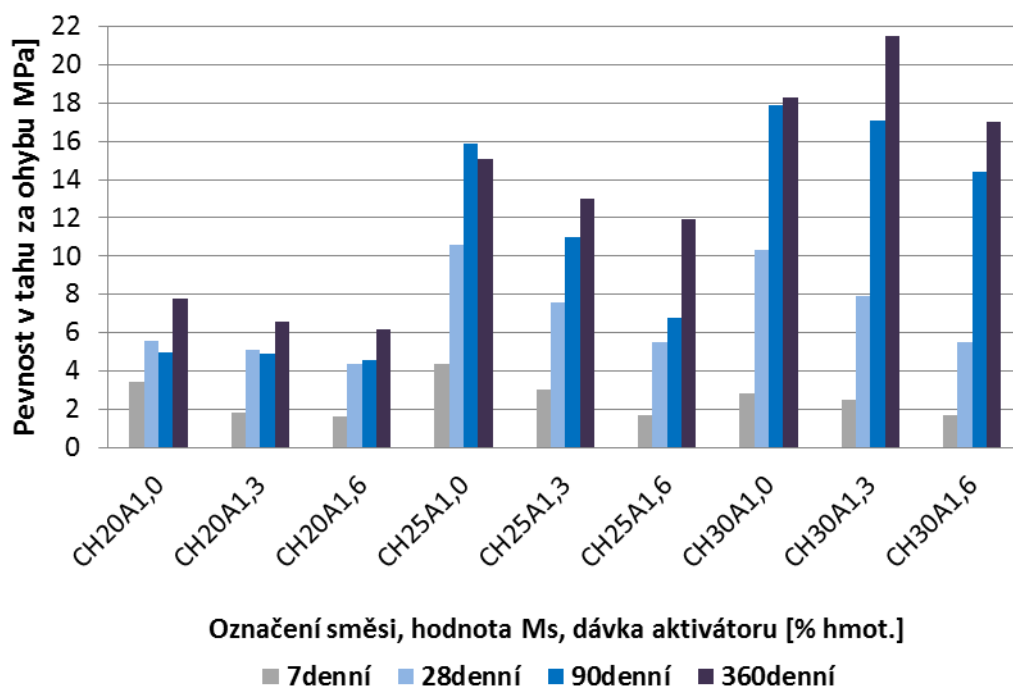
Obr. 44 Závislost objemové hmotnosti zkušebních těles po 360 dnech uložení na dávce a silikátovém modulu M_s roztoku aktivátoru



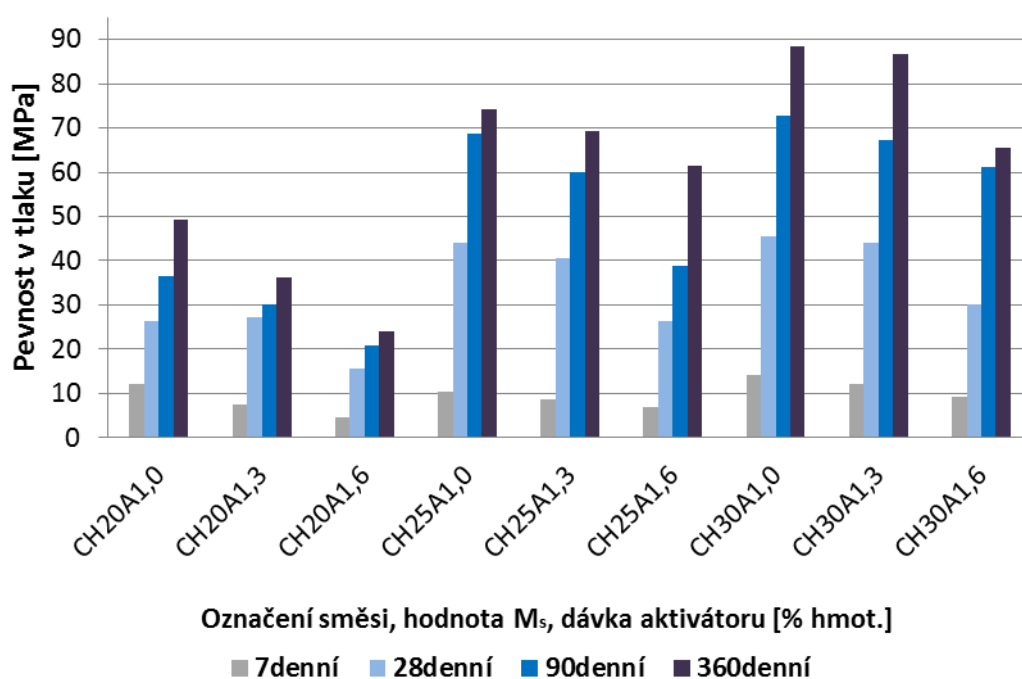
Obr. 45 Závislost smrštění zkušebních těles po 360 dnech uložení na dávce a silikátovém modulu M_s roztoku aktivátoru

8.2.1.2 Shrnutí výsledků aktivace popílku Chvaletice - suché uložení

Souhrnné výsledky pevnosti v tahu za ohybu jsou graficky zobrazeny na obr. 46. Ze znázorněné závislosti je zřejmé, že geopolymery připravené ze směsí CH20A1,0 až 1,6 dosáhly nejnižších pevností. Při jejich aktivaci bylo použito pouze 20 % hm. aktivátoru. Při dávce aktivátoru 25 % hm. byly pevnosti v tahu za ohybu geopolymery výrazně vyšší (směsi CH25A1,0 až 1,6) a nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu dosáhly geopolymery připravené při dávce aktivátoru 30 % hm. V případě směsi CH30A1,3 dosahovaly geopolymery pevnosti v tahu za ohybu 21,5 MPa po 360 dnech uložení v laboratorních podmínkách, což je pevnost pro tento typ materiálů velmi vysoká. Z obr. 46. je dále patrné, že pevnosti geopolymery výrazně ovlivňovala i hodnota silikátového modulu M_s , kdy s jeho rostoucí hodnotou docházelo ke snižování pevností v tahu za ohybu vzniklých geopolymery.



Obr. 46 Souhrnné výsledky pevností v tahu za ohybu popílkových geopolymérů uložených v laboratorních podmínkách v závislosti na množství, silikátovém modulu roztoku aktivátoru a stáří geopolymérů



Obr. 47 Souhrnné výsledky pevností v tlaku popílkových geopolymérů uložených v laboratorních podmínkách v závislosti na množství, silikátovém modulu roztoku aktivátoru a stáří geopolymérů.

Pevnost v tlaku geopolymérů korespondovala s pevností v tahu za ohybu. Nejnižší pevnosti v tlaku dosáhly opět geopolymery připravené pouze s 20 % hm. aktivátoru. S rostoucí dávkou a klesající hodnotou M_s roztoku aktivátoru pevnost v tlaku geopolymérů vzrůstala.

Ze závislostí znázorněných na obr. 46 a 47 je dále zřejmé, že pevnosti v tlaku i v tahu za ohybu rostly s dobou uložení. Nárůst pevností geopolymérů byl poměrně výrazný jak mezi 28. a 90. dnem, tak i mezi 90. a 360. dnem uložení. Tento nárůst pevností ukázal, že geopolymalizační reakce, a s ní související tvorba vnitřní prostorové struktury jako nositele pevnosti geopolymérů, probíhá v dlouhém časovém období. Toto chování se výrazně liší od chování běžného portlandského cementu. Na základě experimentů prováděných po celém světě se prokázalo, že k nárůstu pevností dochází i po delším časovém intervalu než 360 dní. Je tedy možné předpokládat, že by mohlo dojít ještě k dalšímu spíše již menšímu nárůstu pevností popílkových geopolymérů. Nárůst pevností v dlouhém časovém intervalu bude zcela jistě ovlivněn druhem suroviny a použitým aktivátorem.

8.2.1.3 Vlhké uložení popílkových geopolymérů

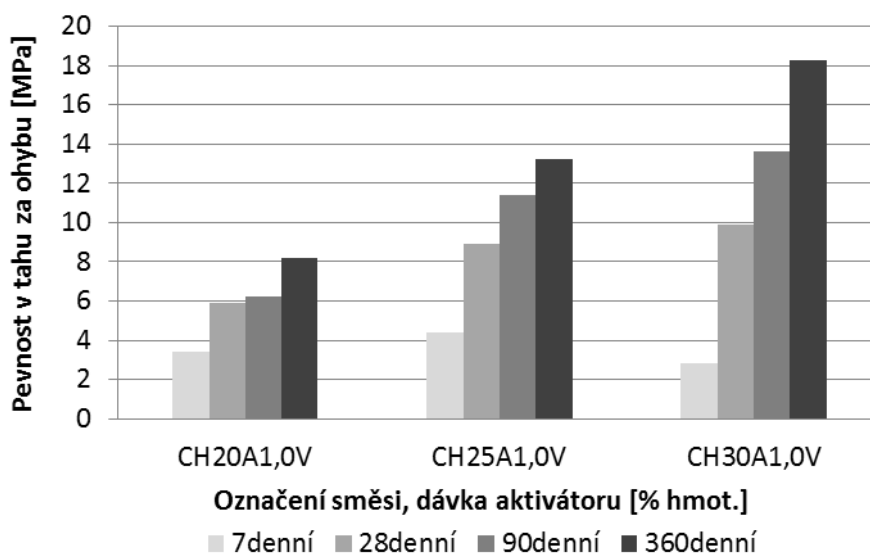
Označení směsí je stejné jako v případě suchého uložení, ale u vzorků uložených ve vlhkém prostředí je navíc písmeno „V“. Stanovené výsledky jsou uvedeny v tabulce 32 a znázorněny na obrázcích 48 až 53.

Tab. 32 *Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací CH různými aktivátory různých dávek – vlhké uložení*

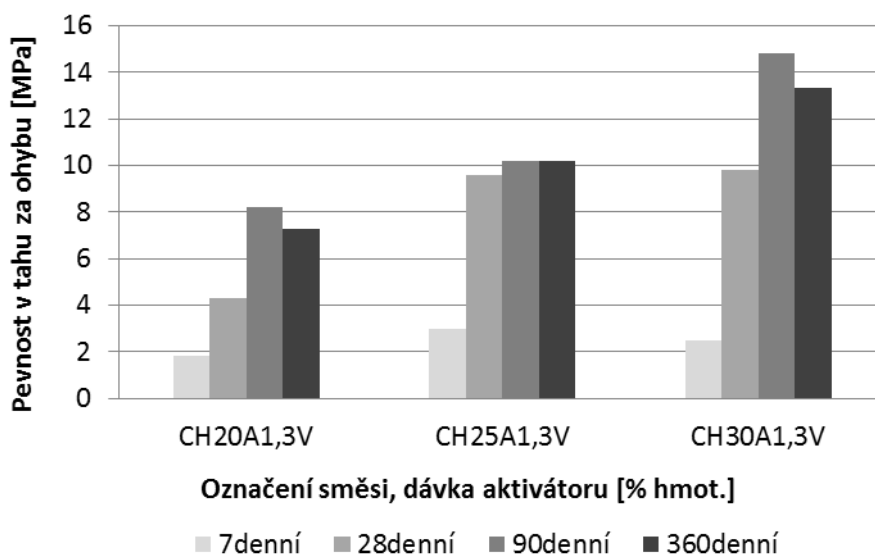
Směs ozn.	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]				Pevnost v tlaku [MPa]				Objemová hmotnost [kg/m ³]	Smrštění stárnutím [%]
	7d	28d	90d	360d	7d	28d	90d	360d		
CH20A1,0V	3,4	5,9	6,2	8,2	12	25,1	24,1	40,1	1525	1,5
CH25A1,0V	4,4	8,9	11,4	13,2	10,4	36,6	55,9	70,9	1639	1,4
CH30A1,0V	2,8	9,9	13,6	18,3	14,2	49,9	68,2	84,9	1661	1,6
CH20A1,3V	1,8	4,3	8,2	7,3	7,6	15,5	31,8	32	1526	1,7
CH25A1,3V	3,0	9,6	10,2	10,2	8,6	34,6	46,2	50,5	1551	1,5
CH30A1,3V	2,5	9,8	14,8	13,3	12	52,5	76,3	78,8	1598	2,1
CH20A1,6V	1,6	1,9	3,8	3,6	4,7	19,4	16,6	17,1	1485	1,1
CH25A1,6V	1,7	6,0	6,0	6,8	6,9	15,1	32,5	38,2	1503	1,2
CH30A1,6V	1,7	6,0	8,0	7,2	9,1	22,5	35,8	28,4	1559	1,8

Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles popílkových geopolymérů uložených ve vlhkém prostředí rostla s rostoucí dávkou roztoku aktivátoru a dobou uložení vzorků. Nejvyšší pevnosti měly vzorky aktivované roztokem aktivátoru v dávce 30 %, kdy byla naměřena pevnost po 360 dnech 18,3 MPa. Pevnost v tahu za ohybu klesala s rostoucí hodnotou silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru.

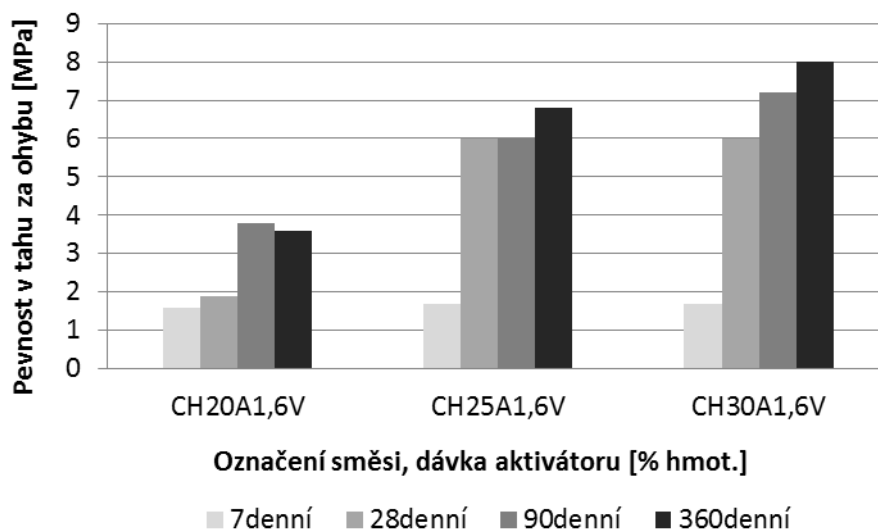
Vývoj pevností v tahu za ohybu korespondovala se vzorky uloženými volně na vzduchu v laboratoři a vlhké uložení nemělo žádný výraznější vliv na vývoj a průběh nárůstu pevností popílkových geopolymérů.



Obr. 48 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$ – vlhké uložení.

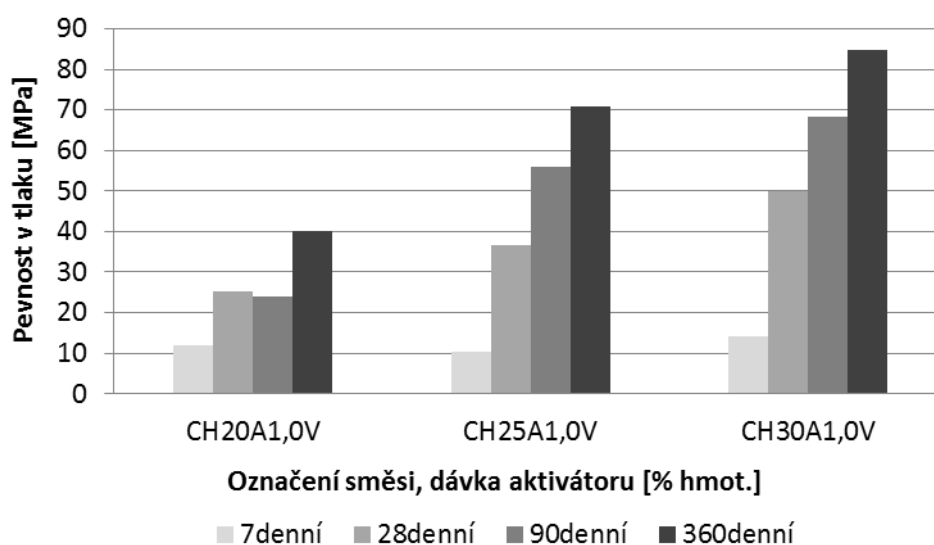


Obr. 49 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,3$ – vlhké uložení.

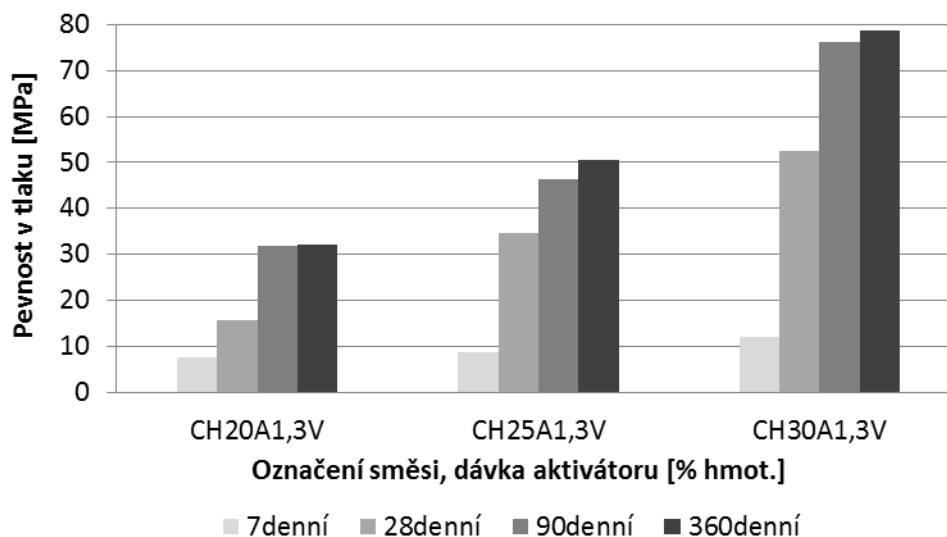


Obr. 50 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,6$ – vlhké uložení.

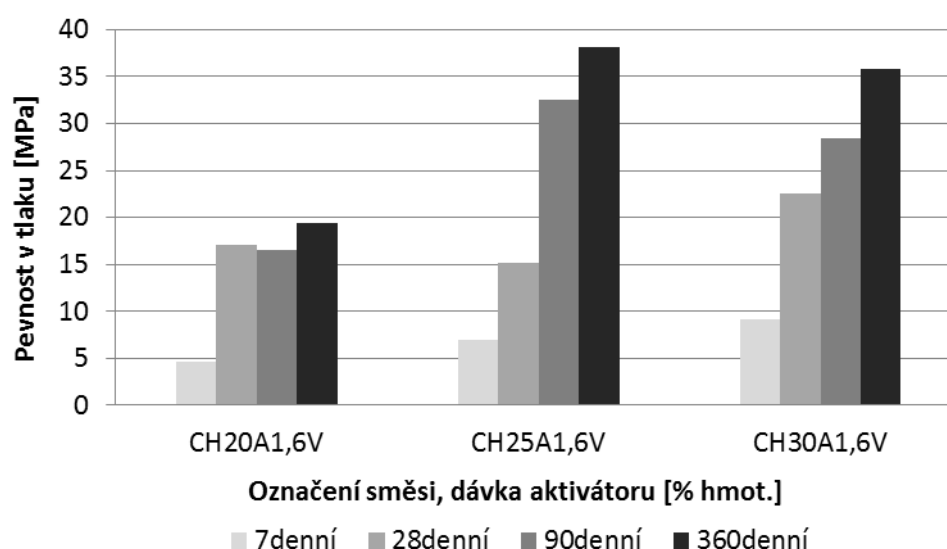
Vývoj a chování pevnosti v tlaku zkušebních těles z popílkových geopolymérů mělo podobnou tendenci jako v případě pevnosti v tahu za ohybu. Opět docházelo k nárůstu pevnosti s rostoucí dávkou roztoku aktivátoru a s klesající hodnotou M_s .



Obr. 51 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$ – vlhké uložení.



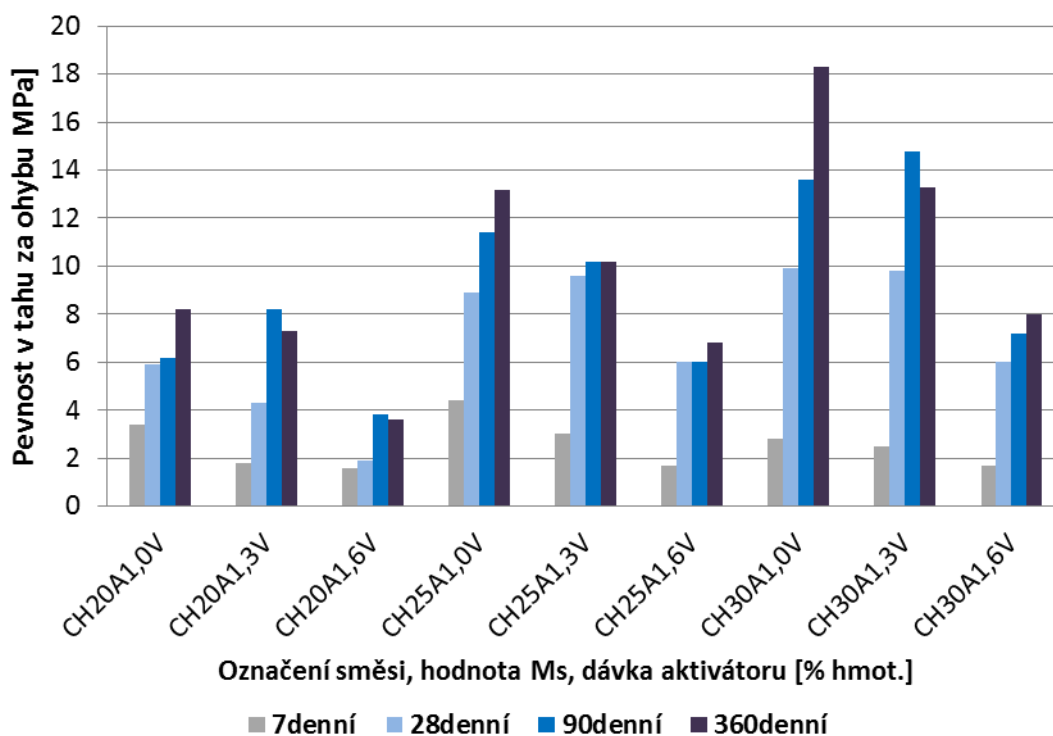
Obr. 52 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,3$ - vlhké uložení.



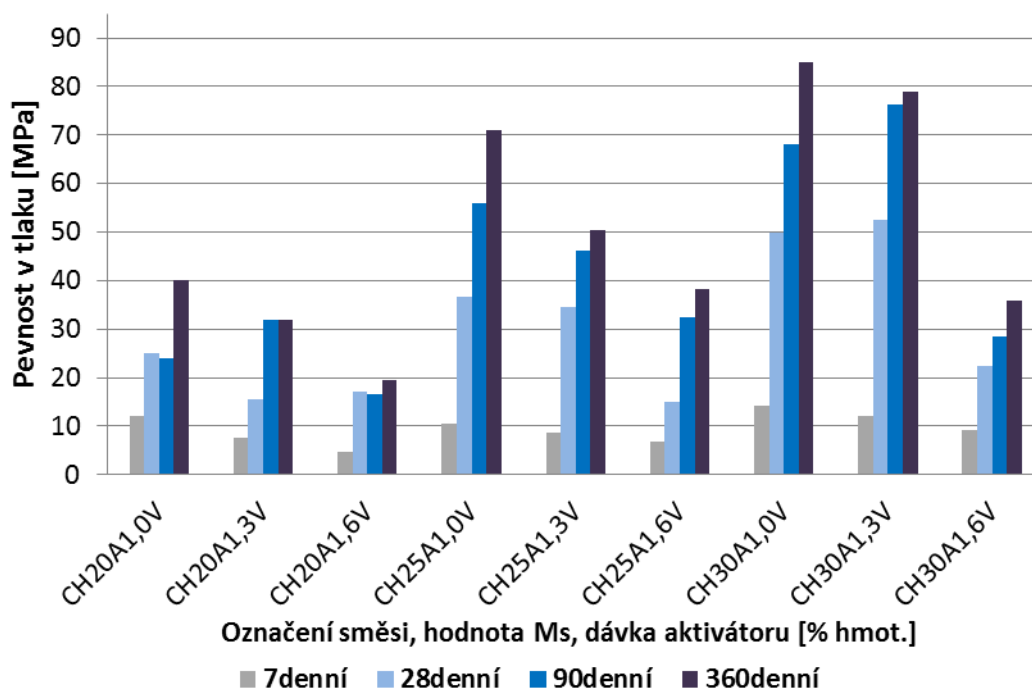
Obr. 53 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles geopolymery z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,6$ – vlhké uložení

8.2.1.4 Shrnutí výsledků aktivace popílku Chvaletice – vlhké uložení

Souborně graficky znázorněné výsledky pevnosti v tahu za ohybu popílkových geopolymery uložených ve vlhkém prostředí jsou zobrazeny na obr. 54. Ze znázorněné závislosti je zřejmé, že geopolymery připravené ze směsí CH20A1,0V až 1,6 dosáhly nejmenších pevností. Při jejich aktivaci bylo použito pouze 20 %hm. aktivátoru. Při dávce aktivátoru 25 %hm. byly pevnosti v tahu za ohybu geopolymery výrazně vyšší (směsí CH25A1,0V až 1,6) a nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu dosáhly geopolymery připravené při dávce aktivátoru 30 %hm. V případě směsí CH30A1,0V dosahovaly geopolymery pevnosti v tahu za ohybu 18,3 MPa po 360 dnech uložení v laboratorních podmínkách, což je pevnost v tahu za ohybu pro tento typ materiálů velmi vysoká.



Obr. 54 Souhrnné výsledky pevnosti v tahu za ohybu popílkových geopolymérů uložených ve vlhkém prostředí v závislosti na množství aktivátoru, silikátovém modulu a stáří vzorků.

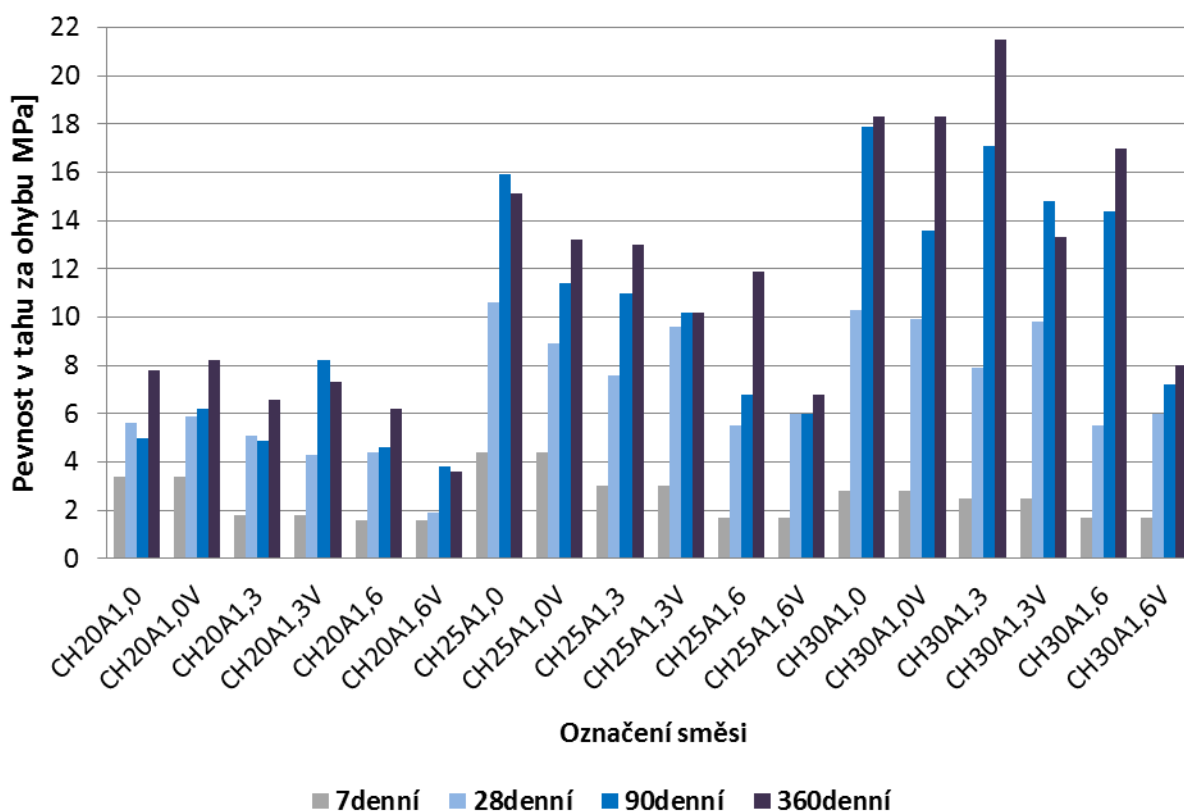


Obr. 55 Souhrnné výsledky pevnosti v tlaku popílkových geopolymérů ve vlhkém prostředí v závislosti na množství, hodnotě silikátového modulu Ms roztoku aktivátoru a stáří vzorků.

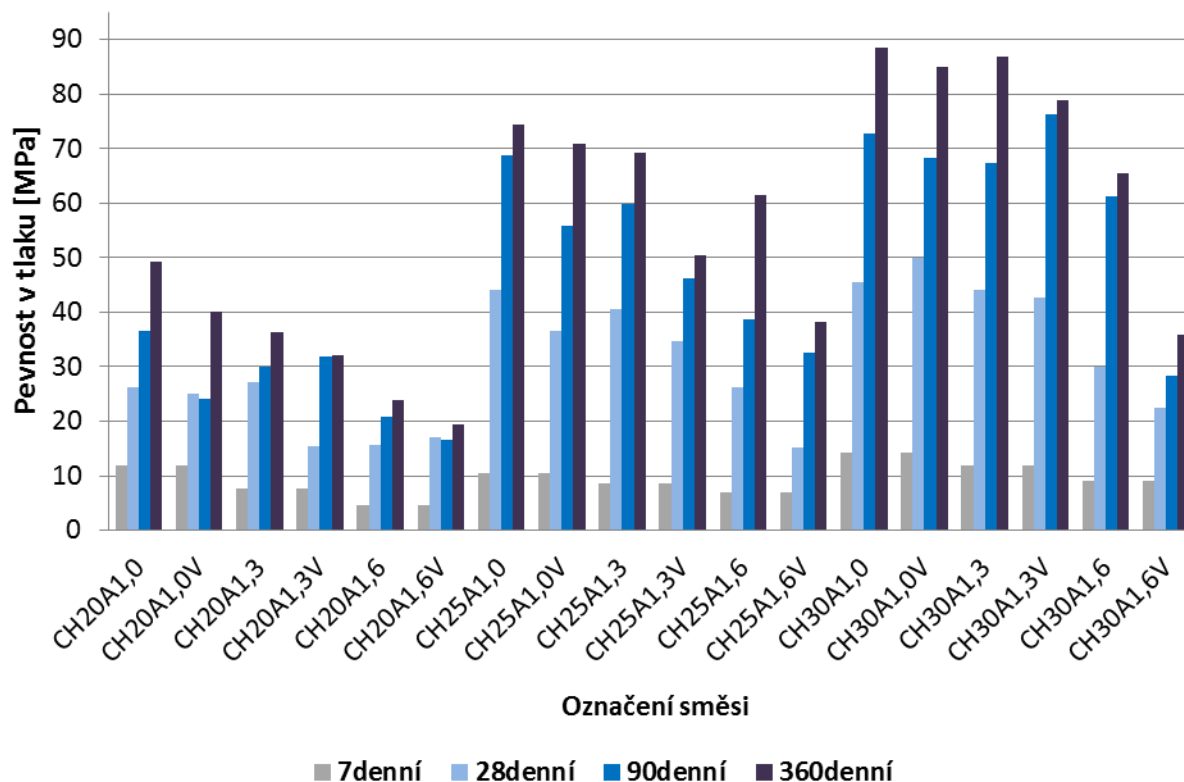
Z obr. 55 je dále patrné, že pevnosti geopolymérů výrazně ovlivňovala i hodnota silikátového modulu M_s , kdy z rostoucí hodnotou M_s docházelo ke snižování pevností vzniklých geopolymérů.

8.2.1.5 Souhrn a porovnání vlastností popílkových geopolymérů podle způsobu uložení

Vliv způsobu uložení popílkových geopolymérů byl podrobně zkoumán v předcházejících kapitolách 8.2.1.1. a 8.2.1.2. V této kapitole jsou přehledně uvedeny všechny průměrné dosažené mechanické vlastnosti popílkových geopolymérů při suchém a vlhkém uložení. Grafická komparace výsledků pevnosti v tahu za ohybu popílkových geopolymérů je znázorněna na obr. 56.



Obr. 56 Souhrnný graf hodnot pevností v tahu za ohybu popílkových geopolymérů v závislosti na dávce a hodnotě silikátového modulu M_s aktivátoru, stáří a způsobu uložení zkušebních těles.



Obr. 57 Souhrnný graf pevností v tlaku popílkových geopolymérů v závislosti na dávce a hodnotě silikátového modulu M_s aktivátoru, stáří a způsobu uložení zkušebních těles.

Na obr. 56 a 57 je vidět závislost vlastností popílkových geopolymérů na jednotlivých faktorech. Je zřejmé, že pevnosti nejvýznamněji ovlivňuje hodnota silikátového modulu roztoku aktivátoru, kdy s jeho klesající hodnotou dochází k výrazným změnám v pevnostech geopolymérů. Dalším významným faktorem ovlivňujícím pevnosti vzniklých geopolymérů je dávka aktivátoru, kdy pevnost roste s vyšší dávkou aktivátoru. V experimentu byly zkoušeny pouze tři různé dávky roztoku aktivátoru, které se zdály být po základních pokusech jako nejvhodnější, vzhledem k přijatelné dávce aktivátoru a dosaženým výsledkům pevností.

Pevnosti geopolymérů rostou v průběhu času, a to i mezi 180. a 360. dnem uložení, což ukazuje zcela odlišné chování, než jak je tomu u běžných pojiv na bázi portlandského cementu. Z daného je možné usoudit, že geopolymérizační reakce u popílkových geopolymérů je, jak uvádějí některé zahraniční studie, ukončena až po několika letech, během kterých dochází ke stálému dotváření a tvorbě vnitřní struktury geopolyméru. Přesná doba průběhu geopolymérizační reakce, jelikož je závislá na mnoha činitelích a vzhledem k poměrně mladým studiím věnujícím se dané problematice, není dodnes přesně objasněna.

Rozdíly mezi vzorky uloženými v suchém prostředí v laboratoři a vzorky uloženými ve vlhkém prostředí jsou výraznější u vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru s vyšší hodnotou silikátového modulu M_s . Obecně lze ze získaných výsledků mechanických vlastností zkušebních těles říci, že vzorky uložené ve vlhkém prostředí vykazovaly ve většině případů nepatrně nižší pevnosti. Tuto odchylku lze přisoudit možnosti vyloučení volných

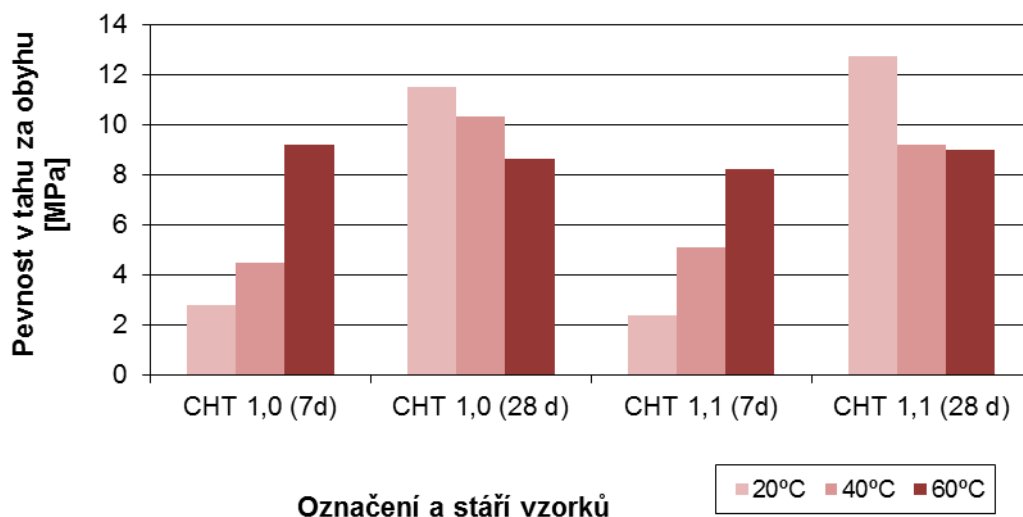
alkalických kationtů Na^+ obsažených ve struktuře geopolymery. Tím dochází k nepatrnému zvýšení pórovitosti vnitřní struktury a k nepatrnému poklesu pevností zkušebních těles. Pokles pevností je právě zřetelnější zejména v případě vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru s vyšší hodnotou M_s , kdy reakce mezi popílkem a aktivátorem není tak dokonalá jako v případě užití aktivátoru s nižší hodnotou M_s . Ve struktuře proto zůstává větší množství nenavázaných kationtů Na^+ , které ve vlhkém prostředí mohou vytvářet NaOH , který se difúzí dostává z vnitřní struktury geopolymery, kde jednak na povrchu způsobuje výkvěty v podobě Na_2CO_3 a může teoreticky vést ke snížení pevností. Jiný výraznější vliv vlhkého uložení geopolymery na jejich vlastnosti nebyl zaznamenán.

8.2.2 Vliv teploty ošetřování na mechanické vlastnosti geopolymery připravených aktivací popílku Chvaletice

Složení směsí pro výrobu geopolymery aktivací popílku je uvedeno v tab. 33. Pro tento experiment byly vybrány pouze směsi s hodnotou silikátového modulu roztoku aktivátoru $M_s = 1,1$ a $1,0$, tedy směsi označené CH 1,1 a CH 1,0, které vykázaly nejvyšší pevnosti v předcházejících experimentech. Směsi byly po uložení do forem zahřáty na teplotu 20, 40 a 60 °C. Zahřívání směsí jsou v tabulce a na obrázcích označeny písmenem T (temperované). Ošetřování směsí na požadované teploty bylo provedeno v laboratorní sušárně, doba ošetřování čerstvých směsí vyšší teplotou byla 24 h od uložení směsí do forem. Velikost zkušebních těles byla 20×20×100 mm. Po dobu zahřívání byly formy zabaleny do PE fólií, aby bylo zabráněno rychlému odpaření vody ze směsí. Po 24 h ošetřování byly vzorky odformovány a uloženy v laboratorních podmínkách ($\text{RH} = 45 \pm 5\%$; $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$). Mechanické vlastnosti (pevnost v tlaku a v tahu za ohybu) byly stanoveny po 7 a 28 dnech. Výsledky jsou uvedeny v tab. 33 a vliv působení teploty ošetřování na pevnost zkušebních těles je znázorněna na obr. 58 a 59.

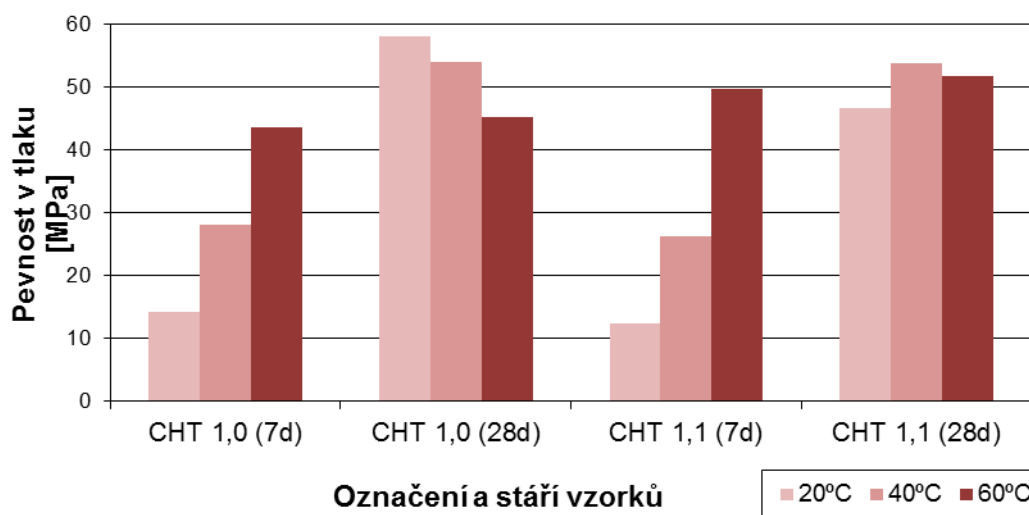
Tab. 33 Stanovené vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací popílku Chvaletice zahřívání na různé teploty

Směs ozn.	Teplota ošetřování [°C]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Objemová hmotnost [kg/m ³]
		7denní	28denní	7denní	28denní	
CHT 1,0	20	2,8	11,5	14,2	58,1	1688
	40	4,5	10,3	28,0	53,9	1751
	60	9,2	8,6	43,6	45,2	1724
CHT 1,1	20	2,4	12,7	12,3	46,7	1644
	40	5,1	9,2	26,1	53,8	1771
	60	8,2	9,0	49,6	51,7	1736



Obr. 58 Vliv teploty ošetřování na pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles

Ze znázorněné závislosti na obr. 58 je zřejmé, že vyšší teplota výrazně ovlivnila rychlost geopolymerační reakce. Působení vyšší teploty vedlo k výraznému nárůstu 7denních pevností vzorků ošetřovaných na teplotu 40, resp. 60 °C ve srovnání se vzorky, kdy reakce probíhala pouze v laboratorních podmínkách (21 ± 2 °C), které vykázaly pevnosti 2,4 resp. 2,8 MPa, zatímco temperované vzorky vykazovaly pevnost 4,5 resp. 5,1 MPa při teplotě 40 °C a 8,2 resp. 9,2 při temperování na teplotu 60 °C. Pevnost po 28 dnech měly vzorky CHT 1,0 i CHT1,1 téměř srovnatelnou, a to 11,5 resp. 12,7, což je hodnota pevnosti v tahu za ohybu pro tento typ materiálů velmi vysoká.



Obr. 59 Vliv teploty ošetřování na pevnost v tlaku zkušebních těles z popílku CH

Pevnost v tlaku korespondovala s pevností v tahu za ohybu. Zřetelný byl nárůst 7denních pevností zahříváných směsí oproti směsi uložené v laboratorních podmínkách, které vykázaly pevnost v tlaku po 7 dnech při temperování na teplotu 60 °C 49,6 MPa. Dále byl zaznamenán, stejně jako u pevnosti v tahu za ohybu, nepatrný pokles 28denních pevností zahříváných směsí ve srovnání se směsmi uloženými v laboratorních podmínkách. Pokles

pevnosti je pravděpodobně spojen s tím, že reakce se vlivem teploty výrazně zrychlí, tudíž došlo k výraznému urychlení geopolymerační reakce a nárůstu počátečních pevností, nicméně s rostoucí teplotou roste velikost pórů a kumulativní objem pórů, což se projevuje negativně na výsledných pevnostech. Stejně chování zaznamenal ve své práci i doc. Rovnaník [110]. Ze znázorněných hodnot pevností je také patrné, že v případě temperování geopolymerů na teplotu 60 °C není téměř rozdíl mezi 7 a 28denní pevností. Zahřívání na teplotu 40 °C vedlo ke zhruba dvojnásobné pevnosti ve srovnání s geopolymerem uloženým pouze ve 20 °C.

8.2.3 Vliv kameniva na vlastnosti popílkových geopolymerů

Experiment byl zaměřen na ověření možnosti použití kameniva do navrženého popílkového geopolymeru a studium jeho vlivu na výsledné vlastnosti popílkového geopolymeru. V experimentu byly použity tři různé popílkové geopolymery lišící se vlastnostmi aktivátorů použitých při jejich přípravě. Byly použity aktivátory se silikátovým modulem roztoku aktivátoru $M_s = 1,0; 1,3$ a $1,6$, přičemž dávka aktivátoru byla pro všechny směsi stejná, a to 25 % hm. z hmotnosti popílku. Složení směsi pro výrobu geopolymerních malt je uvedena v tab. 34. Nejprve byla připravena geopolymerní pasta. Po důkladné homogenizaci pasty v laboratorní míchačce bylo do geopolymerní pasty přidáváno kamenivo, kterým byl zkušební křemenný písek o třech frakcích. Poměr zastoupení jednotlivých frakcí byl u všech třech použitých frakcí stejný. V experimentu byly použity tři různé dávky kameniva, a to v hmotnostním poměru k popílku 1:1, 1:2 a 1:3, aby bylo možné sledovat vliv jeho dávky na výsledné vlastnosti připravených geopolymerních malt. Ve všech případech byla snaha dodržet přibližně stejnou konzistenci společně s vodním součinitelem.

Tab. 34 Složení směsí pro výrobu geopolymerních malt

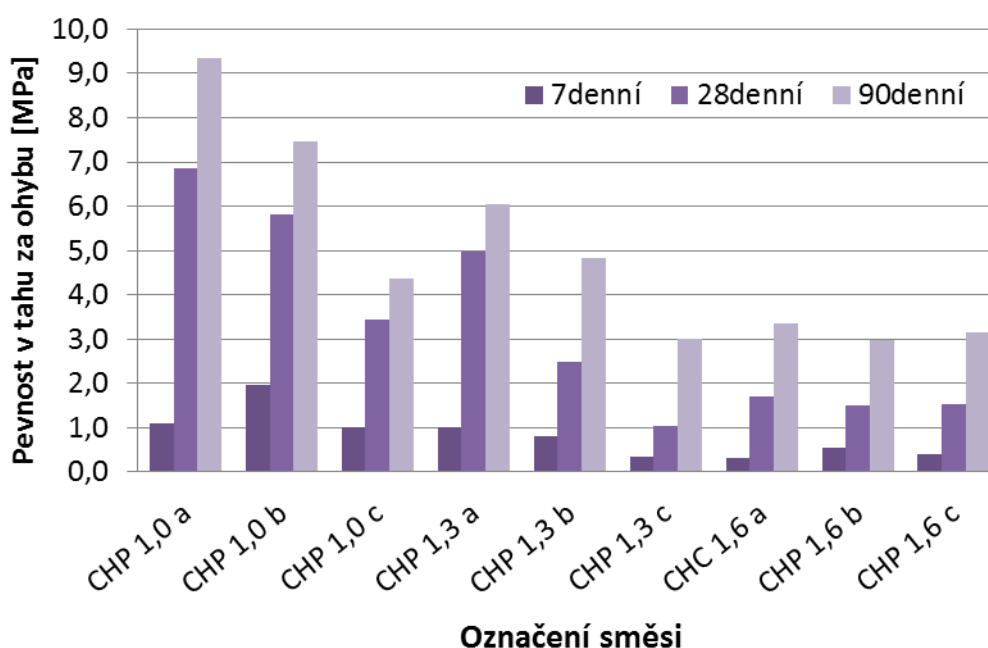
Směs	Popílek	Písek	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M _s	Rozlítí na střešacím stolku
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]*	[-]	[mm]
CH25A1,0a	2400	2400	535,0	65,0	330	0,32		187
CH25A1,0b	2000	4000	446,0	54,0	352	0,30	1,0	173
CH25A1,0c	1500	4500	335,0	40,0	355	0,27		154
CH25A1,3a	2400	2400	575,0	25,0	330	0,33		189
CH25A1,3b	2000	4000	479,0	21,0	355	0,32	1,3	173
CH25A1,3c	1500	4500	359,0	16,0	365	0,29		174
CH25A1,6a	2400	2400	600,0	-	355	0,29		190
CH25A1,6b	2000	4000	500,0	-	355	0,32	1,6	174
CH25A1,6c	1500	4500	375	-	365	0,39		142

*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H₂O ve vodním skle + H₂O přidávaná) / CH

Stanovené hodnoty pevností popílkových geopolymerních malt jsou uvedeny v tab. 35. Grafické znázornění závislosti pevností zkušebních těles na množství kameniva a silikátovém modulem roztoku aktivátoru jsou znázorněny na obr. 60 a 61.

Tab. 35 Hodnoty pevností a objemových hmotností geopolymerních popílkových malt

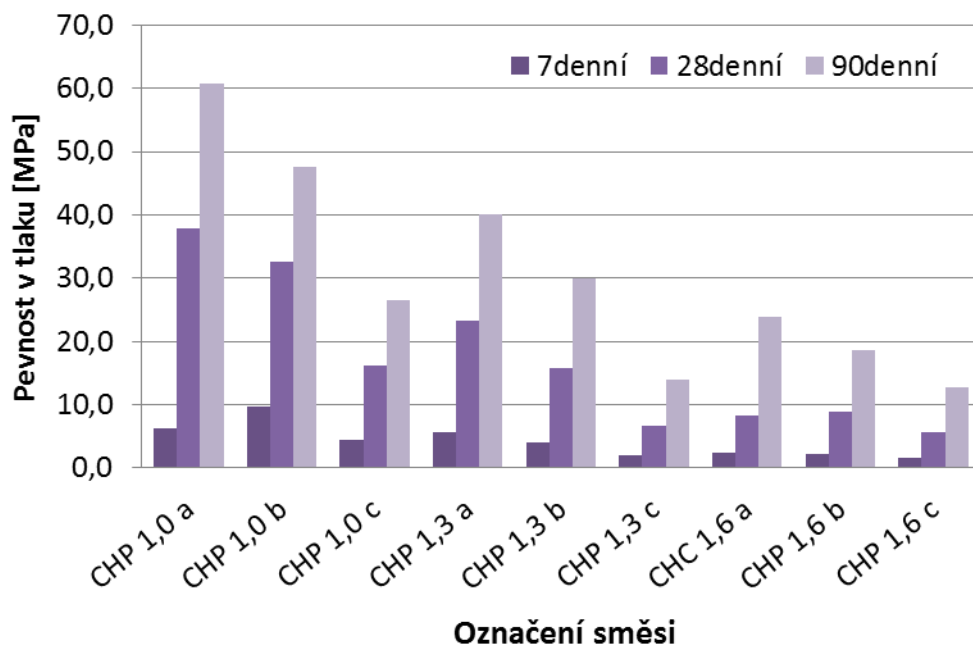
Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]			Pevnost v tlaku [MPa]			Obj. hmotnost [kg/m ³]		
	7d	28d	90d	7d	28d	90d	7d	28d	90d
CHP1,0 a	1,1	6,8	9,3	6,2	37,9	60,6	2031	1996	1940
CHP1,0 b	2,0	5,8	7,5	9,7	32,5	47,5	2168	2102	2068
CHP1,0 c	1,0	3,4	4,4	4,4	16,2	26,6	2127	2106	2042
CHP1,3 a	1,0	5,0	6,0	5,7	23,3	40,0	2022	1935	1879
CHP1,3 b	0,8	2,5	4,8	4,0	15,9	30,0	2149	2107	2061
CHP1,3 c	0,3	1,0	3,0	2,1	6,8	14,0	2133	2111	2027
CHP1,6 a	0,3	1,7	3,4	2,4	8,3	23,9	2030	1895	1876
CHP1,6 b	0,6	1,5	3,0	2,2	8,9	18,6	2076	2050	1981
CHP1,6 c	0,4	1,5	3,2	1,7	5,7	12,8	2148	2063	2029



Obr. 60 Závislost pevnosti v tahu za ohybu popílkových geopolymerních malt na množství kameniva, stáří a silikátovém modulu roztoku aktivátoru

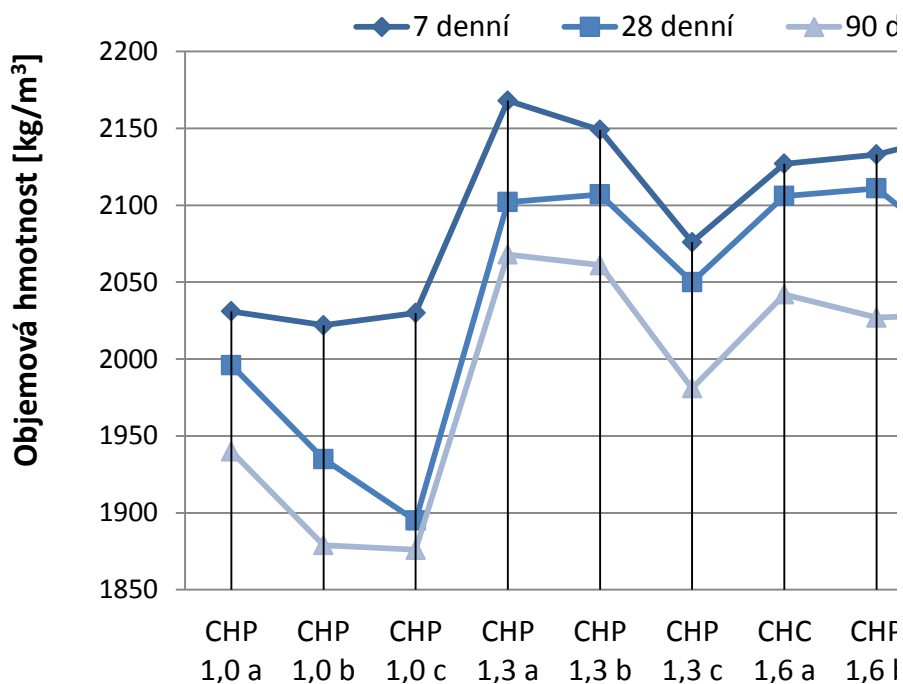
Ze znázorněných hodnot pevností v tahu za ohybu je vidět, že nejvyšší pevnost vykazovaly malty PCHP 1,0a, aktivované roztokem aktivátoru o silikátovém modulu $M_s=1,0$ a poměr kameniva k popílku 1:1. S rostoucí hodnotou M_s a rostoucím množstvím kameniva pevnosti geopolymerních malt klesaly.

Stejný trend byl zaznamenán i u pevností v tlaku. Pevnosti klesaly s rostoucí dávkou kameniva téměř lineárně. Malty PCHP1,0a, připravené aktivací roztokem aktivátoru $M_s=1,0$ a poměrem kameniva k popílku 1:1, dosahovaly po 90 dnech uložení pevnosti v tlaku přes 60 MPa. Při poměru kameniva k popílku 1:2 byla pevnost malt 47,5 MPa a vzorky s poměrem kameniva k popílku 1:3 měly pevnost jen 26,6 MPa.



Obr. 61 Závislost pevnosti v tlaku popílkových geopolymerních malt na množství kameniva, stáří vzorků a silikátovém modulu roztoku aktivátoru

V tabulce 35 jsou uvedeny hodnoty objemových hmotností geopolymerních malt. Grafické znázornění objemových hmotností v závislosti na množství použitého kameniva, stáří vzorků a silikátovém modulu roztoku aktivátoru se nachází na obr. 62.



Obr. 62 Závislost objemové hmotnosti popílkových geopolymerních malt na hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru, množství kameniva a stáří vzorků

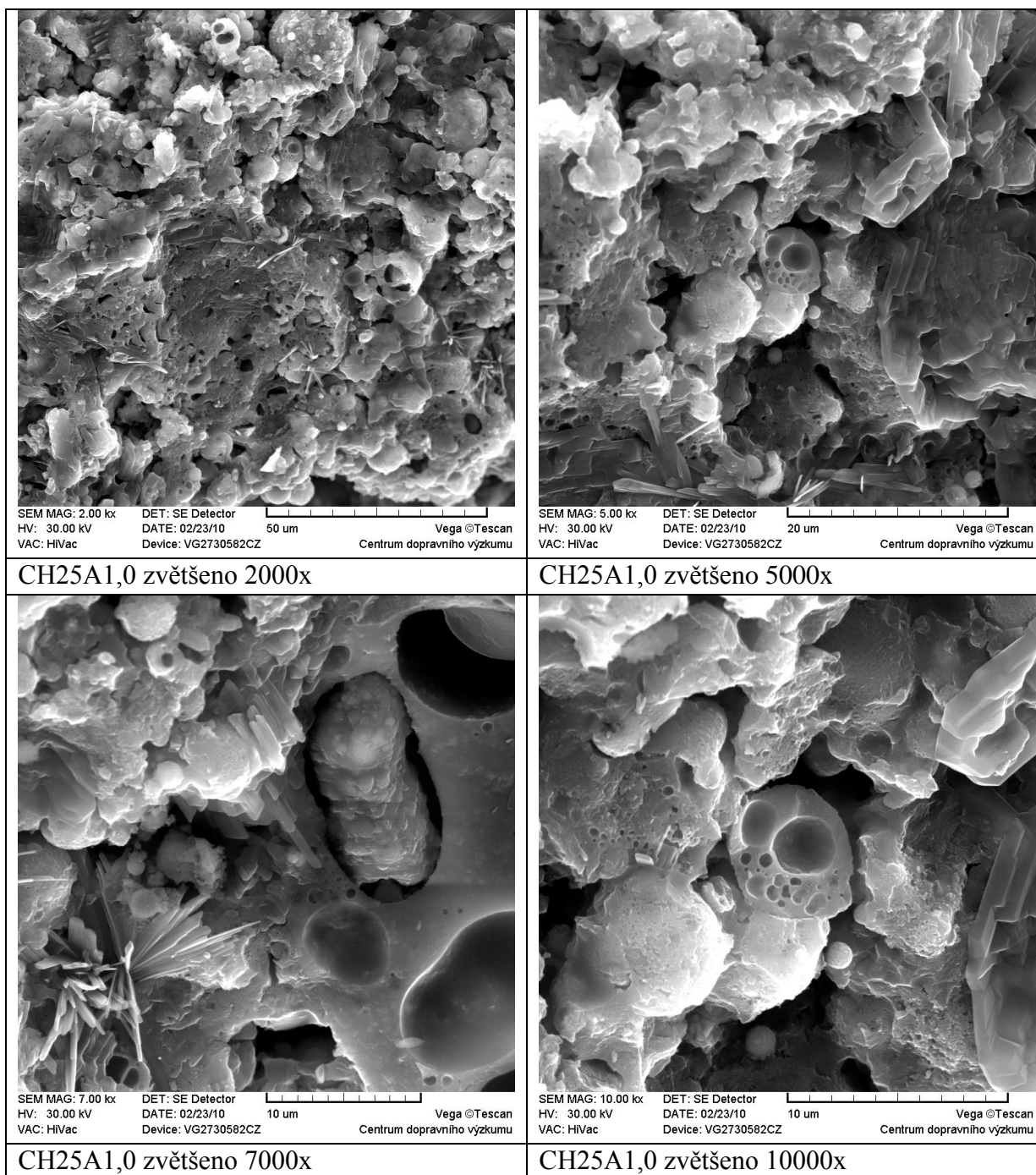
Z obrázku 62 je patrné, že objemová hmotnost geopolymerních malt se mění s měnící se hodnotou silikátového modulu roztoku aktivátoru. Dalším výrazným způsobem mění objemovou hmotnost malt množství přidávaného kameniva. S rostoucím poměrem popílku k písku docházelo k poklesu objemové hmotnosti geopolymerních malt. Jak je vidno z naměřených a zobrazených hodnot, objemová hmotnost klesala se stářím vzorků, přičemž výraznější pokles byl zaznamenán mezi 7. a 28. dnem uložení malt.

Výsledky této kapitoly ukazují, že popílkové geopolymery je možné použít jako pojivo pro standardní typ kameniva, který byl v tomto případě křemenný zkušební písek o třech frakcích. Ze zjištěných hodnot vlastností těchto malt lze konstatovat, že dosahují poměrně dobrých mechanických vlastností. Pevnost v tlaku geopolymerních malt při aktivaci roztokem aktivátoru o silikátovém modulu $M_s=1,0$ se pohybovala v rozmezí od 60,6 MPa až po 26,6 MPa v závislosti na množství kameniva. Pevnost geopolymerních malt se proto jeví jako dostatečná pro běžné použití. V případě možné aplikace těchto hmot do praxe by bylo nutné zaměřit se na konkrétní způsob použití a případně na specifický druh kameniva, resp. obecně plniva, a provést řadu dalších experimentů.

8.2.4 Studium mikrostruktury popílkových geopolimerů

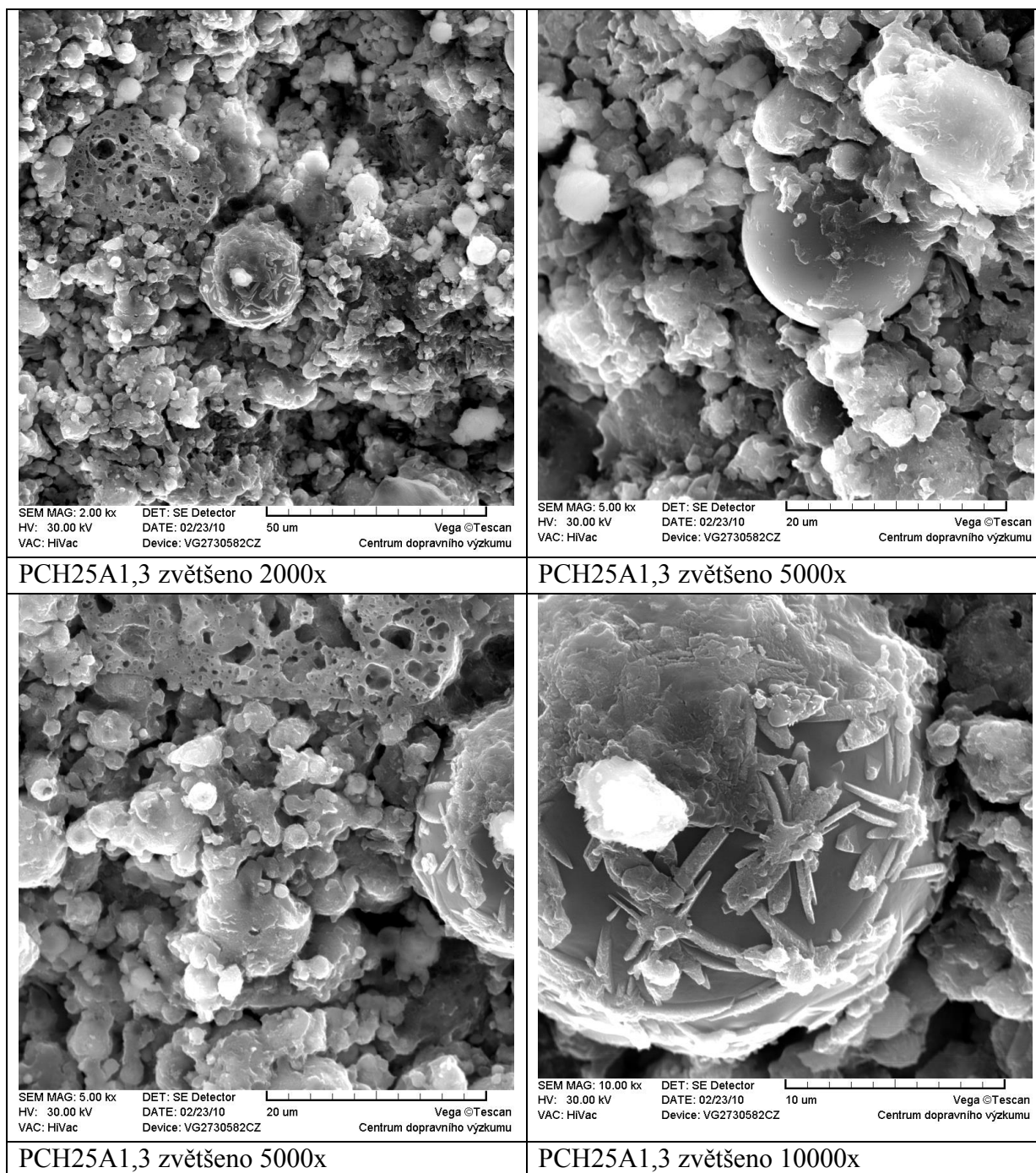
Na základě předchozích experimentů byly vybrány popílkové geopolymery, které byly podrobeny dalším analýzám, aby bylo možné detailněji pochopit vliv aktivátoru na vlastnosti vzniklých geopolimerů. Byly vybrány směsi označené CH25A1,0; CH25A1,3 a CH25A1,6. U všech třech vybraných směsí byla dávka aktivátoru 25 % hm. z hmotnosti popílku. Tato dávka aktivátoru se zdá poměrně přijatelná z ekonomického hlediska a při této dávce roztoku aktivátoru dosahovaly geopolymery vysokých pevností. Vybrané směsi se lišily hodnotou silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru. Tyto popílkové geopolymery byly pozorovány rastrovacím elektronovým mikroskopem (REM), byla u nich provedena rentgenová difrakční analýza (XRD) a rtuťová vysokotlaká porozimetrie.

Snímky mikrostruktury zkušebních vzorků pořízené elektronovým mikroskopem jsou znázorněny na obrázcích 63 – 65.



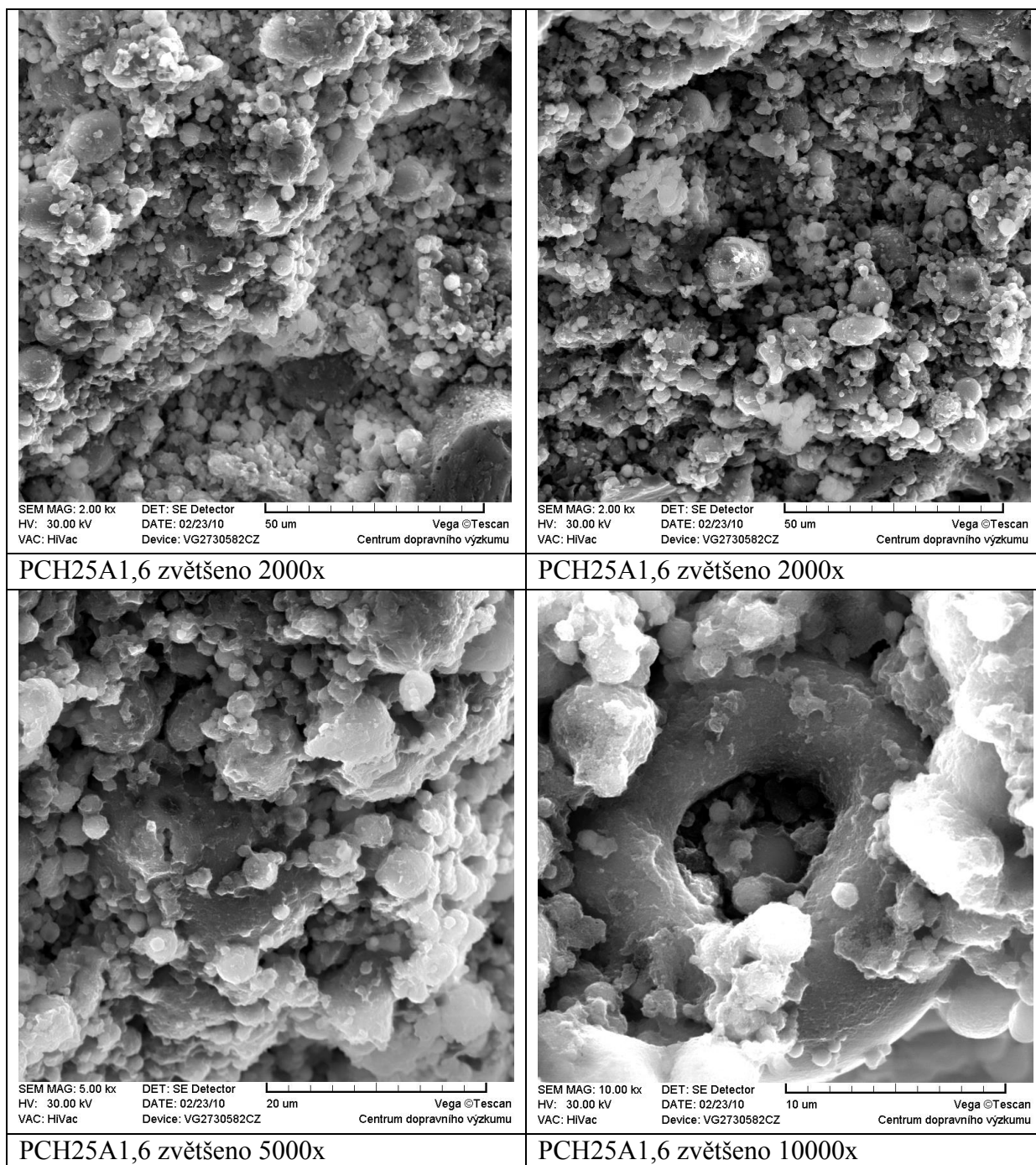
Obr. 63 Snímky z REM popílkového geopolymery aktivovaného roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$ a dávce 25 % hm.

Při pohledu na mikrostrukturu vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s=1,0$ v dávce 25 % hm., se jeví struktura vzniklého produktu poměrně kompaktní. Ve struktuře jsou místy patrná nezreagovaná zrna popílku. Značná část zrn popílku je však částečně nebo zcela rozpuštěna a tvoří produkt geopolymerizační reakce vytvářející pojivovou fázi. Tato fáze bývá označována někdy jako hlinitokřemičitý gel tvořící pojivovou složku v geopolymerních systémech.



Obr. 64 Snímky z REM popílkového geopolymery aktivovaného roztokem o $M_s = 1,3$ a dávce aktivátoru 25 % hm.

Ze snímků mikrostruktury vzorků, které byly aktivované roztokem aktivátoru o $M_s = 1,3$, je patrné, že nevykazuje takovou míru kompaktnosti jako je tomu u vzorků aktivovaných roztokem o $M_s = 1,0$. Mikrostruktura je více nehomogenní a ve struktuře je také vidět větší množství popílkových zrn různých velikostí, které nezreagovaly s alkalickým roztokem nebo reagovaly jenom částečně. Ve struktuře je méně pojivové fáze, která místy pouze obaluje zrna popílku.



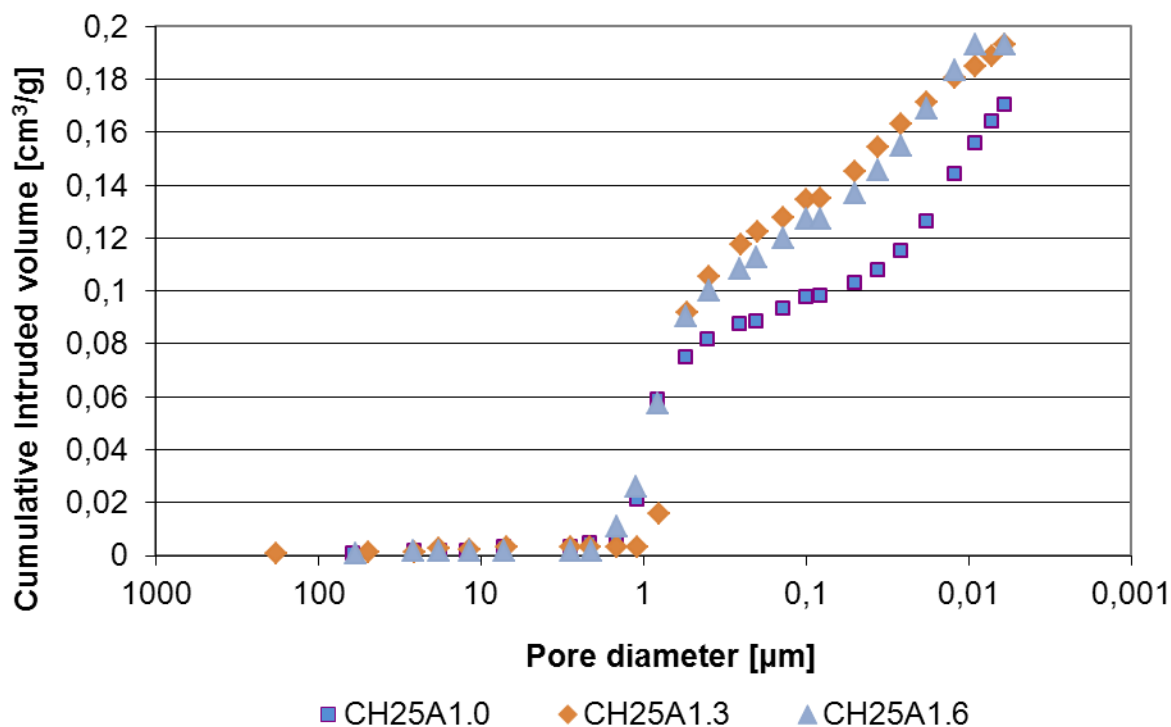
Obr. 65 Snímky vnitřní struktury pořízené z REM popílkového geopolymery aktivovaného roztokem o $M_s = 1,6$ a dávce aktivátoru 25 % hm.

Vzorky aktivované roztokem aktivátoru o $M_s=1,6$ vykazují nejmenší míru kompaktnosti struktury. Ve struktuře je možné pozorovat velké množství nezreagovaných popílkových zrn. Jednotlivá zrna popílku jsou spojena spíše bodově, což ukazuje, že reakce popílkových zrn s alkalickým roztokem aktivátoru probíhá omezeně, spíše jen na povrchu zrn popílku.

Srovnáním všech tří druhů popílkových geopolymery, lišících se hodnotou silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru, je vidět, že při nižší hodnotě M_s roztoku vykazují geopolymery hutnější mikrostrukturu s větší mírou homogenity. S rostoucí hodnotou silikátového modulu roztoku aktivátoru míra homogenity a kompaktní struktura geopolymery

klesá, což koresponduje s naměřenými údaji zjištěnými při měření porozity popílkových geopolymérů a projevuje se i na pevnostech.

Výsledky získané z měření porozity jsou pro jednotlivé popílkové geopolymery uvedeny na obr. 66. Z obrázku je patrné, že hodnota silikátového modulu roztoku aktivátoru ovlivňuje pórovou strukturu. Všechny tři zkoušené geopolymery měly velmi podobnou velikost a distribuci pórů. Všechny vzorky vykazovaly interval velikosti pórů v rozpětí 1 až 0,01 μm . Pouze geopolymér CH25A1,0 měl nepatrně jiný sklon křivky ukazující na nepatrně odlišnou velikost a distribuci póru tohoto geopolyméru a vykázal celkově nižší kumulativní objem pórů.



Obr. 66 Výsledky rtuťové porozimetrie popílkových (CH) geopolymérů

Pro rentgenovou difrakční analýzu byl vybrán popílkový geopolymér CH25A1,0. Difraktogram získaný z jeho XRD analýzy je uveden v příloze č. 9. Pro lepší přehlednost, zda došlo během alkalické aktivace popílku a vzniku geopolyméru k tvorbě nových krystalických sloučenin ve srovnání s původním popílkem, jsou v příloze č. 10 znázorněny difraktogramy popílku a popílkového geopolyméru nad sebou. Srovnání difraktogramů popílkového geopolyméru a popílku neukázalo žádné výraznější změny v mineralogickém složení mezi popílkem a popílkovým geopolymérem. V obou vzorcích je převažující fází mullit, křemen a oxidy železa (magnetit a hematit). Ve srovnání s neaktivovaným popílkem byl v popílkovém geopolyméru identifikován pouze thenardit (Na_2SO_4). Ačkoliv XRD analýza prokázala přítomnost krystalických struktur stejných, jako byly identifikovány v neaktivovaném popílkem, nelze zcela vyloučit, že ke vzniku semikrystalických až krystalických struktur během geopolymérisace dochází, ale jak již bylo zmíněno výše, vzhledem k velikosti krystalů a omezené detekční schopnosti XRD analyzátoru je není možné identifikovat. Pro jejich identifikaci by bylo nutné použití jiných vysoce rozlišovacích technik.

8.2.5 Stanovení hodnot lomově-mechanických vlastností popílkových geopolymérů CH

U popílkových geopolymérů byly provedeny zkoušky vedoucí k objasnění lomových charakteristik těchto materiálů, což může být důležité například u teplotně namáhaných materiálů.

Pro stanovení lomově-mechanických vlastností popílkových geopolymérů byla vyrobena zkušební tělesa o rozměrech 40×40×160mm ze směsí: CH25A1,6, označené jako PCHL1, CH25A1,3, označená jako PCHL2 a CH25A1,0, označené jako PCHL3.

Hodnoty lomových vlastností popílkového geopolyméru lze zjišťovat z testů na tělesech ve zkušební konfiguraci, při které je možno při zatěžování přírůstkem posunu zaznamenávat diagram síla–posun. Těchto diagramů lze v jejich vzestupné části využít také k odhadu hodnot statického modulu pružnosti E . Pomocí modelů ekvivalentní elastické trhliny se stanovují hodnoty kritické délky efektivní trhliny, efektivní lomové houževnatosti K_{Ice} , resp. efektivní houževnatosti $G_{Ic} = K_{Ice}^2/E$ [111]. Z kompletního diagramu síla–posun se, po jeho korekci vzhledem k možné ztrátě stability při zatěžování, vyčísluje lomová práce, resp. specifická lomová energie [112 - 115].

Zkušební tělesa pro určování hodnot výše zmíněných lomově-mechanických vlastností studovaných popílkových geopolymérů se podrobila zatěžovacím zkouškám třibodovým ohybem. Vzorky byly před zkouškou uprostřed délky opatřeny zářezem okružní diamantovou pilou (na sucho) přibližně do třetiny výšky tělesa. Vlastní testy pak proběhly na mechanickém lisu Heckert FPZ 100/1, přičemž zatěžování zkušebních vzorků probíhalo spojitě za požadavku konstantního přírůstku průhybu uprostřed rozpětí, které činilo 120 mm. Výše zmiňované diagramy síla–posun (průhyb uprostřed rozpětí) byly zaznamenávány měřicí ústřednou HBM SPIDER 8. Stanovovala se též hodnota objemové hmotnosti.

Lze poznamenat, že chování zkušebního vzorku při výše zmíněném lomovém experimentu lze současně numericky simulovat, např. metodou konečných prvků (MKP) s využitím programu ATENA [116]. Popis chování prvků z kvazikřehkých materiálů totiž vyžaduje užití pokročilého materiálového modelu, obsahujícího celou řadu parametrů, které je třeba s využitím vhodné metody inverzní analýzy identifikovat, a to na základě naměřeného diagramu síla–posun. Může se tak například získat relevantní hodnota pevnosti v tahu materiálu vzorku, která se experimentálně běžně nezjišťuje; přitom jí lze využít pro výpočet charakteristické délky kompozitu, jež představuje odhad délky lomové procesní zóny a slouží také k zařazení studovaného materiálu na škále tzv. strukturní křehkosti, která by neměla záviset na velikosti zkušebního vzorku. Vhodnou metodou identifikace může být metoda založená na kombinaci umělých neuronových sítí se stochastickou analýzou. Podrobný popis jejího fungování je možné najít např. v publikaci Novák & Lehký [117].

Hodnoty objemových hmotností u studovaných materiálů, připravených s roztoky aktivátorů s různými silikátovými moduly, jsou uvedeny v tab. 36. Další vybrané výsledky provedených zkoušek těles jsou prezentovány ve formě aritmetických průměrů hodnot sledovaných vlastností (určovaných vždy ze tří měření); proměnlivost jednotlivých měření vyjadřují příslušné chybové úsečky (hodnoty výběrové směrodatné odchylky). V níže uvedených obrázcích lze nalézt zmíněné informace v následujícím pořadí: statický modul pružnosti (obr. 67), efektivní lomová houževnatost (obr. 68), efektivní houževnatost (obr. 69) a specifická lomová energie (obr. 70). Celkový přehled o výsledných hodnotách vlastností

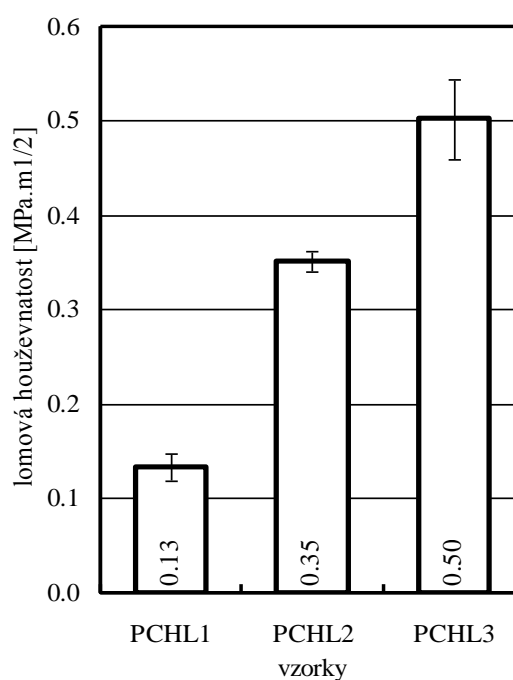
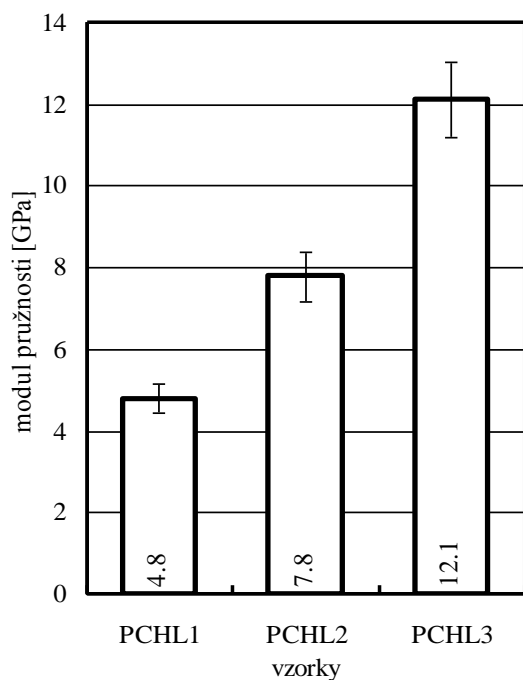
studovaných kompozitů je možno nalézt v tab. 37, ve které jsou uvedeny relativní hodnoty příslušných aritmetických průměrů pro všechny zkoušené materiály, přičemž 1,00 (100 %) odpovídá hodnotám referenčního materiálu, aktivovaného roztokem se silikátovým modulem $M_s = 1,6$ a v dávce 25 % hm (PCHL1).

Tab. 36 Objemová hmotnost zkušebních těles z popílkových geopolymérů

Označení směsí	Silikátový modul M_s [-]	Objemová hmotnost [kg/m ³]
PCHL1	1,6	1681
PCHL2	1,3	1701
PCHL3	1,0	1777

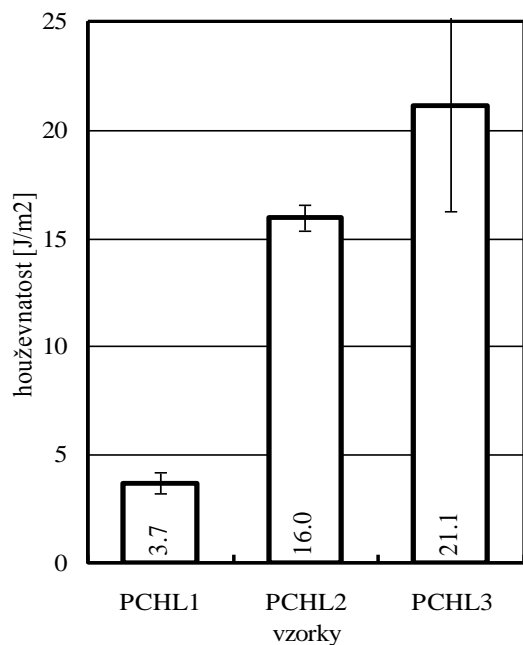
Tab. 37 Relativní hodnoty sledovaných vlastností [-] (1,0...PCHL1)

Vlastnost	Kompozit	
	PCHL2	PCHL3
Objemová hmotnost	1,01	1,06
Statický modul pružnosti	1,62	2,53
Efektivní lomová houževnatost	2,65	3,77
Efektivní houževnatost	4,33	5,72
Specifická lomová energie	4,29	5,50

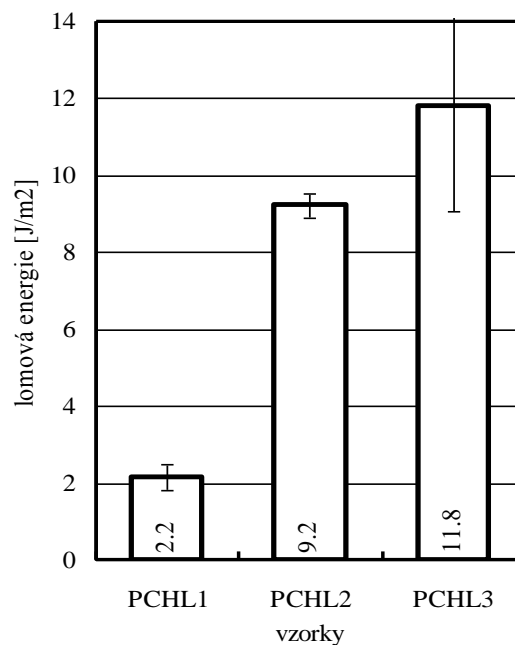


Obr. 67 Statický modul pružnosti: aritmetické průměry a výběrové směrodatné odchylky

Obr. 68 Efektivní lomová houževnatost: aritmetické průměry a výběrové směrodatné odchylky



Obr. 69 Efektivní houževnatost: aritmetické průměry a výběrové směrodatné odchylky



Obr. 70 Specifická lomová energie: aritmetické průměry a výběrové směrodatné odchylky

Hodnoty objemových hmotností studovaných materiálů s klesající hodnotou silikátového modulu (M_s) velmi mírně rostly, o přibližně 1 a 6 % oproti referenčnímu kompozitu PCHL1 s hodnotou $M_s=1,6$.

Hodnoty statického modulu pružnosti přitom rostly podstatně: kompozit PCHL2 se ukázal být asi o 60 % a PCHL3 až o 150 % tužší oproti referenčnímu kompozitu. Proměnlivost hodnot modulu pružnosti s klesající hodnotou M_s mírně vzrostla.

Podle hodnot sledovaných lomových vlastností lze studované kompozity zařadit mezi velmi křehké, jak se také dalo předpokládat, relativně však lze se snižující se hodnotou M_s usuzovat na jejich mnohonásobné zhouževnatění. Hodnoty efektivní lomové houževnatosti pro kompozit PCHL2 byly více jak 2,5krát a pro PCHL3 asi 3,8krát vyšší oproti referenčnímu materiálu; u posledně jmenovaného s mírně vyšší proměnlivostí.

Hodnoty efektivní houževnatosti i specifické lomové energie jsou u studovaných kompozitů s klesající hodnotou M_s také mnohonásobně vyšší oproti referenčnímu materiálu, 4,3krát pro PCHL2 a 5,7krát, resp. 5,5krát pro PCHL3; u posledně jmenovaného s podstatně vyšší proměnlivostí. Obdobné proporce u obou těchto vlastností odpovídají dříve uvedenému zařazení mezi velmi křehké materiály také z důvodu prakticky chybějící sestupné větve naměřených diagramů síla–posun.

Na základě stanovených hodnot lomových vlastností vzorků ze studovaných geopolymerních kompozitů na bázi chvaletického popílku je lze zařadit mezi velmi křehké materiály (na úrovni např. ztvrdlé cementové pasty, případně jemnozrnného betonu). Konkrétně se dají vyvodit následující závěry:

- velikost silikátového modulu roztoku aktivátoru (M_s) podstatně ovlivňuje hodnoty statického modulu pružnosti – s nižšími hodnotami M_s narůstá u těchto kompozitů tuhost (což by pro stejné zatížení odpovídalo podstatně nižšímu přetvoření);

- se snižující se hodnotou M_s dochází k velmi podstatnému zhouževnatění kompozitu (mnohonásobně se zvyšuje odpor proti šíření trhlin); pro nejnižší hodnotu $M_s=1,0$ kompozit vykázal zvýšenou proměnlivost výsledků¹.

8.2.6 Vliv působení vysokých teplot na geopolymerní malty

Kapitola je zaměřena na ověření odolnosti popílkových geopolymérů vůči působení vysokých teplot. V zahraničí i u nás [110] se odolností geopolymérů a vlivu působení vysokých teplot na geopolymery zabývala již řada studií a bylo prokázáno, že geopolymery obecně poměrně dobře odolávají vysokým teplotám ve srovnání s běžným portlandským cementem.

Pro experiment byly vyrobeny dvě sady zkušebních těles z každé popílkové geopolymerní malty. Jedna referenční a druhá pro zkoušení působení vysoké teploty. Složení je uvedeno v tabulce 34 a výroba zkušebních těles byla stejná jako v kap. 8.2.3. Geopolymerní malty byly uloženy do kovových forem o rozměrech 40x40x160mm. Po 90 dnech uložení volně na vzduchu v laboratoři byla zkušební tělesa zvážena, změřena a poté byla uložena do laboratorní pece. Geopolymerní malty byly vystaveny působení teploty 1000 °C. Nárůst teploty byl zvolen 5 °C/1min s výdrží 1 hodinu při maximální teplotě. Poté došlo k pozvolnému ochlazování vzorků zpět na laboratorní teplotu 22±2°C. Následně byly vzorky změřeny, zváženy, vizuálně posouzeny a stanovila se pevnost v tlaku, v tahu za ohybu, objemová hmotnost a smrštění. Získané hodnoty byly porovnány s hodnotami naměřenými na referenčních vzorcích, aby bylo možné stanovit vliv působení vysokých teplot na vlastnosti geopolymerních popílkových malt.

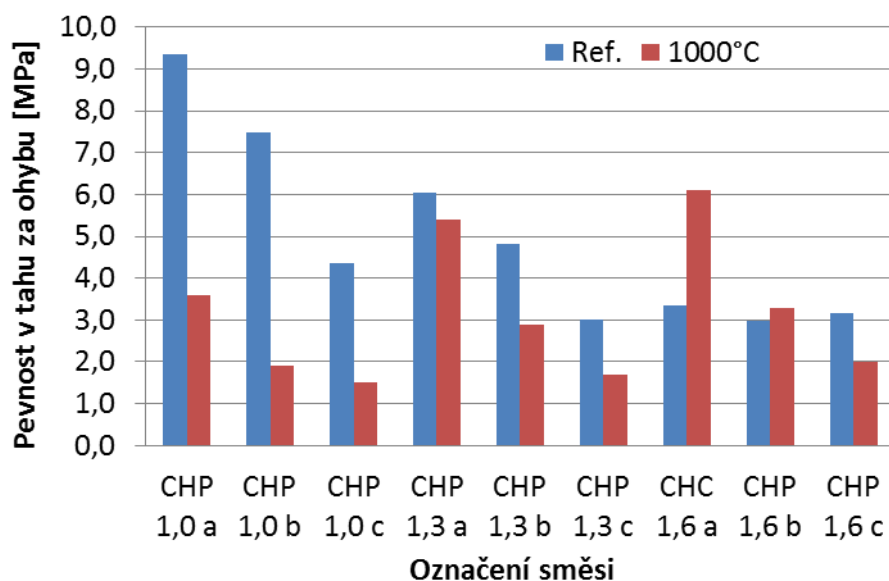
Naměřené hodnoty pevností a objemových hmotností referenčních vzorků i vzorků vystavených působení vysoké teploty jsou uvedeny v tab. 38 a znázorněny na obr. 71 a 72, kdy modře jsou znázorněny pevnosti referenčních vzorků a červeně vzorků vystavených působení teploty 1000 °C.

Tab. 38 Pevnosti, objemové hmotnosti a smrštění popílkových geopolymerních malt vystavených působení vysokých teplot

Směs ozn.	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Obj. hmotnost [kg/m ³]		Smrštění [%]
	Ref.	1000 °C	Ref.	1000 °C	Ref.	1000 °C	
CHP 1,0 a	9,3	3,6	60,6	38,1	1940	1994	2,7
CHP 1,0 b	7,5	1,9	47,5	36,0	2068	2150	1,3
CHP 1,0 c	4,4	1,5	26,6	26,0	2042	2053	0,2
CHP 1,3 a	6,0	5,4	40,0	42,8	1879	2035	3,7
CHP 1,3 b	4,8	2,9	30,0	37,2	2061	2036	1,4
CHP 1,3 c	3,0	1,7	14,0	26,7	2027	1988	0,4
CHC 1,6 a	3,4	6,1	23,9	50,6	1876	1990	3,6
CHP 1,6 b	3,0	3,3	18,6	45,4	2001	2033	1,6
CHP 1,6 c	3,2	2,0	12,8	23,8	2029	1996	0,5

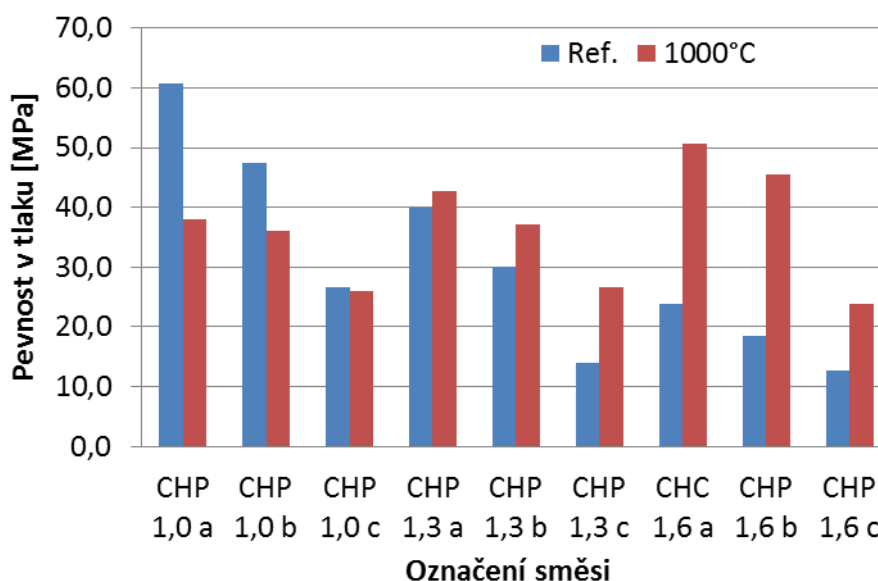
¹ Lomově mechanické parametry byly vyhodnoceny ve spolupráci s prof. Ing. Zbyňkem Keršnerem, CSc.

Z hodnot pevností v tahu za ohybu je zřejmé, že ve většině případů došlo k poklesu pevnosti geopolymerní malty. Největší rozdíl v pevnostech referenčních a zkoušených vzorků byl zaznamenán v případě použití roztoku aktivátoru o $M_s=1,0$. S rostoucí hodnotou M_s roztoku aktivátoru rozdíly pevností v tahu za ohybu referenčních a zkoušených vzorků klesaly. Vezmeme-li v úvahu variabilitu jednotlivých měření, vzorky označené CHP 1,3, vykazovaly téměř srovnatelnou pevnost, jakou měly vzorky referenční. V případě malt CHP1,6a a CHP1,6b byl zaznamenán nárůst pevnosti zkušebních těles vystavených působením vysoké teploty.



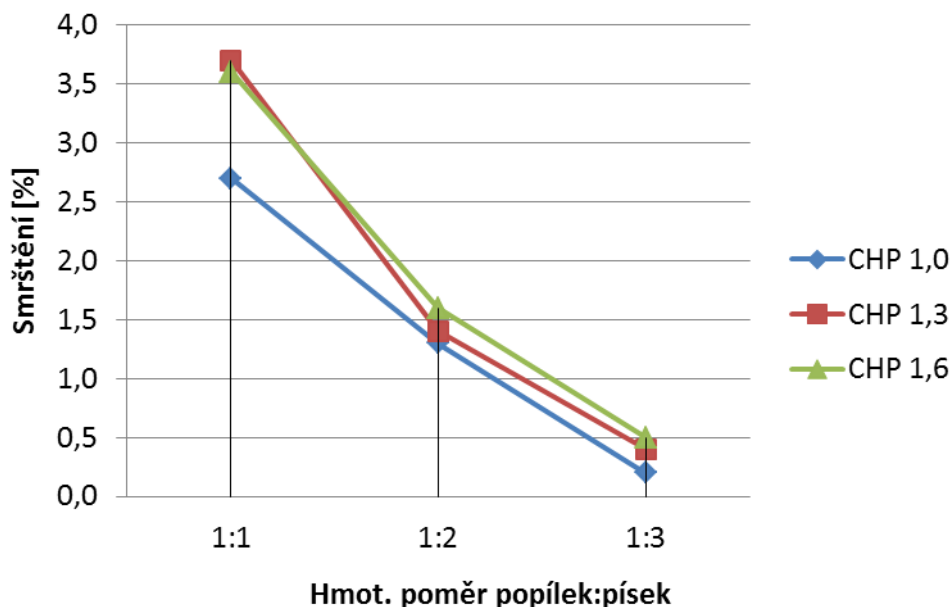
Obr. 71 Vliv působení vysokých teplot (1000 °C) na pevnost v tahu za ohybu popílkových geopolymerních malt v závislosti na dávce kameniva a hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru.

Grafické znázornění pevnosti v tlaku popílkových geopolymerních malt na obr. 72 ukazuje, že pevnost byla působením vysoké teploty výrazně nižší u geopolymery připraveného s roztokem aktivátoru o silikátovém modulu $M_s=1,6$, lepší výsledky byly dosaženy s roztokem aktivátoru se silikátovým modulem $M_s=1,3$. Největší nárůst, a to až na dvojnásobek pevnosti oproti vzorkům referenčním, byl zaznamenán u vzorků označených CHP1,6, aktivovaných roztokem aktivátoru o silikátovém modulu $M_s=1,6$. V případě vzorků označených CHP 1,3 byl zaznamenán výraznější nárůst pevností u malt s větší dávkou plniva, konkrétně při hmotnostním poměru popílku a písku 1:2 a 1:3 (směsi označené CHP 1,3b a CHP1,3c).



Obr. 72 Vliv působení vysokých teplot (1000 °C) na pevnost v tlaku popílkových geopolymerních malt v závislosti na dávce kameniva a hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru

Nárůst pevností geopolymerních malt vystavených působení vysokých teplot dochází zřejmě k reakcím vedoucím ke vzniku taveniny, případně ke vzniku nových krystalických fází a změnám ve vnitřní struktuře. Smrštění geopolymerních malt působením vysoké teploty je znázorněno na obr. 73 a ukazuje, že největší smrštění vykazovaly geopolymerní malty aktivované roztokem aktivátoru o $M_s=1,3$ a $1,6$ s poměrem popílku a písku 1:1. S rostoucím poměrem popílku a písku smrštění klesalo. Poměrně velké smrštění poukazuje na změnu ve vnitřní struktuře zřejmě spojené se vznikem taveniny, vznikem nových krystalických fází a případně s tvorbou nových vazeb, které vedly ke zvýšení pevnosti popílkových geopolymerních malt. Některé studie zaměřené na vliv působení vysoké teploty na popílkové geopolymery uvádějí, že dochází ke ztrátě pevnosti již při teplotě kolem 250 °C a dalším nárůstem teploty prakticky nedochází k výraznějšímu ovlivňování pevnosti popílkových geopolymerních malt. Minimální zbytkové pevnosti byly zaznamenány mezi 600-700 °C, kdy studie uvádí, že dochází k počátkům vzniku taveniny a s rostoucí teplotou má pevnost opět rostoucí tendenci díky vzniku taveniny a s ní souvisejícím nárůstem smrštění a vzniku hutnější a pevnější struktury [19, 110].



Obr. 73 Smrštění geopolymerních malt vystavených působení teplotě 1000 °C v závislosti na poměru popílku a písku a hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru

8.2.7 Vliv působení agresivního prostředí na popílkové geopolymery

Experiment byl zaměřen na ověření působení agresivního prostředí na geopolymery připravené aktivací hnědouhelného popílku Chvaletice. V experimentu byla použita dvě různá korozní prostředí, roztok kyseliny chlorovodíkové a roztok síranu sodného.

Je známo, že k degradaci cementové pasty působením agresivního kyselého prostředí dochází v první fázi v důsledku neutralizace portlanditu kyselinou. V závislosti na koncentraci kyseliny dochází k nárůstu pórovitosti, při vyšší koncentraci reagují hydratované křemičitany a hlinitany vápenaté, což vede až k úplnému rozpadu ztvrdlého cementu.

V případě degradace pasty vyrobené z portlandského cementu probíhá působení agresivního prostředí obsahujícího síranu v několika krocích, způsobujících degradaci cementové pasty. V prvních stádiích dochází ke zvýšení pH roztoku vlivem vyluhování portlanditu z povrchu cementového vzorku. Poté nastává progresse v difúzi síranů do vnitřní struktury cementové pasty. Průběh difúze iontů do roztoku závisí na porozitě cementového tmele.

Ionty SO_4^{2-} reagují s ionty Ca^{2+} a vzniklý síran vápenatý se ukládá v pórech ve formě $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ten dále reaguje s aluminátovými složkami cementového tmelu za vzniku ettringitu ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Tvorba ettringitu je doprovázena změnou molárního objemu, který je 2,6krát větší než objem reaktantů, a tím dochází k porušení struktury cementového tmelu.

Na jednotlivých sadách geopolymérů byl studován vliv agresivního prostředí na mechanické vlastnosti zkušebních těles. Jedna sada vzorků byla ponechána volně na vzduchu v laboratoři (21 ± 1 °C a R. H. 50 ± 5 %), která sloužila jako referenční pro porovnání působení vlivu agresivního prostředí na mechanické vlastnosti. Zkušební tělesa byla ponořena po dobu

60 dní v roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl) o koncentraci 0,001 mol/l, což odpovídá hodnotě $\text{pH}=3$, a v 1% roztoku síranu sodného (Na_2SO_4). Zkušební roztoky simulující korozivní prostředí byly pravidelně obměňovány, aby byly zaručeny neměnné vlastnosti korozního prostředí.

Po vyjmutí vzorků z roztoků byla zkušební tělesa opláchnuta čistou vodou a vizuálně posouzena. Před stanovením mechanických vlastností byla ponechána volně na vzduchu po dobu 7 dní. Naměřené hodnoty pevností zkušebních těles vystavených působení agresivního prostředí byly porovnány s hodnotami pevností těles uložených volně na vzduchu v laboratoři. Porovnáním hodnot byl stanoven tzv. koeficient korozivní odolnosti K_{C-COR} a K_{F-COR} , který je vyjádřen poměrem pevnosti zkušebních těles po vystavení působení agresivního prostředí k pevnosti vzorků uložených v referenčním prostředí (volně na vzduchu).

8.2.7.1 Vliv působení kyseliny chlorovodíkové na geopolymery z popílku Chvaletice

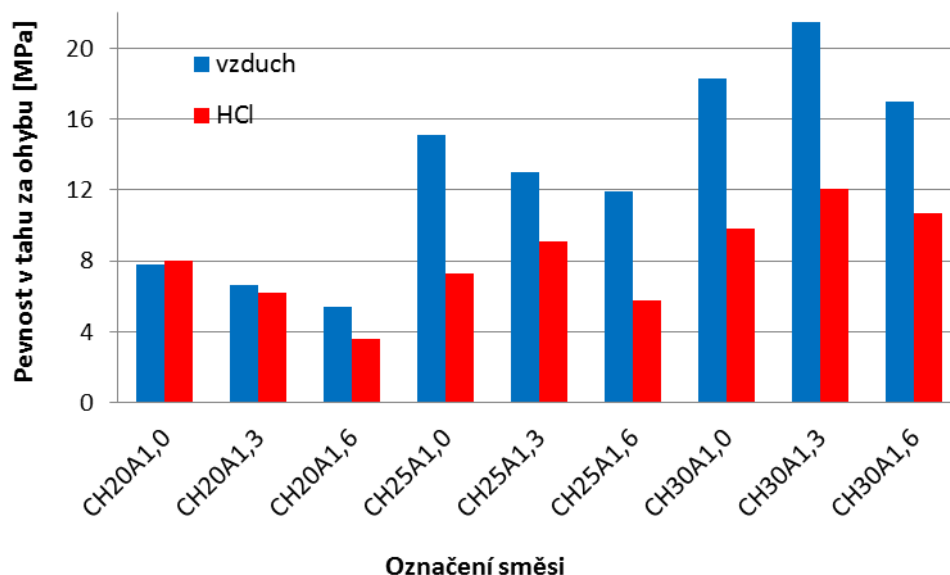
Naměřené hodnoty pevností a korozních koeficientů pro vzorky uložené v kyselině jsou uvedeny v tab. 39 a znázorněny na obr. 74 a 75. V případě uložení geopolymérů do kyseliny chlorovodíkové došlo k poměrně výraznému poklesu pevností v tlaku i v tahu za ohybu. Nízká odolnost vůči kyselině je patrná i z hodnot korozních koeficientů uvedených v tabulce. Na obrázku 75 jsou hodnoty pevností zkušebních těles vystavených působení kyseliny znázorněny červeně a je zde dobře vidět pokles pevností oproti referenčním vzorkům uložených pouze v laboratoři.

Tab. 39 Pevnosti a korozní koeficienty popílkových geopolymérů uložených v roztoku kyseliny chlorovodíkové

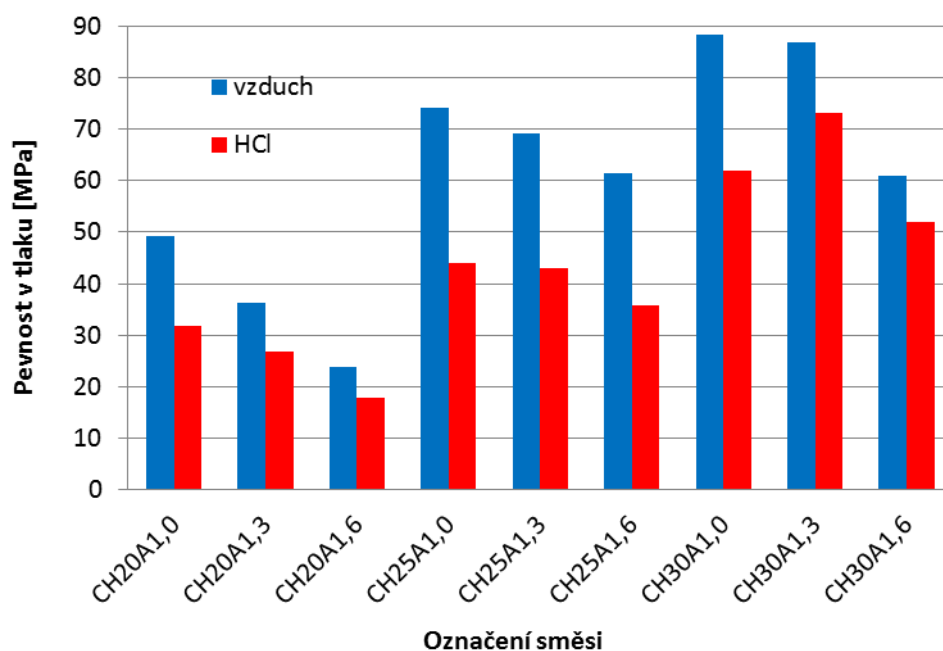
označení směsi	Pevnost v tahu za ohybu R_f [MPa]		Korozní koeficient K_{F-COR}	Pevnost v tlaku R_b [MPa]		Korozní koeficient K_{C-COR}
	Suché uložení	Uložení v kyselině	[-]	Suché uložení	Uložení v kyselině	[-]
CH20A1,0	7,8	8	1,02	49,3	31,9	0,65
CH20A1,3	6,6	6,2	1,00	36,3	26,9	0,74
CH20A1,6	5,4	3,6	0,58	23,9	17,9	0,75
CH25A1,0	15,1	7,3	0,48	74,3	44	0,59
CH25A1,3	13	9,1	0,7	69,2	43	0,62
CH25A1,6	11,9	5,8	0,49	61,4	35,8	0,58
CH30A1,0	18,3	9,8	0,53	88,5	62	0,7
CH30A1,3	21,5	12,1	0,56	86,8	73,2	0,84
CH30A1,6	17	10,7	0,63	61	52	0,84

Výrazný pokles pevností popílkových geopolymérů uložených v kyselině je zřejmě způsoben porušením vzniklých Si-O-Al vazeb a nezreagovaných zrn popílku obsažených v geopolymerní matici s kyselinou. Dochází tak ke vzniku pórovité struktury umožňující

následnou difúzi agresivní kyseliny hlouběji do geopolymery spojenou s výraznějším poklesem pevností geopolymery.



Obr. 74 Pevnost v tahu za ohybu popílkových geopolymery uložených v korozním prostředí kyseliny chlorovodíkové



Obr. 75 Pevnost v tlaku popílkových geopolymery uložených v korozním prostředí kyseliny chlorovodíkové

Experiment prokázal, že působení kyseliny má negativní vliv na mechanické vlastnosti popílkových geopolymérů. Koeficienty korozní odolnosti se pohybovaly v rozmezí od $K_{C-COR} = 0,58 - 0,84$ a $K_{F-COR} = 0,48 - 1,0$. Žádná výraznější závislost mezi silikátovým modulem, množstvím použitého aktivátoru a výslednou pevností po působení kyseliny nebyla zaznamenána. U všech variant a dávek roztoku aktivátoru došlo k poklesu pevností zkušebních těles. Nejvýraznější pokles pevností byl zaznamenán u geopolymérů aktivovaných roztokem aktivátoru se silikátovým modulem $M_s=1,0$.

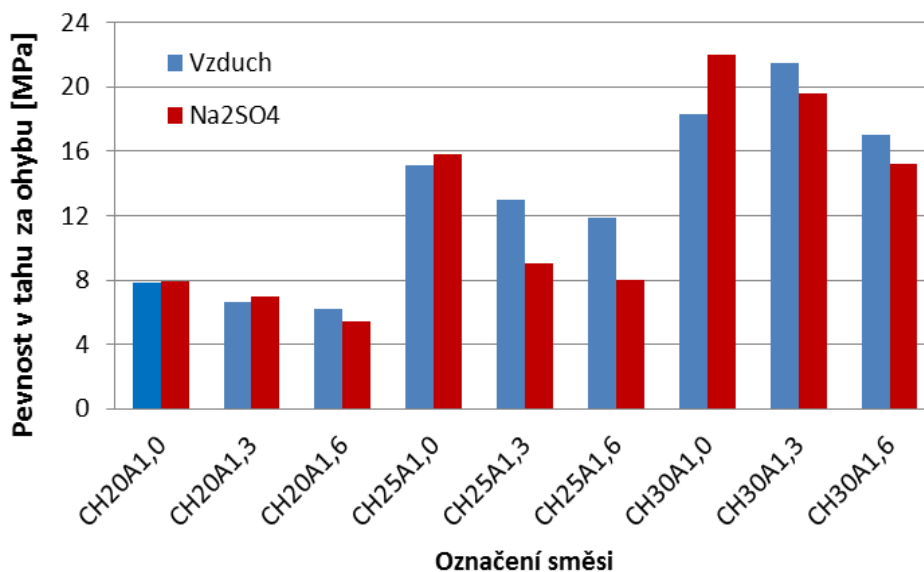
8.2.7.2 Vliv působení agresivního prostředí síranu sodného na geopolymery z popílku Chvaletice

Hodnoty pevností a korozních koeficientů pro vzorky uložené v 1% roztoku síranu jsou uvedeny v tab. 40 a znázorněny na obr. 76 a 77. V případě uložení geopolymérů do roztoku síranu sodného nedošlo k výraznému poklesu pevností v tlaku ani v tahu za ohybu, jako tomu bylo v případě působení kyseliny chlorovodíkové. Na obrázcích jsou hodnoty pevností zkušebních těles vystavené působení síranu znázorněny červeně.

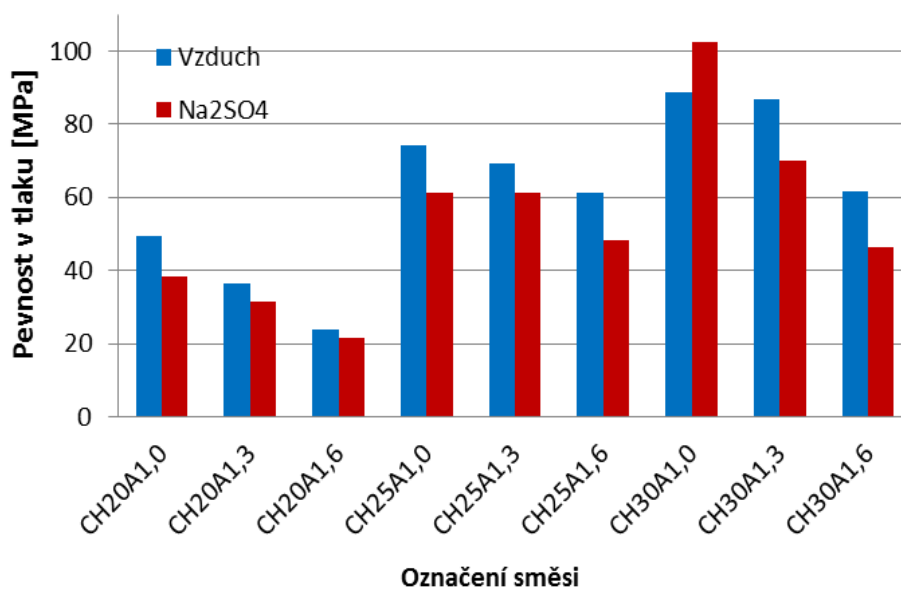
Tab. 40 Hodnoty pevností a korozních koeficientů popílkových geopolymérů uložených v roztoku síranu sodného

označení směsi	Pevnost v tahu za ohybu R_f [MPa]		Korozní koeficient K_{F-COR} [-]	Pevnost v tlaku R_b [MPa]		Korozní koeficient K_{C-COR} [-]
	<i>Suché uložení</i>	<i>Uložení v síranu</i>		<i>Suché uložení</i>	<i>Uložení v síranu</i>	
CH20A1,0	7,8	7,9	1,0	49,3	38,4	0,8
CH20A1,3	6,6	7,0	1,1	36,3	31,4	0,9
CH20A1,6	6,2	5,4	0,9	23,9	21,7	0,9
CH25A1,0	15,1	15,8	1,1	74,3	61,3	0,8
CH25A1,3	13,0	9,0	0,7	69,2	61,4	0,9
CH25A1,6	11,9	8,0	0,7	61,4	48,2	0,8
CH30A1,0	18,3	22,0	1,2	88,5	102,3	1,2
CH30A1,3	21,5	19,6	0,9	86,8	70,1	0,8
CH30A1,6	17,0	15,2	0,9	61,5	46,3	0,8

V případě působení roztoku síranu nebyl zaznamenán výrazný pokles pevností popílkových geopolymérů. Naměřené hodnoty pevností v tahu za ohybu zkoušených geopolymérů po vystavení agresivního působení síranu byly ve většině případů srovnatelné se vzorky referenčními a pokles pevností byl, vezmeme-li v úvahu variabilitu a nepřesnosti měření, téměř zanedbatelný.



Obr. 76 Pevnost v tahu za ohybu popílkových geopolymérů uložených v korozním prostředí síranu sodného



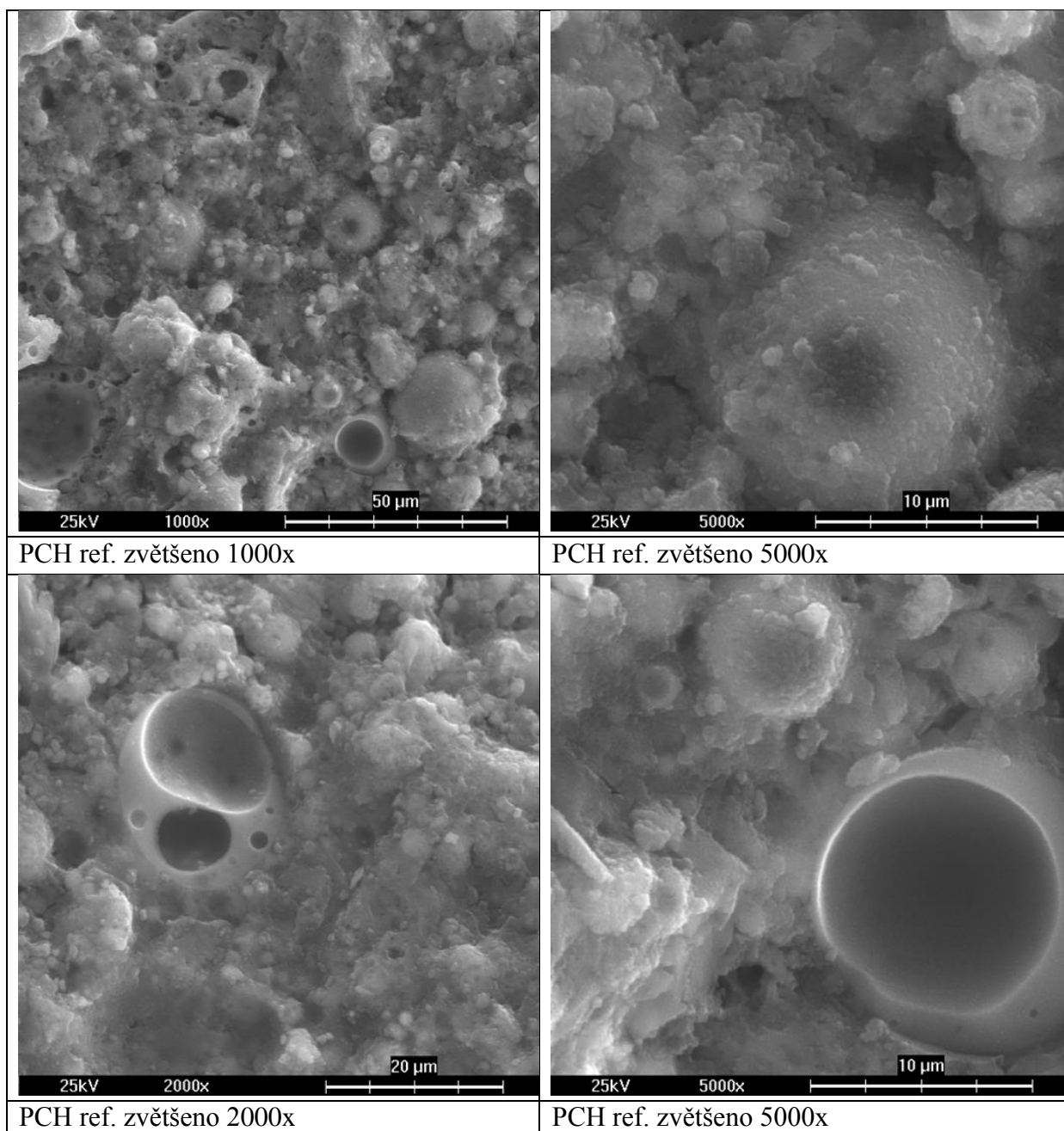
Obr. 77 Pevnost v tlaku popílkových geopolymérů uložených v korozním prostředí roztoku síranu sodného

Pevnost v tlaku popílkových geopolymérů koresponduje s výsledky pevností v tahu za ohybu. Rozdíly jsou opět ve většině případů téměř zanedbatelné a je možné je přisoudit chybě měření.

8.2.8 Studium mikrostruktury popílkových geopolimerů vystavených působení agresivního prostředí

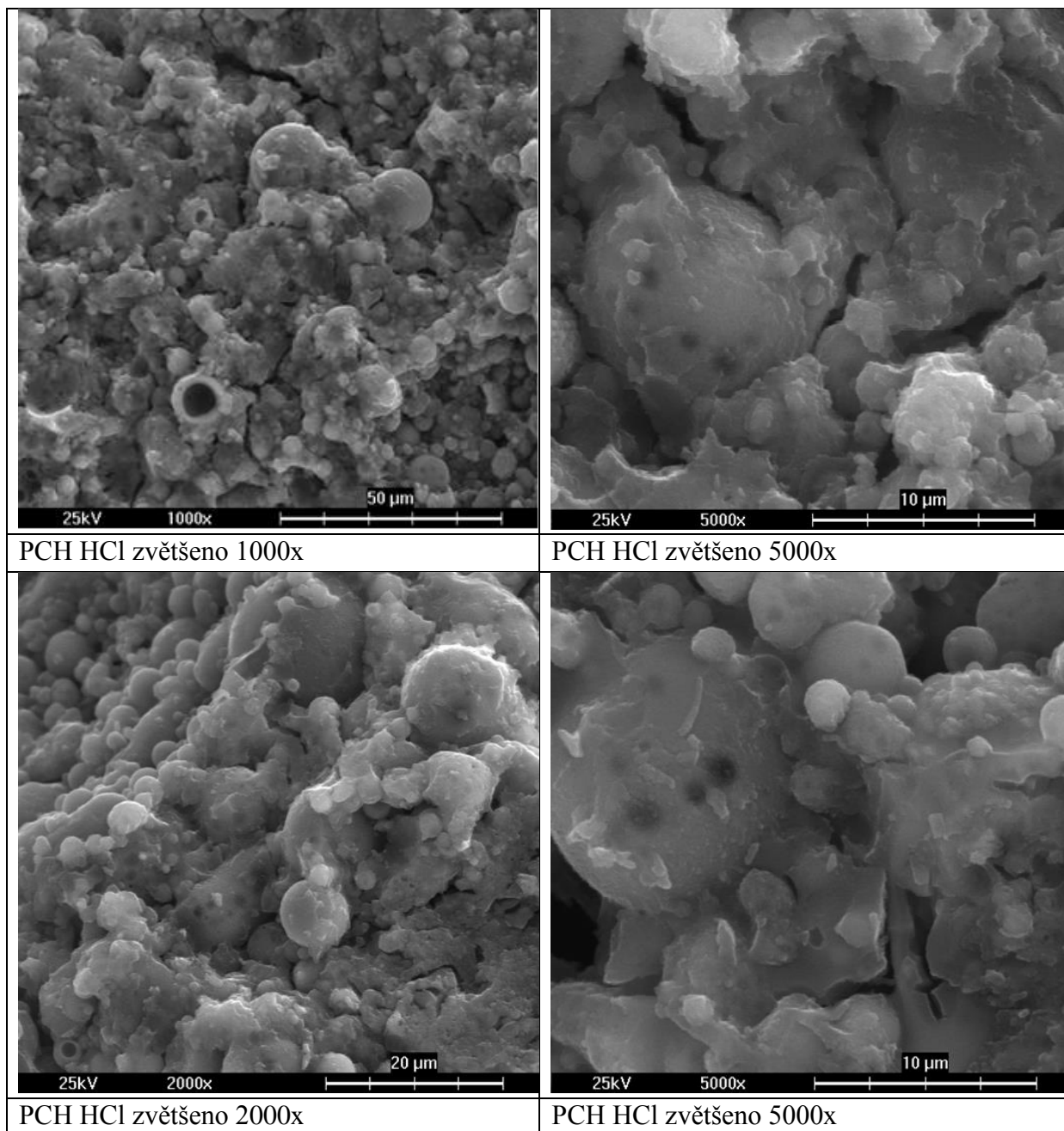
Pro detailnější pochopení vlivu působení agresivních prostředí na vlastnosti popílkových geopolimerů, byly jak vzorky referenční, tak i vzorky vystavené působení agresivního prostředí, studovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, aby bylo možné lépe identifikovat působení agresivního prostředí na popílkové geopolymery a z jakého důvodu dochází k poměrně výraznému poklesu pevností při působení kyseliny.

Snímky mikrostruktury zkoumaných geopolimerů získané pomocí REM jsou znázorněny na obr. 78.



Obr. 78 Snímky mikrostruktury referenčních popílkových geopolimerů připravených aktivací popílku Chvaletice.

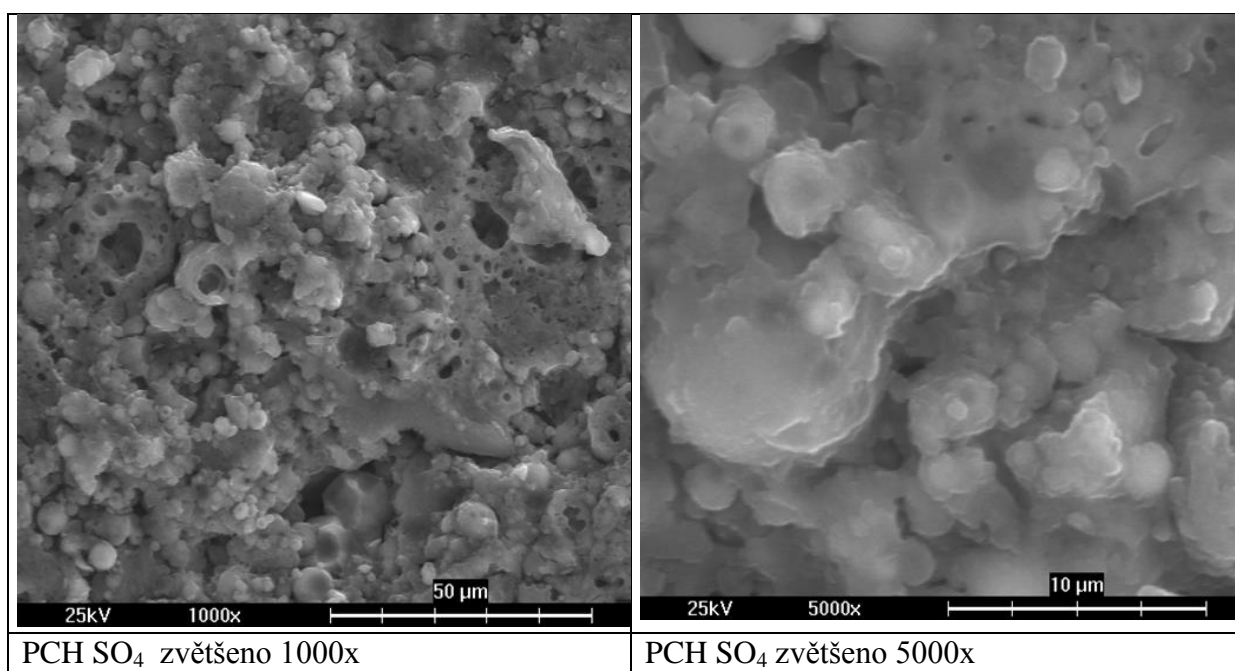
Ze snímků pořízených REM analýzou je u referenčního geopolymery znázorněného na obr. 80 vidět, že popílkový geopolymer má poměrně hutnou mikrostrukturu. Obsahuje značný podíl nekystalických fází jako produktů geopolymerizační reakce pojící nezreagovaná zrna popílku, zbytky rozpuštěných nebo částečně zreagovaných zrn popíku. Celkově tvoří poměrně kompaktní, hutnou a málo pórovitou strukturu popílkového geopolymery. Nezreagovaná zrna popílku se jeví být pevně zabudována do struktury a rozhraní mezi zrnem popílku a geopolymerní maticí je téměř nezatelné.

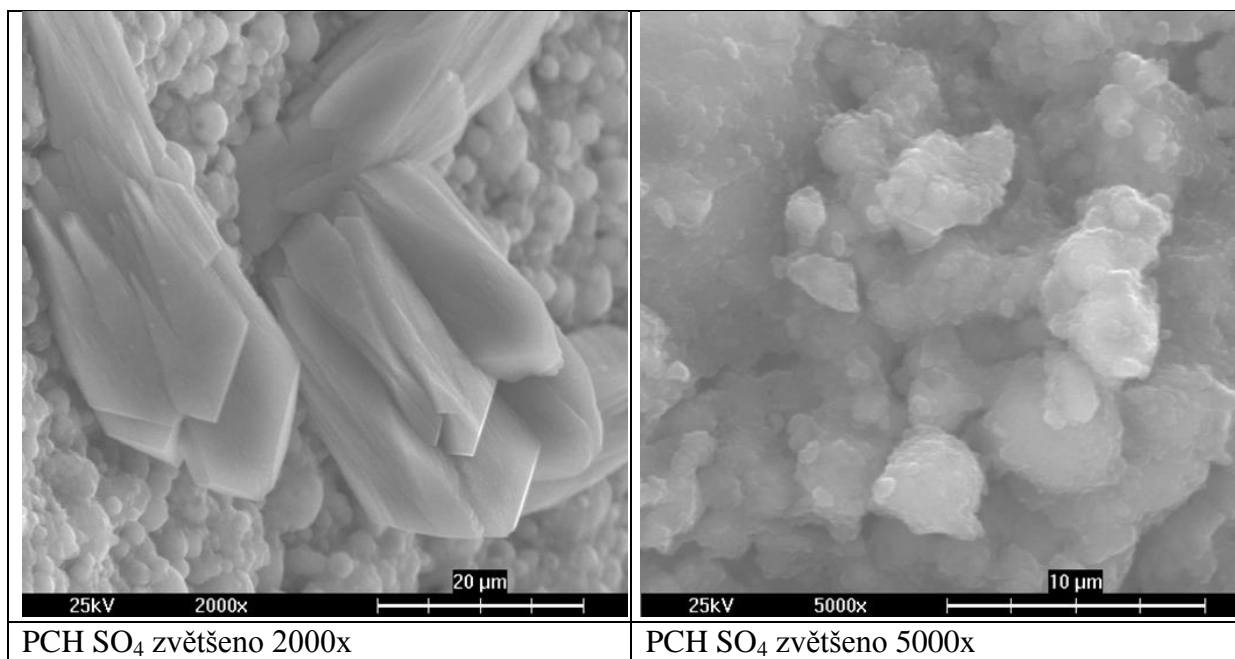


Obr. 79 Snímky z REM mikrostruktury popílkového geopolymery vystaveného působení kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,001 mol/l (pH=3)

Mikrostruktura popílkového geopolymery po vystavení agresivnímu prostředí kyseliny chlorovodíkové je znázorněna na obr. 79. Ve srovnání se vzorkem referenčním je vidět pórovitější strukturu a trhliny ve struktuře způsobené degradací geopolymerních produktů, jednotlivá zrna popílku nejsou tak hojně pokryta a obklopena reakčními produkty geopolymizační reakce, jako je tomu u vzorku referenčního. Úbytek reakčních produktů (hlinitokřemičitého gelu) nasvědčuje tomu, že zřejmě vlivem působení kyseliny dochází k rozpouštění a vyluhování části geopolymerních produktů ze struktury geopolymery, a to má za následek pokles jeho mechanických vlastností.

Na snímcích mikrostruktury popílkových geopolymery vystavených agresivnímu prostředí síranu sodného (obr. 80) je viditelná podobná struktura jako u vzorku referenčního. Struktura se jeví poměrně kompaktní ve srovnání se strukturou vzorku vystaveného působení kyseliny. Nejsou viditelné žádné výraznější změny ve struktuře geopolymery. Na jednom ze snímků je při zvětšení 2000krát pravděpodobně dobře viditelná z pórů vykrystalizovaná drůza krystalů síranu sodného. V případě vzniku nových sloučenin při působení síranu dochází k hromadění těchto sloučenin v pórech a k jejich následnému vykrystalizování. Krystalizací v pórech vzniká tzv. krystalizační tlak, který při překročení pevnosti okolního materiálu vede k jeho porušení. V prvních fázích tohoto procesu může však také přechodně dojít i k nárůstu pevností vlivem zaplnění pórů novými sloučeninami a vytvoření tak hutnější, pevnější struktury, jak bylo zaznamenáno u vzorku CH30H1,0, kdy došlo k nepatrnému nárůstu pevností oproti vzorku referenčnímu. Snímek mikrostruktury popílkového geopolymery na obr. 80. by mohl naznačovat podobný princip degradace III. druhu, včetně přechodného nárůstu pevností, jako je znám u degradace betonu z portlandského cementu působením síranů.





Obr. 80 Snímky z REM mikrostruktury popílkového geopolymery vystaveného působení síranu sodného

Závěrem je možné říci, že v závislosti na druhu agresivního prostředí jsou více či méně ovlivněny mechanické vlastnosti geopolymery. V případě kyseliny je pokles pevností podstatně výraznější než v případě působení agresivního prostředí obsahující sírany. Princip degradace bude zřejmě do určité míry podobný nebo shodný, jako je tomu u degradace betonu s portlandským cementem.

8.2.9 Zhodnocení výsledků experimentu – vliv působení agresivních prostředí na popílkový geopolymer

Experimenty v předcházejících kapitolách 8.2.1 a 8.2.2 ukázaly, že vystavením popílkových geopolymery působení agresivních prostředí dochází k ovlivnění jejich mechanických vlastností. Pokles pevností se výrazněji projevil při působení roztoku kyseliny. Ačkoliv jsou geopolymery obecně poměrně dobře odolné a trvanlivé při vystavení působení agresivních prostředí, tak v případě působení kyselin bylo zjištěno, že jejich degradace je spojena s depolymerizací aluminosilikátových polymerů, uvolněním kyseliny křemičité a výměnou kationtu Na⁺, resp. K⁺ za kationty vodíku a dealuminací geopolymerní struktury vedoucí ke ztrátě pevnosti. V kyselém prostředí dochází ke ztrátě pevnosti také díky tvorbě trhlin v amorfni geopolymerní matici [82]. Podrobný popis principu degradace geopolymery je popsán v kapitole 2.8.1.2. V případě působení roztoku síranu sodného nebyl zaznamenán výraznější pokles pevností zkušebních těles, v některých případech dokonce došlo k mírnému nárůstu pevností geopolymery. Podobné chování bylo zaznamenáno i v práci prof. Škváry, který zkoumal působení chloridu sodného na popílkové geopolymery. Vzorky vystavené působení NaCl vykazovaly kontinuální nárůst pevnosti po celou dobu expozice. RTG analýzou nebyly zaznamenány žádné nově vzniklé krystalické fáze, kromě těch nacházejících se v původním popílku. Nebyly identifikovány typické krystalické fáze přítomné při vystavení působení portlandského cementu jako např. ettringit C₆AS₃H₆ nebo Friedlova sůl C₄ACIH₁₁,

způsobující rozrušování vnitřní struktury díky krystalizačnímu napětí. Podobné chování bylo zaznamenáno i v případě vystavení geopolymérů působení roztokům síranu Na_2SO_4 , který v případě materiálu na bázi cementu způsobuje tvorbu ettringitu a s ní související rozrušování vnitřní struktury [108].

Vzhledem k povaze a struktuře geopolymérů je možné říci, že jsou poměrně dobře odolné vůči působení kyselin i solí ve srovnání s portlandským cementem. Jejich odolnost je lepší zejména z důvodu výrazně menšího množství Ca obsaženého v jejich struktuře, který je nejvíce napadán působením jak kyselin, tak síranů v případě PC.

ETAPA IV

9 ALKALICKÁ AKTIVACE CIHELNÝCH STŘEPŮ

K aktivaci byly použity cihelné střepy, které vznikají jako odpad při výrobě cihlářského zboží. Konkrétně byly použity mleté cihelné střepy (dále jen CM), vznikající z nedodělků jako odpad při výrobě pálené střešní krytiny v závodě TONDACH s.r.o. ve Šlapanicích a cihelný prach (dále jen PH), vznikající při broušení přesných cihel v závodě HELUZ cihlářský průmysl, v. o. s. v Hevlíně. Dále byla pro aktivaci a výrobu geopolymérů použita mletá antuka (dále jen AM) od firmy CIVAS s.r.o., vyráběná z odpadů vznikajících při výrobě cihlářských prvků, při demolicích budov z plných pálených cihel a při rekonstrukcích střech s pálenou střešní krytinou.

Většina cihlářských produktů je vyráběna pálením z cihlářských zemin, které jsou tvořeny převážně hlinitokřemičitany. Právě jejich obsah ve vstupní surovině je základním předpokladem pro použití alkalické aktivace pro výrobu geopolymérů z těchto surovin. Zeminy obsahují jílové minerály, které se řadí mezi vrstevnaté aluminosilikáty, jež mají schopnost s vodou vytvářet tvárné těsto. Kromě jílových minerálů mohou zeminy obsahovat i jiné minerály, např. krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , živce, zeolity, uhličitany, oxidy nebo hydroxidy železa a hliníku, nekrystalické jílové minerály ze skupiny alofanu a organické příměsi [44]. Při výpalu dochází díky působení vysoké teploty ke zvýšené pohyblivosti atomů, difúzi, modifikačním přeměnám, rekrystalizaci, tvorbě taveniny a chemické reakci mezi oxidy SiO_2 , Al_2O_3 případně CaO a tvorbě jejich stabilních sloučenin převážně mullitu. Pálené cihly a střešní tašky se však pálí při poměrně nízkých teplotách, již okolo $850\text{ }^\circ\text{C}$. Nižší teplota výpalu způsobí, že stabilní mullit se ve střepu nevytvoří, jíly se přemění na amorfni bezvodé sloučeniny, které dávají předpoklad možnosti alkalické aktivace. Reakce s aktivátorem umožní rozpouštění těchto metastabilních (nekrystalických, amorfních) fází obsažených ve střepu v silně zásaditém prostředí a následnou tvorbu pevné struktury.

Keramické suroviny vypálené na teplotu 800 až $900\text{ }^\circ\text{C}$ získávají také pucolánovou aktivitu, kdy po výpalu obsahuje cihelný střep dehydroxylované hlinitokřemičitany. Tyto sloučeniny reagují s hydroxidem vápenatým a vodou za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, které tuhnou a tvrdnou a jsou stálé i pod vodou [44]. V případě alkalické aktivace cihlářských surovin sodnými aktivátory budou během geopolymerační reakce vznikat jiné sloučeniny než při reakci pucolánu s hydroxidem vápenatým. Výsledné vlastnosti vzniklých geopolymérů budou záviset na reaktivitě dané cihlářské suroviny s alkalickým aktivátorem,

jejíž reaktivita bude záviset na teplotě výpalu, chemickém a mineralogickém složení primární suroviny a na velikosti částic.

9.1 Alkalická aktivace mletých cihelných střepů TONDACH

Jako surovina pro přípravu geopolymérů byly použity mleté cihelné střepy (CM), vznikající jako odpad při výrobě střešních tašek. Mletí střepů bylo provedeno v kulovém mlýně. Základní charakteristiky CM jsou uvedeny v kap. 6.5.

Pro aktivaci byly použity tři roztoky aktivátoru se silikátovým modulem $M_s = 1,0; 1,3$ a $1,6$. Dávka aktivátoru byla v tomto pokusu zvolena 25 % hm. z hmotnosti CM. K CM bylo přidáno příslušné množství aktivátoru a voda a směs byla důkladně zamíchána v laboratorní míchačce pro vytvoření homogenní směsi vhodné konzistence pro výrobu zkušebních těles. Následovalo uložení směsi do forem. Tuhnutí a tvrdnutí směsi probíhalo v laboratorních podmínkách (teplota $21 \pm 1^\circ\text{C}$; relativní vlhkost $45 \pm 5\%$). Složení směsi pro výrobu zkušebních těles je uvedeno v tab. 41.

Tab. 41 Složení směsí pro výrobu zkušebních těles aktivací mletých střepů TONDACH

Směs	Popílek	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M _s
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]*	[-]
CM 1,0		156,0	19,0	110	0,29	1,0
CM 1,3	700	167,8	7,3	115	0,30	1,3
CM 1,6		175,0	0,0	118	0,31	1,6

*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H_2O ve vodním skle + H_2O přidávaná) / CM

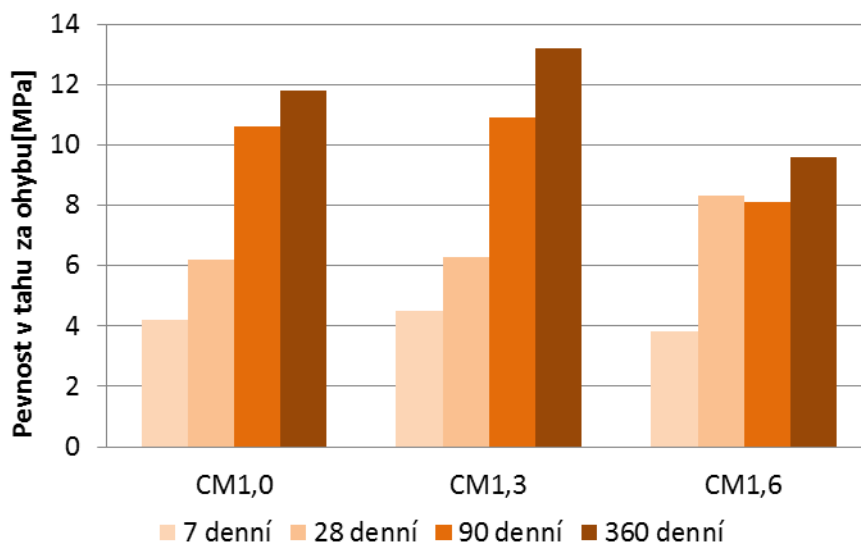
Vodní součinitel rostl s rostoucí hodnotou silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru. Při nižší hodnotě M_s působí přídavek NaOH částečně jako „plastifikátor“. Nicméně, bylo nutné přidávat do všech směsí poměrně velké množství vody pro vytvoření zpracovatelné směsi. Vyšší množství přidávané vody bylo zřejmě způsobeno poměrně vysokou jemností mletých střepů a také vysokou nasákavostí, kterou mají cihlářské výrobky.

Konzistence čerstvých směsí byla orientačně měřena na střešním stolku pro měření konzistence čerstvé malty. U všech třech směsí bylo naměřeno rozlití po patnácti setřeseních měřené ve dvou na sebe kolmých směrech, v rozmezí 184 – 187 mm.

Pevností v tlaku, v tahu za ohybu, objemové hmotnosti a smrštění stárnutím jsou uvedeny v tab. 42. Závislost vývoje pevností zkušebních těles cihelných geopolymérů na hodnotě silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru je znázorněna na obr. 81 a 82.

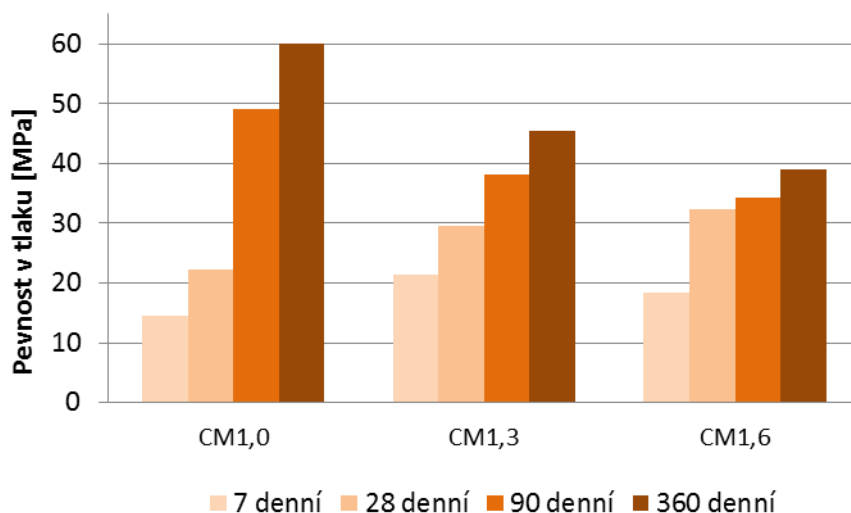
Tab. 42 Vlastnosti zkušebních těles geopolymérů připravených aktivací CM

Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]				Pevnost v tlaku [MPa]				Objemová hmotnost [kg/m ³]	Smrštění stárnutím [%]
	7d	28d	90d	360 d	7d	28d	90d	360 d		
ozn.										
CM 1,0	4,2	6,2	10,6	11,8	14,6	22,3	49,0	60,1	1685	6,7
CM 1,3	4,5	6,3	10,9	13,2	21,3	29,5	38,1	45,5	1672	4,8
CM 1,6	3,8	8,3	8,1	9,6	18,4	32,4	34,2	39	1643	3,9



Obr. 81 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CM na hodnotě M_s aktivátoru a stáří vzorků

Nejvyšší pevnost v tahu za ohybu měly vzorky aktivované roztokem aktivátoru $M_s = 1,3$. Jejich pevnost v tahu byla po 360 dnech uložení v laboratorních podmínkách 13,2 MPa. Pevnost zkušebních těles CM 1,0 byla nepatrně nižší a nejnižší pevnost měly vzorky CM 1,6 aktivované roztokem o $M_s = 1,6$.



Obr. 82 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CM na hodnotě M_s aktivátoru a stáří vzorků

Nejvyšší naměřená pevnost byla u vzorků CM 1,0 aktivované roztokem aktivátoru $M_s = 1,0$. Jejich pevnost byla po 360 dnech uložení v laboratorních podmínkách 60,1 MPa. S rostoucí hodnotou M_s pevnost vzorků klesala. Jak je vidět, pevnost rostla se stářím vzorků,

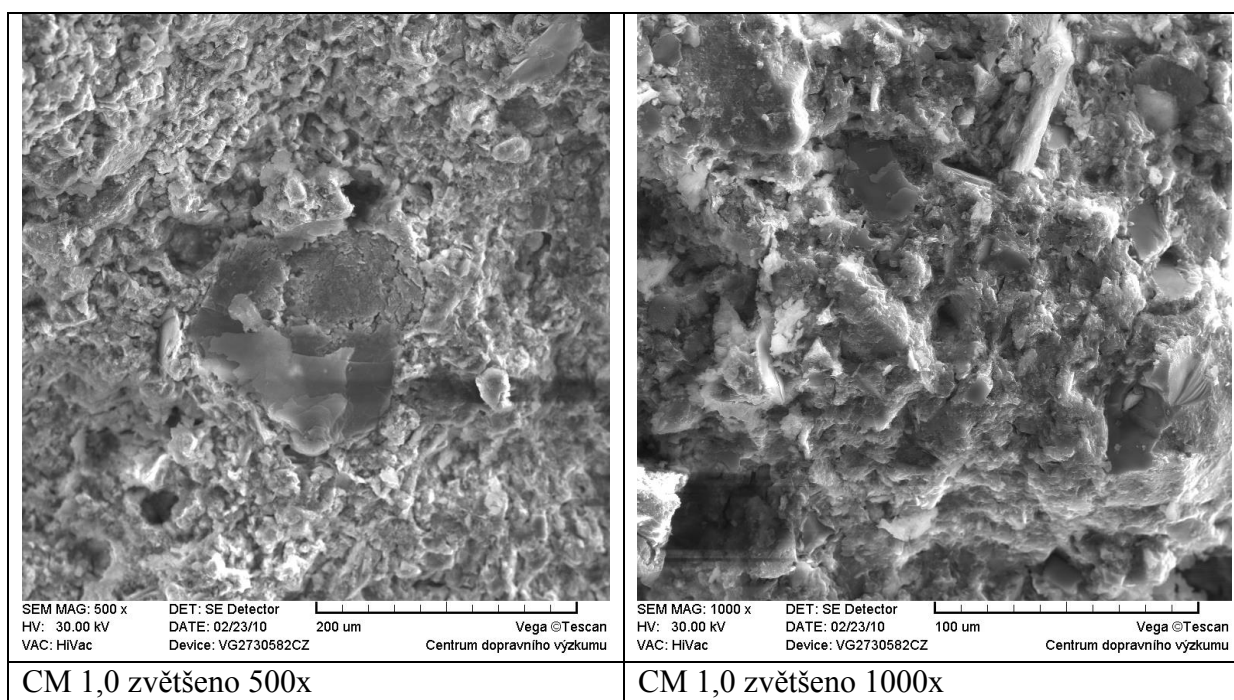
a to dokonce i mezi 90. a 360. dnem uložení, což ukazuje, že geopolymizační reakce a tvorba pevné struktury probíhá v dlouhém časovém intervalu. Podobný trend byl zaznamenán i u popílkových geopolymérů a geopolymérů připravených aktivací metakaolinu.

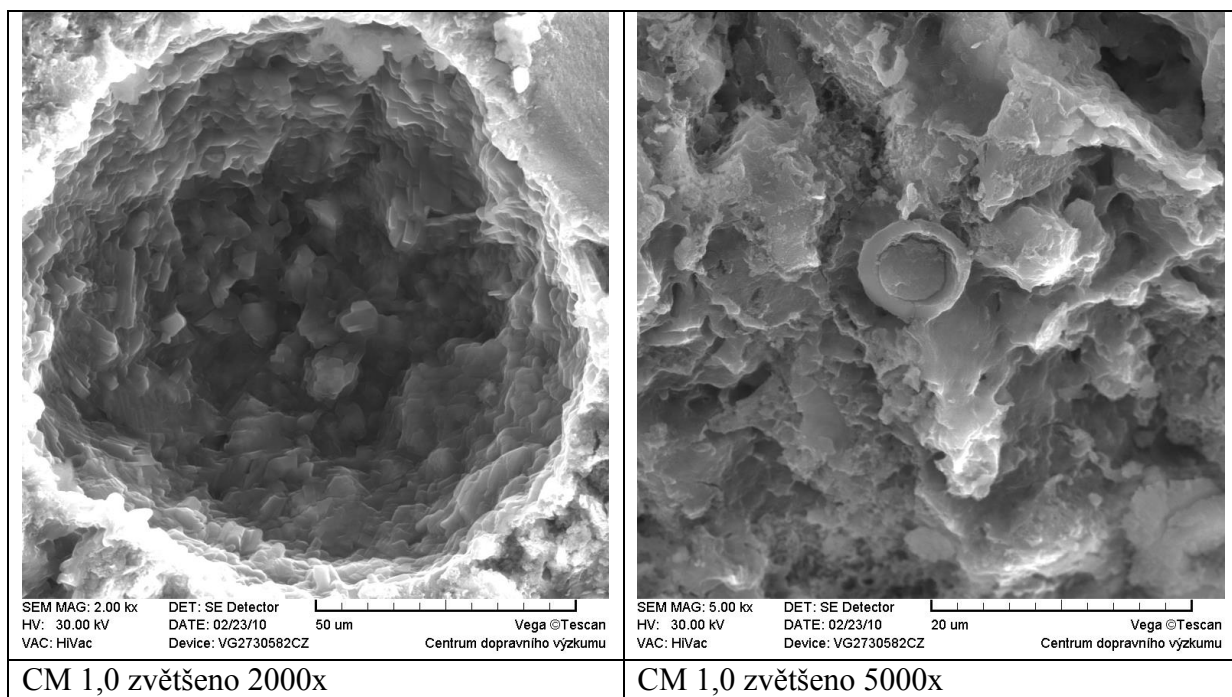
Vývoj pevností cihelných geopolymérů měl podobný průběh jako u aktivace popílku, kdy nejvyšší pevnost byla také dosažena u vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$. Tato hodnota se opět ukázala jako nejlepší pro dosažení poměrně vysokých pevností vzniklých geopolymérů.

Objemová hmotnost a smrštění zkušebních vzorků klesaly s rostoucí hodnotou M_s a korespondovaly s naměřenými pevnostmi.

Na vzorcích CM 1,0, které dosáhly nejlepších mechanických vlastností, byla studována mikrostruktura rastrovacím elektronovým mikroskopem. Snímky z REM jsou znázorněny na obr. 85. Prováděla se také analýza vzorků XRD difrakční analýzou. XRD analýza byla provedena jak na neaktivované surovině, tak na geopolyméru, aby bylo možné stanovit rozdíly v mineralogickém složení těchto materiálů. Difraktogram z XRD analýzy provedené na cihelném geopolyméru CM 1,0 je v příloze č. 11. Srovnání difraktogramu neaktivovaných mletých stěpů a difraktogramu geopolyméru z nich připraveném je uvedeno v příloze č. 12.

Na snímcích z REM (obr. 83) je vidět, že struktura vzorku je poměrně hutná s nízkou pórovitostí. Ve struktuře jsou dále viditelné nezreagované částice pomletých cihelných stěpů, které jsou obklopeny geopolymerním pojivem tvořeným produkty vzniklými při reakci mezi surovinou a aktivátorem během aktivace.





CM 1,0 zvětšeno 2000x

CM 1,0 zvětšeno 5000x

Obr. 83 Snímky z REM aktivovaných mletých střepů TONDACH (CM)

Z XRD analýzy bylo zjištěno, že hlavní rozdíl mezi aktivovaným vzorkem a původní surovinou je, že ve vzorku cihelného geopolymery je přítomno výrazně nižší množství illitu/muskovitu, což ukazuje na reakci těchto složek s alkalickým aktivátorem a tvorbu geopolymerních produktů. Jiná výrazná změna v mineralogickém složení nebyla identifikována. V příloze č. 12, kde jsou srovnány difraktogramy neaktivovaných mletých střepů a geopolymery z nich připravených, je však v rozmezí mezi 28 – 30 ° 2 θ pozorovatelná změna v průběhu křivky difraktogramu a je zde patrný nárůst „pozadí“ difraktogramu, což je možné přisoudit charakteristickému „píku“ odpovídajícímu geopolymerním strukturám. Tento nevýrazný pík, nebo spíše difuzní pás, byl pozorován i v případě geopolymery na bázi metakaolinu v kapitole 7.2. a je uveden i v řadě zahraničních publikací zabývajících se studiem geopolymerních materiálů [6, 31, 33, 72, 87].

9.2 Alkalická aktivace cihelného prachu z broušení cihel HELUZ

Jako další cihlářskou surovinou použitou pro přípravu geopolymery byl cihelný prach (PH) z broušení cihel. Tato surovina nebyla dále upravována, byla přímo použita na výrobu geopolymery. Základní charakteristiky PH jsou uvedeny v kap. 6.6.

Pro aktivaci byly použity tři roztoky aktivátoru se silikátovým modulem $M_s = 1,0; 1,3$ a 1,6. Dávka aktivátoru byla 25 % hm. z hmotnosti PH. Příprava čerstvých směsí, výroba zkušebních těles, uložení i měření vlastností zkušebních těles bylo shodné s experimentem uvedeným v kap. 9.1. Složení směsí pro výrobu zkušebních těles je uvedeno v tab. 43.

Tab. 43 Složení směsí pro výrobu geopolymery z prachu z broušení cihel HELUZ

Směs	Cihelný prach	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M _s
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]*	[-]
PH 1,0		223,0	27,0	169	0,30	1,0
PH 1,3	1000	239,6	10,4	171	0,31	1,3
PH 1,6		250,0	0,0	173	0,32	1,6

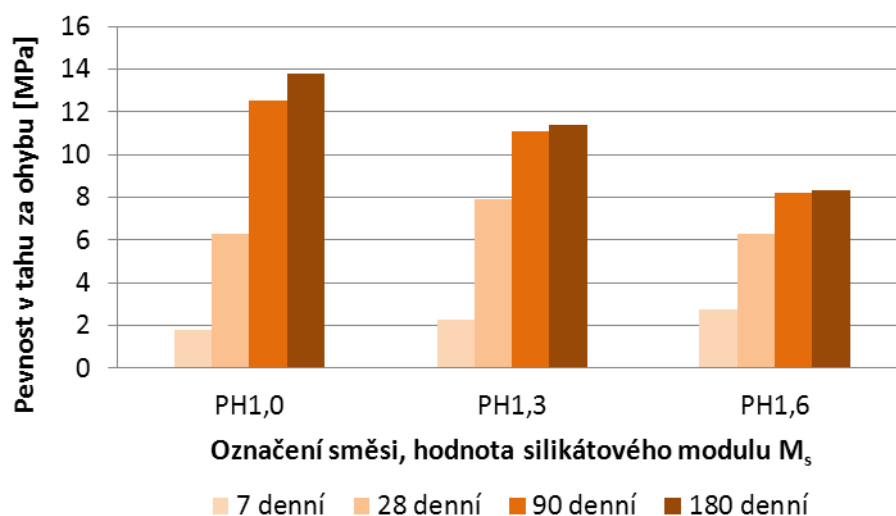
*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H₂O ve vodním skle + H₂O přidávaná) / PH

Vodní součinitel rostl s rostoucí hodnotou silikátového modulu roztoku aktivátoru M_s. Pro nižší hodnotu M_s je k vodnímu sklu přidáván hydroxid sodný. Větší dávka hydroxidu přidávaná do roztoku způsobí, že směs je lépe zpracovatelná, což umožnilo snížení množství přidávané vody pro vytvoření vhodné konzistence čerstvé směsi. Konzistence byla orientačně měřena na střešacím stolku pro měření konzistence čerstvé malty. U všech třech směsí bylo naměřeno rozlití po patnácti setřeseních, měřené ve dvou na sebe kolmých směrech, opět cca 185 mm.

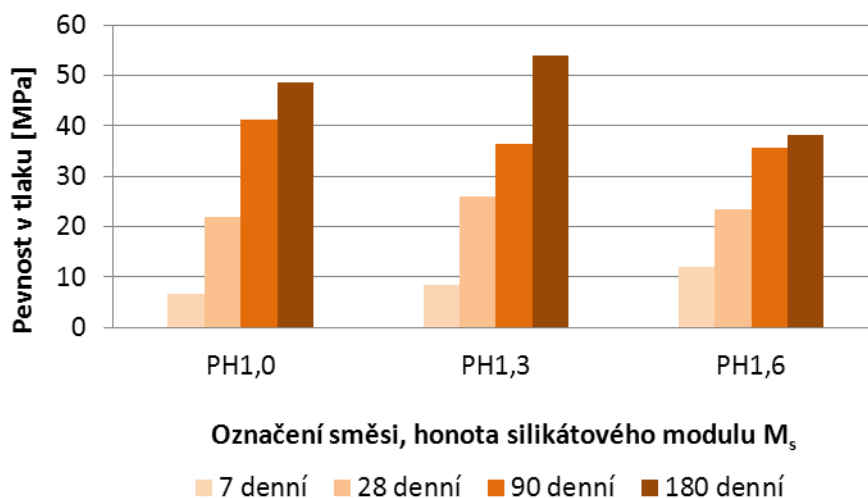
Pevnosti v tlaku, v tahu za ohybu, objemové hmotnosti a smrštění stárnutím jsou uvedeny v tab. 44. Závislost vývoje pevností zkušebních těles na hodnotě silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru a stáří vzorků je znázorněna na obr. 84 a 85.

Tab. 44 Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací PH různými aktivátory

Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]				Pevnost v tlaku [MPa]				Objemová hmotnost [kg/m ³]	Smrštění stárnutím [%]
	7d	28d	90d	360d	7d	28d	90d	360d		
ozn.	7d	28d	90d	360d	7d	28d	90d	360d	[kg/m ³]	[%]
PH 1,0	1,8	6,3	12,5	13,8	6,7	21,8	41,3	48,6	1721	4,4
PH 1,3	2,3	7,9	11,1	11,4	8,4	26,0	36,5	53,9	1689	4,4
PH 1,6	2,8	6,3	8,2	8,3	11,9	24,5	35,6	38,1	1632	3,6

Obr. 84 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z PH na hodnotě M_s aktivátoru a stáří vzorků

Nejvyšší pevnost v tahu za ohybu měly vzorky aktivované roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$. Pevnost v tahu za ohybu byla po 180 dnech uložení v laboratorních podmínkách 13,8 MPa. S rostoucí hodnotou M_s pevnost zkušebních těles klesala.



Obr. 85 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z PH na hodnotě M_s aktivátoru a stáří vzorků

Nejvyšší naměřená pevnost byla u vzorků PH 1,3 aktivovaných roztokem aktivátoru $M_s = 1,3$, po 180 dnech uložení v laboratorních podmínkách byla 53,9 MPa. Vzorky PH 1,0 měly pevnost nepatrně nižší a výrazněji nižší hodnota pevnosti v tlaku byla naměřena u vzorků PH 1,6. Jak je vidět z obr. 84 a 85, pevnost rostla se stářím vzorků, a to dokonce i mezi 28. a 180. dnem uložení, což ukazuje, že geopolymizační reakce probíhá v dlouhém časovém intervalu. Pevnosti měly podobný průběh jako u aktivace popílku a mletých cihelných střepek, ale u prachu z broušení cihel se ukázalo, že nejlepší výsledky mechanických vlastností dosáhly vzorky PH 1,3, tedy ty, které byly aktivované roztokem aktivátoru $M_s = 1,3$ na rozdíl od popílku a CM, kdy bylo dosaženo nejvyšších hodnot pevností při hodnotě $M_s = 1,0$. Je tedy možné říci, že každá surovina vyžaduje jiné vlastnosti aktivátoru pro dosažení nejvyšších pevností vzniklých geopolymérů.

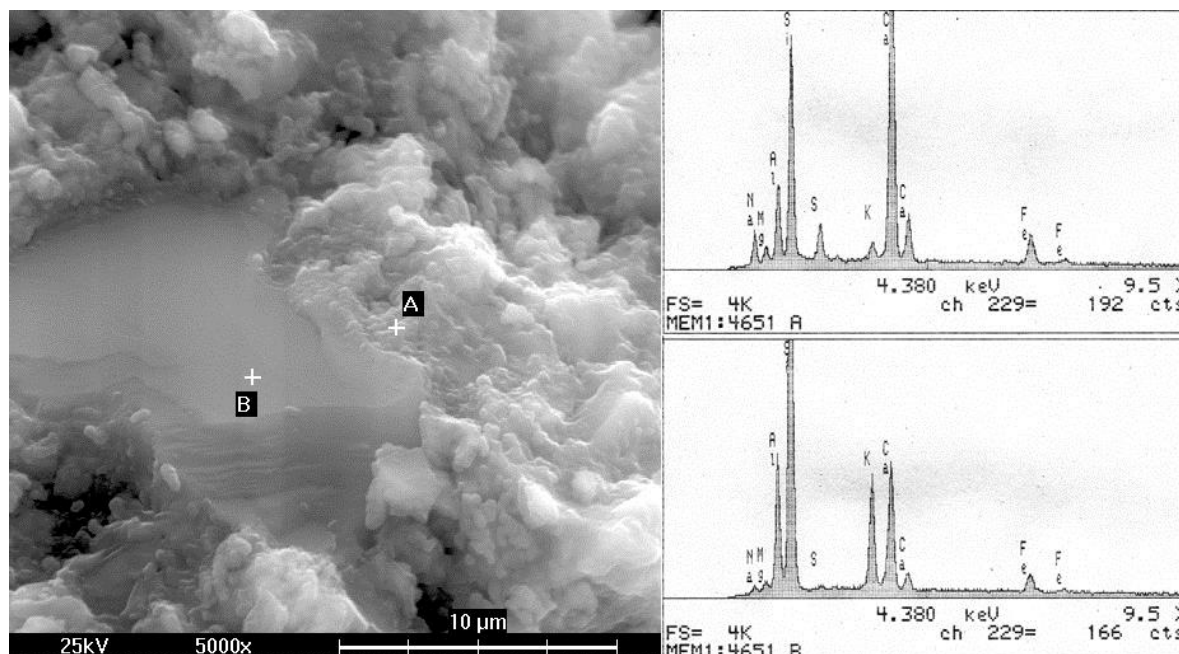
Objemová hmotnost zkušebních vzorků klesala s rostoucí hodnotou M_s . Smrštění při stárnutí bylo největší pro vzorky PH 1,0 a PH 1,3, které vykazovaly stejné smrštění, a to 4,4 % po 180 dnech uložení. Vzorky PH 1,6 měly smrštění nižší, a to 3,6 %.

Na vzorcích PH 1,3, které dosáhly nejlepších mechanických vlastností, byla provedena analýza vzorků pomocí XRD analýzy. XRD analýza byla provedena jak na neaktivované surovině, tak i na geopolyméru připraveném alkalickou aktivací cihelného prachu, aby bylo možné stanovit rozdíly v mineralogickém složení těchto materiálů. Difraktogramy získané z XRD analýzy jsou uvedeny v příloze č. 13 a srovnání difraktogramů je uvedeno v příloze č. 14.

Z XRD analýzy bylo zjištěno, že hlavní rozdíl mezi aktivovaným vzorkem a původní surovinou je, že v aktivovaném vzorku je přítomno výrazně nižší množství illitu/muskovitu, což bylo pozorováno i v případě geopolyméru na bázi metakaolinu a mletých střepek TONDACH. Jiná další výrazná změna v mineralogickém složení nebyla identifikována.

V případě aktivace prachu z broušení cihel nebyla pozorována téměř žádná změna mezi 28 – 30 ° (2θ) na rozdíl od geopolymérů z metakaolinu a mletých střeptů TONDACH.

Geopolymer byl podroben také studiu mikrostruktury rastrovacím elektronovým mikroskopem. Snímky mikrostruktury geopolyméru PH 1,0 a 1,6 jsou na obr. 86.



Obr. 86 Snímky z REM cihelného geopolyméru připraveného aktivací prachu z broušení cihel HELUZ.

Na obrázku mikrostruktury cihelného geopolyméru jsou viditelná nezreagovaná zrna původního cihelného prachu, která jsou obklopena a spojena geopolymerními produkty tvořícími pojivo. Geopolymer má poměrně hutnou strukturu.

Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že lze z prachu vznikajícího při broušení cihel HELUZ připravit aktivaci s alkalickým aktivátorem geopolymer červené barvy, vykazující poměrně dobré mechanické vlastnosti.

9.3 Alkalická aktivace mleté antuky CS1

Třetí cihlářskou surovinou pro aktivaci byla použita antuka (dále jen AM), a to nejjemnější frakce označená jako CS1. Ačkoliv se jedná o prachovou antuku, byla před aktivací upravována mletím z důvodu poměrně velkého množství hrubších částic. Mletí bylo provedeno v laboratorním kulovém mlýně. Charakteristické vlastnosti AM jsou uvedeny v kap. 6.7.

Aktivace a postup experimentu byl shodný jako v kap. 9.1. Složení směsi pro výrobu zkušebních těles je uvedeno v tab. 45.

Tab. 45 Složení směsí pro výrobu geopolymérů z mleté antuky CIVAS

Směs	Mletá antuka	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M _s
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]*	[-]
AM 1,0		223,0	27,0	192	0,32	1,0
AM 1,3	1000	239,6	10,4	195	0,33	1,3
AM 1,6		250,0	0,0	198	0,34	1,6

*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H₂O ve vodním skle + H₂O přidávaná) / AM

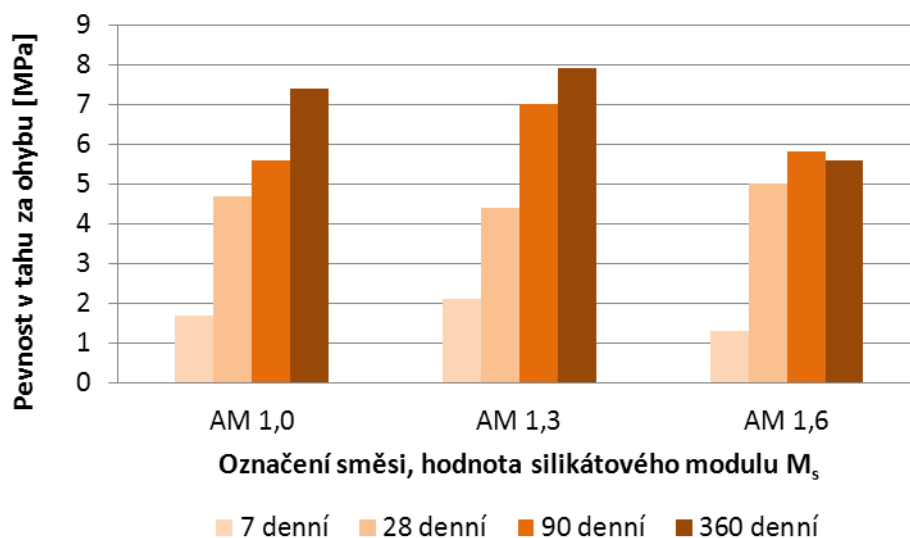
Vodní součinitel rostl s rostoucí hodnotou M_s roztoku aktivátoru, chování čerstvých směsí bylo podobné, jaké bylo zaznamenáno při aktivaci mletých cihelných střepeň TONDACH a cihelného prachu z broušení cihel HELUZ. Konzistence byla měřena na střešacím stolku, tak jako u předchozích pokusů. V případě AM bylo zalití čerstvých směsí po patnácti setřeseních od 172 – 175 mm. I přes větší přídavek vody a vyšší vodní součinitel bylo rozlití směsí menší než v případě CM a PH. To bylo způsobeno vysokou jemností mleté antuky a její nasákavostí.

Pevnosti v tlaku, v tahu za ohybu, objemové hmotnosti a smrštění stárnutím jsou uvedeny v tab. 46. Závislost vývoje pevností zkušebních těles na hodnotě silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru a stáří vzorků je znázorněna na obr. 87 a 88.

Nejvyšší pevnost v tahu za ohybu měly vzorky aktivované roztokem aktivátoru o M_s = 1,3. Jejich pevnost v tahu byla po 360 dnech uložení v laboratorních podmínkách 7,9 MPa. Téměř srovnatelnou pevnost měly i vzorky AM 1,0 aktivované roztokem aktivátoru M_s = 1,0. Výrazně nižší pevnost měly vzorky AM 1,6.

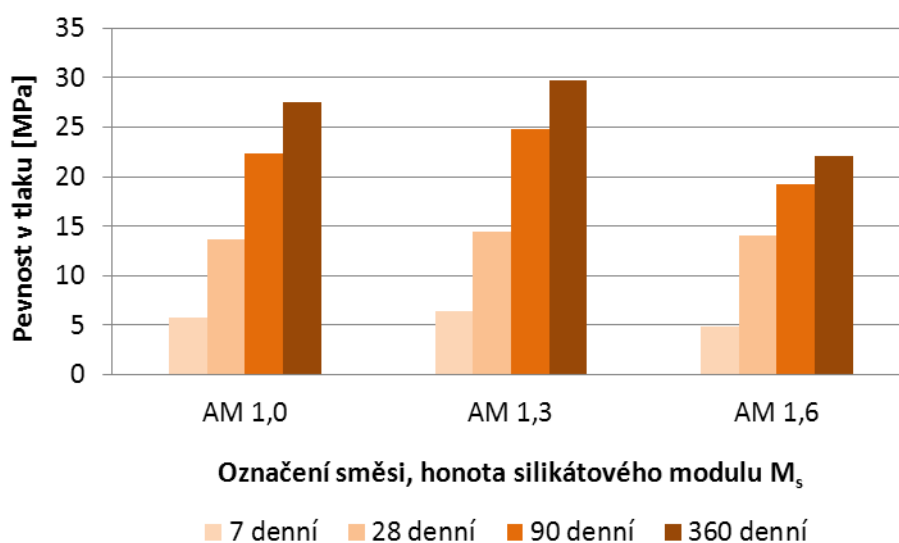
Tab. 46 Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací AM různými aktivátory

Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]				Pevnost v tlaku [MPa]				Objemová hmotnost [kg/m ³]	Smrštění stárnutím [%]
	7d	28d	90d	360d	7d	28d	90d	360d		
AM 1,0	1,7	4,7	5,6	7,4	5,8	13,7	22,4	27,5	1667	3,2
AM 1,3	2,1	4,4	7,0	7,9	6,4	14,4	24,8	29,8	1640	3,0
AM 1,6	1,3	5,0	5,8	5,6	4,9	14,0	19,3	22,1	1579	2,1



Obr. 87 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z AM na hodnotě M_s aktivátoru a stáří vzorků

Pevnost v tlaku zkušebních těles korespondovala s pevností v tahu za ohybu. Nejvyšší naměřená pevnost byla u vzorků AM 1,3 aktivovaných roztokem aktivátoru $M_s = 1,3$. Jejich pevnost byla po 360 dnech uložení v laboratorních podmínkách 29,8 MPa. Vzorky AM 1,0 měly pevnost nepatrně nižší a výrazněji nižší hodnota pevnosti v tlaku byla naměřena u vzorků AM 1,6. Stejné chování bylo zaznamenáno i při aktivaci prachu z broušení cihel HELUZ. Pevnosti vzniklých geopolymérů připravených aktivací mleté antuky byly ve srovnání s geopolymery připravenými aktivací CM a prachu PH výrazně nižší. Důvodem výrazně nižších dosažených pevností vzniklých geopolymérů je zřejmě menší reaktivita antuky s alkalickým aktivátorem. Další možnou příčinou nižších pevností zkušebních těles mohl být vyšší vodní součinitel související s vyšší dávkou přidávané vody nutné pro dosažení vhodné konzistence čerstvé směsi potřebné pro přípravu zkušebních těles.



Obr. 88 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z AM na hodnotě M_s aktivátoru a stáří vzorků

Výsledky ukázaly, že geopolymery připravené aktivací AM dosahovaly ve srovnání s geopolymery připravenými aktivací CM a PH nižších pevností v tlaku, přibližně 30 MPa. Nižší dosažená pevnost zkušebních těles z AM může být do určité míry způsobena tím, že antuka se vyrábí zejména ze starých pálených cihel a střešních krytin, které se vyráběly před 100 a více lety, kdy výpal těchto cihlářských prvků probíhal za vyšších teplot a podmínek, než při jakých se pálí cihlářské prvky v dnešní době, jako je tomu právě u CM a PH. Vzhledem k vyšší teplotě výpalu starých pálených cihel a střešních tašek jsou v antuce přítomny ve větší míře stabilní krystalické sloučeniny vzniklé při výpalu, které s alkalickým aktivátorem nereagují, nebo je reakce do značné míry omezena.

ETAPA V

10 GEOPOLYMERY SE SMĚSNÝMI POJIVY

10.1 Příprava geopolymery ze směsi popílku Chvaletice a metakaolinu Mefisto K05

Ve snaze zlepšit mechanické vlastnosti popílkového geopolymery bylo přistoupeno k jeho modifikaci přidavkem metakaolinu. Experiment spočíval v přípravě zkušebních těles z popílku CH s přidavkem metakaolinu K05 (dále označení M). Metakaolin tvořil náhradu 10, 20 a 30 % hm. z hmotnosti popílku CH. Směs CH a M byla aktivována roztokem aktivátoru o silikátovém modulu $M_s = 1,0$, protože tato hodnota M_s dávala nejvyšší pevnosti geopolymery připravených aktivací popílku CH. Složení směsi pro výrobu zkušebních těles je uvedeno v tab. 47. Na zkušebních tělesech byly stanoveny mechanické vlastnosti po 7 a 28 dnech uložení v laboratorních podmínkách (teplota $21 \pm 1^\circ\text{C}$; relativní vlhkost $45 \pm 5\%$). Označení směsi v tabulkách a v grafech bylo zkratkou CHM. Referenční směs tvořená pouze popílkem CH byla označena jako CH ref.

S rostoucím množstvím přidávaného metakaolinu bylo nutné do směsi přidávat větší množství vody díky jeho vysoké jemnosti a jeho reologickým vlastnostem, aby bylo dosaženo vhodné konzistence čerstvé směsi pro vytvoření zkušebních těles. Z tohoto důvodu se vodní součinitel pohyboval v rozmezí $w = 0,24 - 0,33$. Množství aktivátoru bylo pro všechny směsi stejné, a to 30 % hm.

Tab. 47 Složení směsi pro výrobu zkušebních těles ze směsi popílku CH a metakaolinu

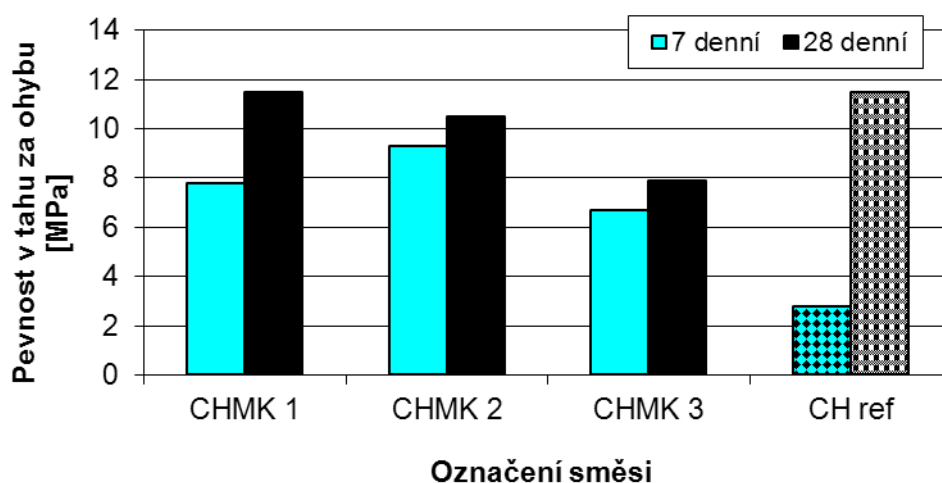
Směs	Popílek	Metakaolin	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M _s
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-] *	[-]
CHM 1	630	70 (10%)			80	0,26	
CHM 2	560	140 (20%)	178	11	100	0,29	1,0
CHM 3	490	210 (30%)			128	0,33	
CH ref.	700	0 (0%)			67	0,24	

*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H₂O ve vodním skle + H₂O přidávaná) / CH+M

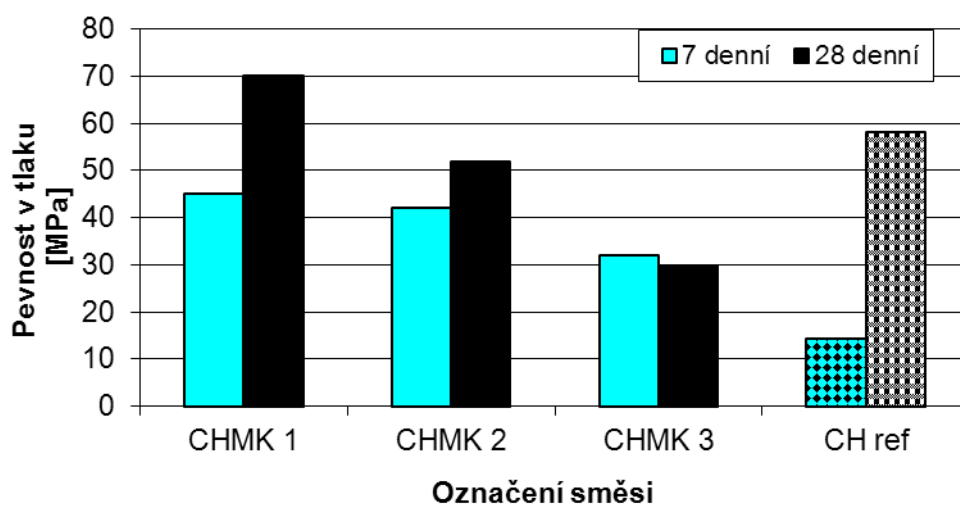
Hodnoty pevností v tlaku, v tahu za ohybu a objemové hmotnosti jsou uvedeny v tab. 48. Závislost vývoje pevností zkušebních těles na množství metakaolinu ve směsi je znázorněna na obr. 89 a 90.

Tab. 48 Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací směsi popílku CH a metakaolinu

Směs ozn.	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Objemová hmotnost [kg/m ³]
	7denní	28denní	7denní	28denní	
CHM 1	7,8	11,5	45,1	70,1	1752
CHM 2	9,3	10,5	42,2	51,8	1751
CHM 3	6,7	7,9	32,1	29,7	1707
CH ref.	2,8	11,5	14,1	58,1	1688



Obr. 89 Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles připravených aktivací popílku CH a metakaolinu



Obr. 90 Pevnost v tlaku zkušebních těles připravených aktivací popílku CH a metakaolinu

Výsledky pevnosti v tahu za ohybu a tlaku stanovené na vzorcích připravených ze směsi popílku a metakaolinu ukazují, že náhrada 10 % hm. popílku metakaolinem pozitivně ovlivnila výsledné pevnosti zkušebních těles ve srovnání s referenčním vzorkem obsahujícím pouze popílek CH. Pevnost v tlaku zkušebních vzorků s přídavkem 10 % hmot. M vzrostla zhruba o 10 MPa a dosahovala hodnoty 70 MPa, pevnost v tahu za ohybu zkušebních byla 11,5 MPa. Přídavek větší jak 10 % hmot. metakaolinu měl za následek snížení pevností zkušebních vzorků. Snížení pevností může být pravděpodobně způsobeno nedostatkem aktivátoru potřebného na aktivaci metakaolinu, který vyžaduje jednak vyšší dávku aktivátoru, ale také jinou hodnotu silikátového modulu M_s vhodnější pro jeho aktivaci. Další možná příčina snížení pevností při větším přídavku metakaolinu je jeho jemnost a jeho reologické chování v čerstvé směsi. Do směsi bylo třeba přidat větší množství vody než do směsi tvořené pouze popílkem nebo směsí, kde bylo pouze 10 % hm. metakaolinu. Voda, které se v případě směsi CHM3 muselo oproti směsi referenční přidávat téměř o polovinu více, byla příčinou vytvoření pórovitější struktury, a to mělo za následek pokles pevností zkušební těles, podobně jako je tomu v případě portlandského cementu.

Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že jako nejlepší ze zkoušených přídavků metakaolinu se jeví dávka 10 % hm. Při tomto obsahu metakaolinu ve směsi došlo k navýšení pevností vzniklých geopolymerů. Zároveň metakaolin výrazně ovlivnil počáteční 7denní pevnosti, jak lze vidět na obr. 89 a 90, kdy ve srovnání s referenčním popílkovým vzorkem došlo v případě geopolymeru CHM1 téměř k trojnásobnému nárůstu pevnosti, a to jak pevnosti v tlaku, tak i v tahu za ohybu. Využití přídavku metakaolinu k popílku při jeho aktivaci, a to i v dávce do 10 % hm., výrazně urychluje průběh geopolymerizační reakce, čehož by bylo možné využít zejména k odstranění výrazně pomalejšího nárůstu pevností v případě aktivace samotného popílku. Rychlejšího nárůstu pevností by bylo možné využít např. u případné výroby prefabrikovaných prvků z popílkových geopolymerů, kde je kladen důraz na rychlou obrátkovost forem a je tedy nutné odformování v co možná nejkratším čase.

10.2 Příprava geopolymery aktivací směsi popílku Chvaletice a mletých cihelných střepů TONDACH

V tomto pokusu byly navrženy dvě základní směsi, které byly považovány za referenční. První byla tvořená pouze popílkem Chvaletice a druhá byla tvořená pouze mletým cihelným střepem. Obě směsi byly aktivovány roztokem aktivátoru o silikátovém modulu $M_s=1,0$ v dávce 25 % hm. Dále byly připraveny tři další směsi, které byly tvořeny kombinací popílku a mleté cihly, kdy poměr CH/CM se měnil s krokem po 25 % hm. Složení směsí je uvedeno v tab. 49.

Tab. 49 Složení směsi pro výrobu geopolymery ze směsi popílku CH a CM mletých cihelných střepů TONDACH.

Směs	Popílek	Mleté střepy TONDACH	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Přidaná voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M _s	Rozlití na střešacím stolku
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-] *	[-]	[mm]
CH	700	0			78	0,24		190
CHCM 1	525	175			82	0,25		193
CHCM 2	350	350	156	19	84	0,25	1,0	186
CHCM 3	175	525			94	0,26		176
CM	0	700			110	0,29		140

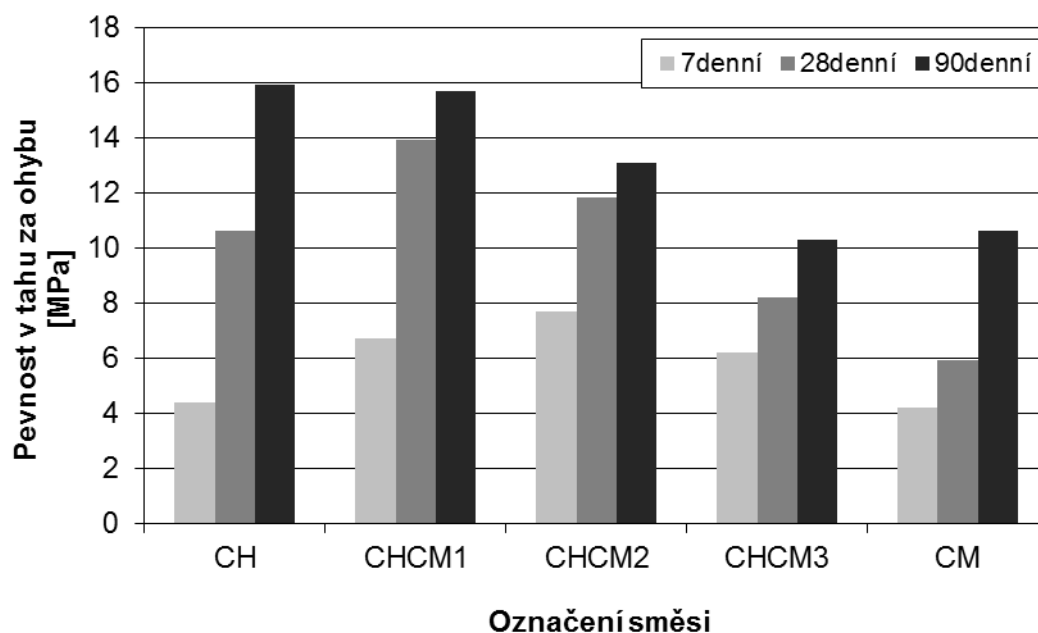
*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H₂O ve vodním skle + H₂O přidávaná) / CH+CM

Výroba zkušebních těles byla shodná s předchozími experimenty. Tuhnutí a tvrdnutí směsí probíhalo v laboratorních podmínkách (teplota 21±1°C; relativní vlhkost 45±5%). Konzistence se orientačně měřila na střešacím stolku. Rozlití klesalo s rostoucí dávkou mletých střepů, které zhoršovaly konzistenci vzhledem k jejich nasákavosti.

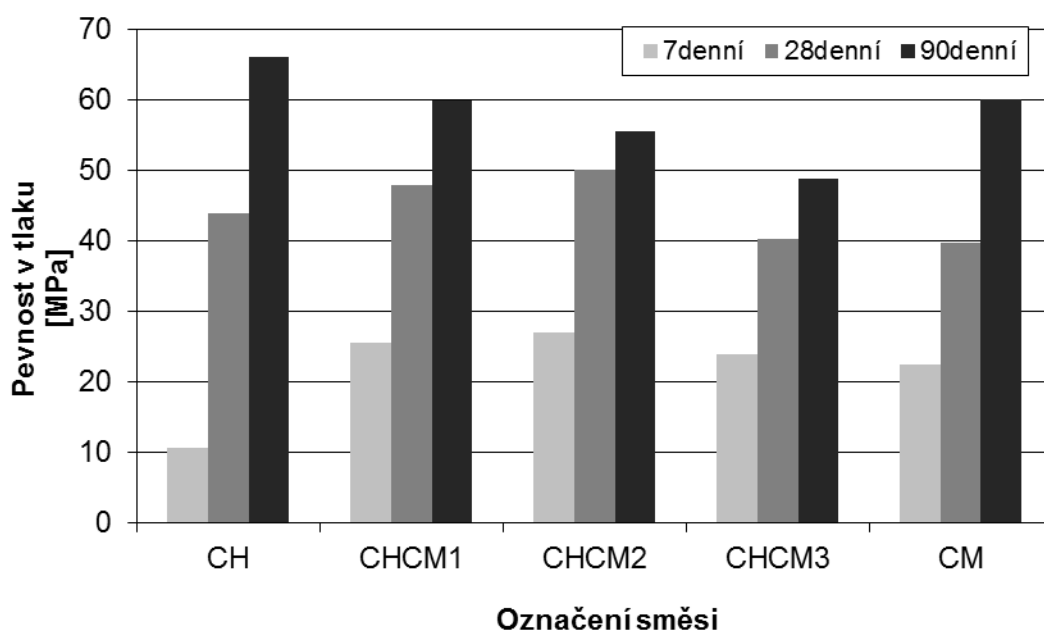
Zkušební tělesa byla po 7, 28 a 90 dnech uložení podrobena stanovení pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu. Dále byla stanovena objemová hmotnost a smrštění geopolymery po 90 dnech uložení. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tab. 50 a znázorněny na obr. 91 a 92.

Tab. 50 Vlastnosti geopolymery připravených aktivací směsi CH a CM

Směs ozn.	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]			Pevnost v tlaku [MPa]			Objemová hmotnost [kg/m ³]	Smrštění stárnutím [%]
	7d	28d	90d	7d	28d	90d		
CH	4,4	10,6	15,9	10,6	44,0	66,0	1657	1,9
CHCM1	6,7	13,9	15,7	25,5	47,9	59,9	1684	2,6
CHCM2	7,7	11,8	13,1	27,1	50,1	55,5	1705	3,8
CHCM3	6,2	8,2	10,3	23,9	40,3	48,8	1708	4,0
CM	4,2	5,6	10,6	22,4	39,8	60,1	1685	5,7



Obr. 91 Pevnost v tahu za ohybu geopolymérů připravených ze směsi CH a CM

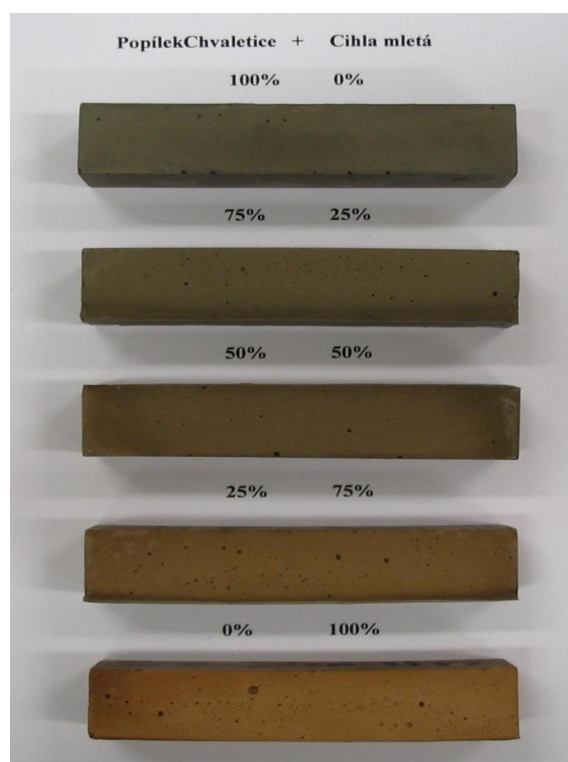


Obr. 92 Pevnost v tlaku geopolymérů připravených ze směsi CH a CM

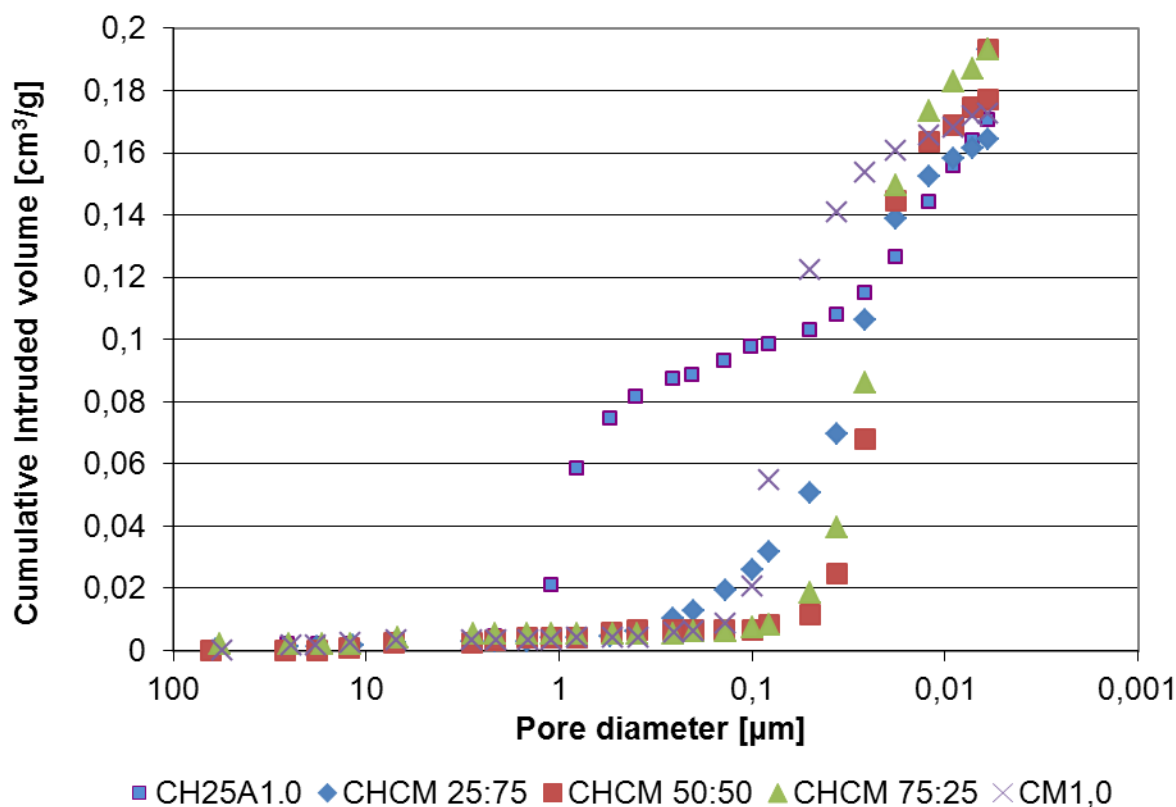
Z naměřených hodnot na obrázcích 91 a 92 je zřejmé, že nejlepších mechanických vlastností dosáhly vzorky připravené aktivací samotného popílku. Při kombinaci těchto dvou surovin, kdy poměr popílku k mletým střeptům se měnil v rozmezí 75 % hmot. PCH/25 % hmot. CM; 50 % hmot. PCH/50 % hmot. CM a 25 % hmot. PCH/75% hmot. CM, docházelo k mírnému zhoršování pevností zkušebních těles s rostoucím množstvím mletých cihelných střeptů.

Xu a van Deventer v roce 2002b aktivovali směsi kaolinitu, albitu a popílku roztokem alkalického křemičitanu. Zjistili, že pevnější geopolymerní produkty vznikají v případě aktivace jedné suroviny než u kombinovaných směsí dvou ze tří surovin. Tento jev byl připsán rozdílnému vlivu těchto surovin na výsledný produkt: rychle solidifikující rozpustné komponenty obsažené v popílku přispívaly k počáteční pevnosti [39], albit se v aktivacním roztoku rozpouští relativně málo, ale díky jeho vysoké pevnosti plnil roli jako plnivo v těchto produktech, a kaolinit reagoval pomalu, ale dosahoval vysoké konečné pevnosti [40]. Podobný efekt byl pozorován po přidání zirkonu do geopolymerního systému [42].

Z naměřených hodnot je patrné, že počáteční (7denní) pevnosti vzorků připravených pouze aktivací CM či vzorků kombinovaných s popílkem vykazovaly výrazně vyšší pevnost v tlaku ve srovnání se referenčními vzorky vyrobenými pouze z popílku. S postupem času se tento rozdíl v pevnostech smazává. Z poznatků získaných z tohoto experimentu lze říci, že je možné kombinovat tyto dvě suroviny a připravit z nich geopolymery vykazující dobré mechanické vlastnosti. Další výhodou kombinace těchto surovin je možnost ovlivnit barevnost vzniklého geopolymery v závislosti na dávkách mletých cihelných střeptů. Barevnost vzniklých popílko-cihelných geopolymery je možné vidět na obr. 93.



Obr. 93 Foto vzorků popílko-cihelných geopolymery připravených aktivací PCH a CM.

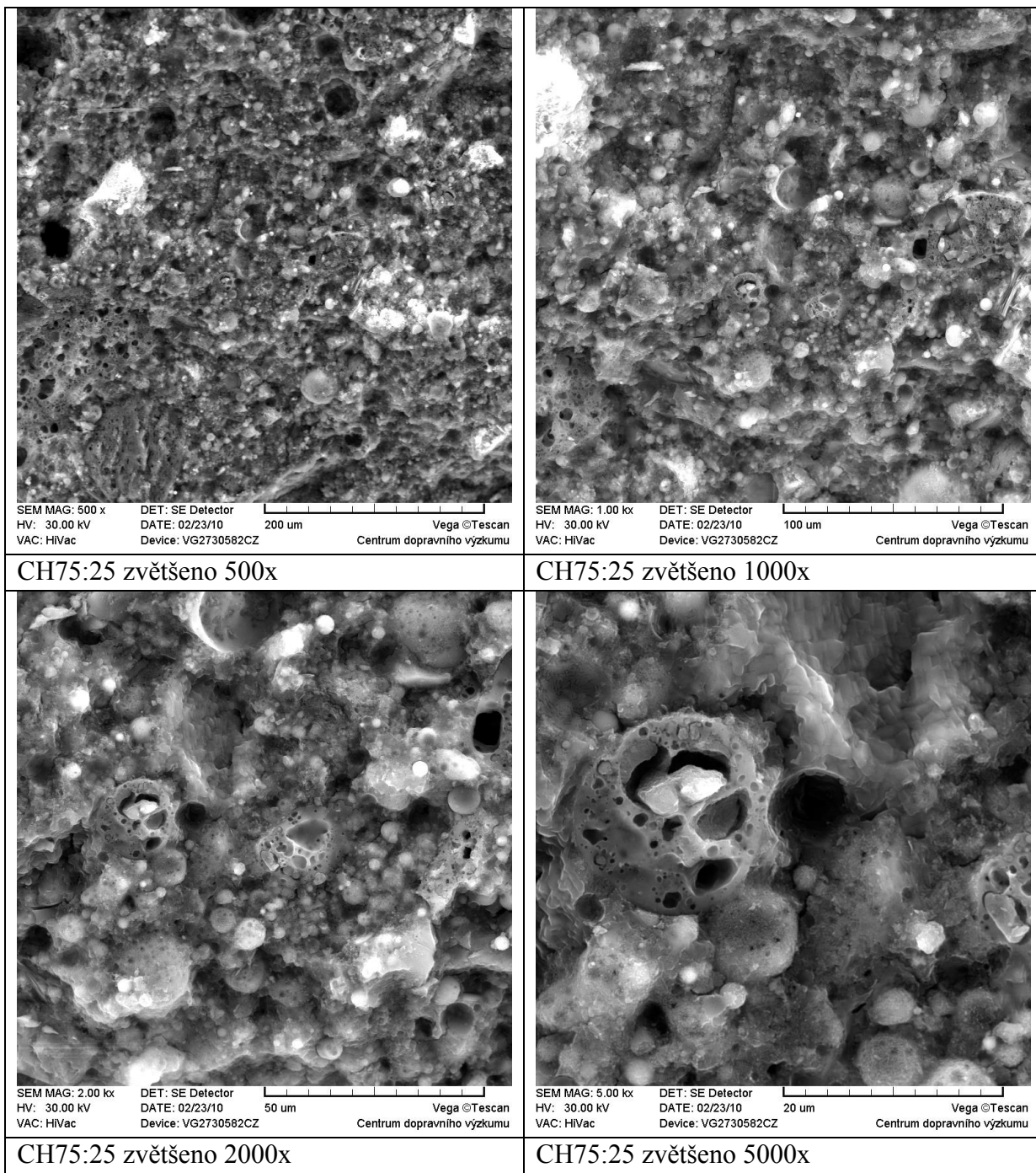


Obr. 94 Výsledky rtuťové porozimetrie geopolymérů připravených aktivací směsi CH a CM

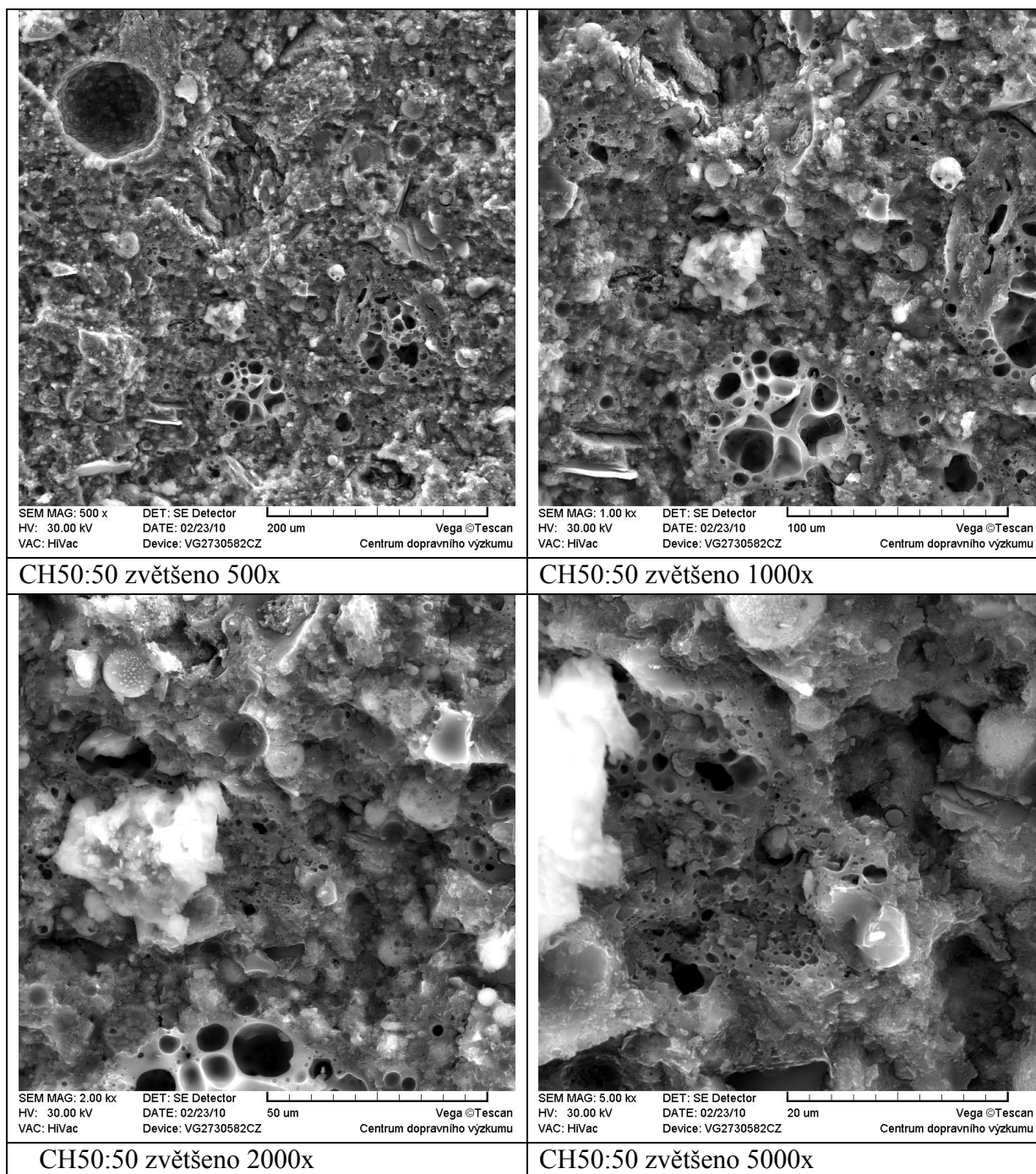
U výsledků rtuťové porozimetrie (obr. 94) prováděné na referenčních geopolymerech i geopolymerech připravených aktivací směsi popílku Chvaletice a mletých cihelných střeptů TONDACH je patrné, že popílkový geopolymer má největší objem pórů v rozmezí 1 – 0,8 μm a 0,05 – 0,01 μm, zatímco geopolymer připravený aktivací mletých střeptů má největší objem pórů v intervalu 0,1 – 0,02 μm. V případě kombinace obou surovin došlo ke změně distribuce pórů ve výsledném popílko-cihelném geopolymere. Póry byly distribuovány v intervalu přibližně 0,09 – 0,01 μm a vzorky vykazovaly nepatrně větší celkový objem pórů ve srovnání s referenčními popílkovými a cihelnými geopolymery.

Popílko-cihelné geopolymery byly podrobeny studiu mikrostruktury pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Snímky mikrostruktury jednotlivých geopolymérů jsou znázorněny na obrázcích 95 až 97.

Na obr. 95 jsou snímky geopolyméru připraveného aktivací směsi tvořené 75 % popílku a 25 % mletých střeptů (ozn. CHCM1). Struktura vzorků ze směsi CHCM1 je poměrně kompaktní a málo pórovitá. Vzhledem k většímu množství popílku obsaženému v této směsi jsou ve struktuře patrna nezreagovaná kulovitá zrna popílku, která jsou vzájemně spojena se zrnky mletých cihelných střeptů pojivem vzniklým během procesu alkalické aktivace.

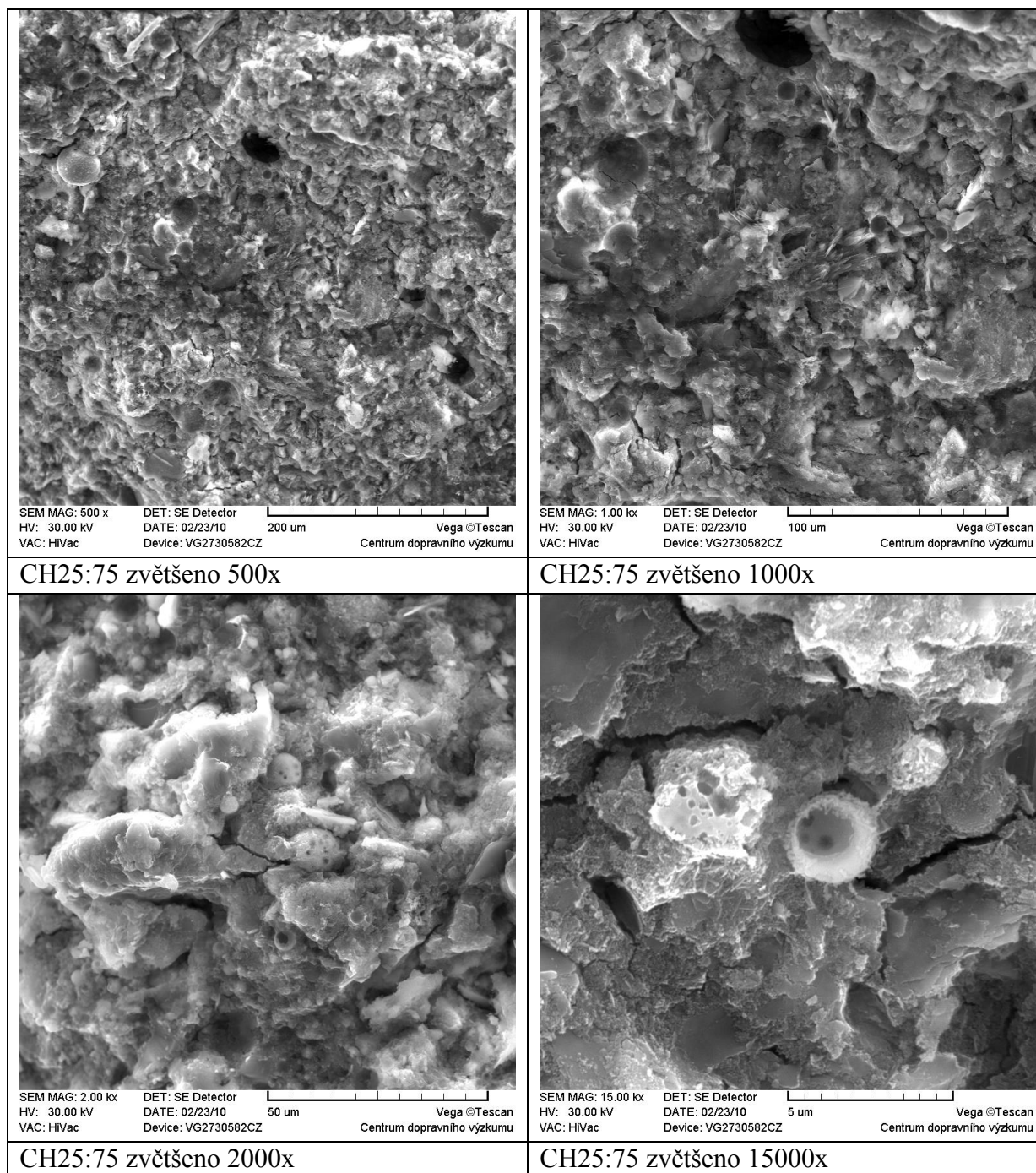


Obr. 95 Snímky z REM vzorků připravených aktivací směsi tvořené 75 % hmot. PCH a 25 % hmot. CM.



Obr. 96 Snímky z REM vzorků připravených aktivací směsi tvořené z 50 % hmot. CH a 50 % hmot. CM.

Na obr. 96 je mikrostruktura vzorků CHCM2, kdy poměr popílku a mletých střepek byl 50:50, je vidět poměrně hutná struktura vzniklých geopolymérů. Ve struktuře jsou nezreagovaná kulovitá zrna popílku i nezreagovaná ostrohranná zrna mletých cihelných střepek spojená geopolymerním pojivem vzniklým během aktivace. Ve struktuře je ve srovnání se vzorkem CHCM1 větší množství pórů.



Obr. 97 Snímky z REM vzorků připravených aktivací ze směsi tvořené 25 % hmot. CH a 75 % hmot. CM.

Geopolymery ze směsi 25 % PCH a 75 % CM mají ve struktuře nezreagovaná ostrohranná zrna mletých cihelných stěpů a místy se ve struktuře objevují kulovitá zrna popílku. Celkově je struktura poměrně kompaktní bez větších pórů. Při maximálním zvětšení je možné dobře pozorovat produkty vzniklé během alkalické aktivace rozpuštěním reaktivních částic obsažených v surovině s alkalickým aktivátorem. Ve struktuře jsou viditelné trhliny, které zřejmě vznikly díky nutnosti většího přídavku vody do čerstvé směsi. S největší pravděpodobností se tedy jedná o smršťovací trhliny vzniklé při vysychání a tvorbě pevné struktury geopolymery.

10.3 Příprava geopolymery aktivací směsi popílku Chvaletice a prachu z broušení cihel HELUZ

Referenční vzorky byly tvořené ze směsi popílku (PCH) a prachu z broušení cihel (PH) ze závodu HELUZ v Hevlíně. Všechny směsi připravované v tomto pokusu byly aktivovány roztokem aktivátoru o silikátovém modulu $M_s=1,0$ v dávce 25 % hm. Byly připraveny dvě směsi tvořené kombinací popílku a cihelného prachu (PH), kdy poměr CH/PH se měnil s krokem po 25 % hm. Složení směsí je uvedeno v tab. 51. Výroba zkušebních těles i stanovení vlastností zkušebních těles byla shodná jako v předchozí kapitole.

Tab. 51 Složení receptur pro výrobu geopolymery ze směsi popílku CH a PH prachu z broušení cihel HELUZ.

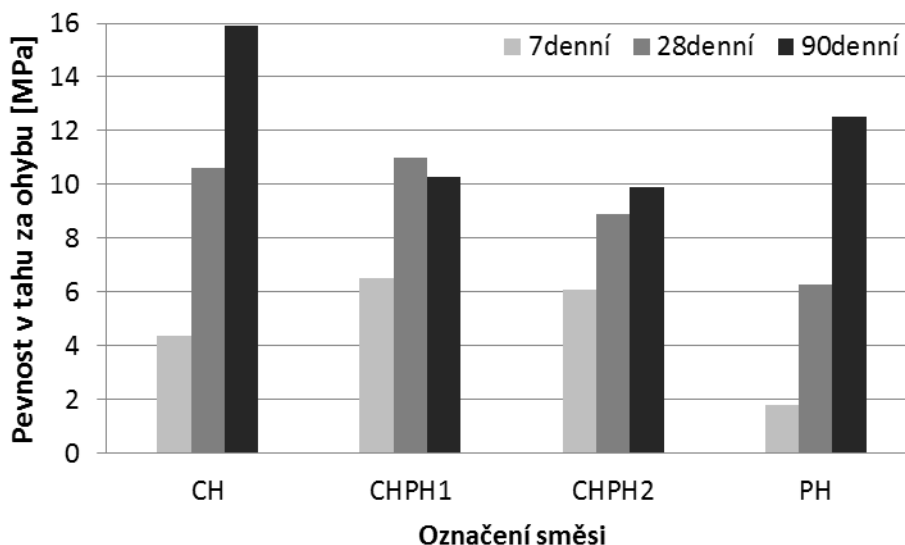
Směs	Popílek	Prach z cihel HELUZ	Vodní sklo	Hydroxid sodný NaOH	Voda H ₂ O	Vodní součinitel w	Silik. modul M _s	Rozliti na střešacím stolku
ozn.	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-] *	[-]	[mm]
CH	700	0			78	0,24		178
CHPH 1	525	175	156	19	96	0,27	1,0	179
CHPH 2	350	350			111	0,29		173
PH	0	700			110	0,29		140

*Vodní součinitel je dán poměrem H₂O (H₂O ve vodním skle + H₂O přidávaná) / PCH + PH

Chování čerstvých past se měnilo s dávkou cihelného prachu podobně, jako tomu bylo i v případě popílku a mletých střešů. S rostoucí dávkou prachu docházelo ke zhoršování konzistence čerstvé pasty a byla nutná větší dávka vody pro dosažení konzistence potřebné pro výrobu zkušebních těles.

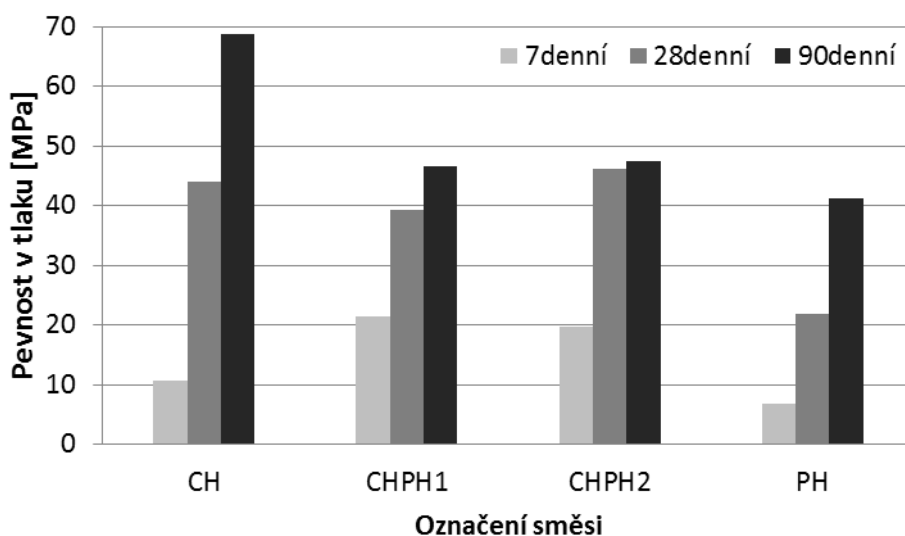
Tab. 52 Výsledné vlastnosti geopolymery připravených aktivací CH a PH

Směs	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]			Pevnost v tlaku [MPa]			Objemová hmotnost [kg/m ³]	Smrštění stárnutím [%]
	7d	28d	90d	7d	28d	90d		
CH	4,4	10,6	15,9	10,6	44,0	68,8	1657	1,9
CHPH1	6,5	11,0	10,3	21,4	39,3	46,5	1665	2,7
CHPH2	6,1	8,9	9,9	19,7	46,2	47,5	1673	3,7
PH	1,8	6,3	12,5	6,7	21,8	41,3	1756	5,7



Obr. 98 Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles připravených aktivací CH a PH

Naměřené hodnoty ukazují, že nejvyšších pevností v tahu za ohybu měly referenční vzorky PCH a PH, které dosahovaly 15,9 resp. 12,5 MPa, tab. 52. Vzorky ze směsi CH a PH vykazovaly vyšší počáteční pevnosti ve srovnání se vzorky referenčními, což je dobře vidět na obr. 98 i 99.



Obr. 99 Pevnost v tlaku zkušebních těles připravených aktivací CH a PH

Pevnost v tlaku (obr. 99) korespondovala s pevností v tahu za ohybu. Přídavkem PH do popílku dochází k poklesu výsledné pevnosti vzniklého geopolymery ve srovnání s popílkovým geopolymery. Pevnost v tlaku vzorků PH a CHPH 1 CHPH 2 jsou téměř srovnatelné. Celkově lze říci, že kombinace těchto dvou surovin nemá žádný výraznější efekt, pomíneme-li využití odpadního prachu vznikajícího při broušení přesných pálených cihel HELUZ.

11 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Předložená práce je zaměřena na ověření možnosti použití vybraných surovin pro alkalickou aktivaci a přípravu geopolymérů, kdy při základních experimentech byly použity jako vstupní suroviny:

- metakaolin Mefisto K05 z Českých lupkových závodů a.s. (zkratka – MK);
- hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice a.s., patřící do skupiny Severní energetická a.s. (zkratka CH);
- černouhelný popílek z elektrárny Dětmárovice a.s., patřící do skupiny ČEZ a.s. (zkratka D);
- popílek ze spalování biomasy ze závodu Pražan Polička s.r.o. (zkratka B);
- mleté cihelné střepy TONDACH s.r.o. (zkratka ST);
- cihelný prach z broušení cihel HELUZ FAMILY (zkratka PH);
- fluidní popílek z elektrárny Hodonín a.s., patřící do skupiny ČEZ a.s. (zkratka FH).

Metakaolin byl jedinou přírodní surovinou použitou pro přípravu geopolymérů a dle prof. Davidovité z něj vzniká „čistý geopolimer“, proto metakaolin sloužil jako etalon pro porovnání vlastností aktivace ostatních surovin. Geopolimer na bázi metakaolinu vykazoval vysoké pevnosti v tahu za ohybu (po 360 dnech 12,3 MPa) i v tlaku (po 360 dnech 85,6MPa). Hutná struktura geopolyméru byla pozorována na snímcích ze SEM analýzy. Výhodou geopolyméru připraveného aktivací metakaolinu je jeho čistá světlá běžová barva a hladký lesklý povrch. Určitou nevýhodou metakaolinu pro výrobu geopolyméru je jeho horší zpracovatelnost při výrobě čerstvé pasty a také jeho vysoká cena. Použití geopolymérů na bázi metakaolinu je vhodné zejména pro specifické případy, kde se využijí jeho vynikající pevnosti a další fyzikální vlastnosti. Tyto geopolymery jsou vhodné pro menší produkce těchto materiálů určených zejména pro speciální použití, jako např. správkové hmoty, případně prefabrikované prvky menších rozměrů, použitelné např. pro vysoce agresivní prostředí či prvky, kde je kladen požadavek na odolnost proti působení vysokých teplot, kterým jsou tyto materiály schopné velmi dobře odolávat.

Pro alkalickou aktivaci jsou vhodné elektrárenské popílky. Ačkoliv obecně bývají pro stavební pojiva vhodnější černouhelné popílky, vykazovaly lepší výsledky geopolymery připravené z hnědouhelného popílku Chvaletice (CH). Popílkové geopolymery z popílku Chvaletice dosahovaly v základních pokusech vyšších pevností v tlaku než geopolymery na bázi černouhelného popílku Dětmárovice (D). Tento rozdíl se pak do jisté míry smazával v závislosti na množství aktivátoru, kdy vyšších pevností s nižší dávkou aktivátoru dosahovaly D geopolymery. U pevností v tahu za ohybu byly vyšší pevnosti naměřeny u CH geopolymérů. Z tohoto důvodu a vzhledem k tomu, že černouhelný popílek z elektrárny Dětmárovice má plné uplatnění jako příměs do betonů a cementů, byl vybrán pro další podrobný výzkum hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice. V případě geopolymérů na bázi fluidního popílku z elektrárny Hodonín dosahovaly vzorky velmi nízkých hodnot pevností. Navíc, při použití pouze popílku filtrového docházelo k praskání vzorků a pevnosti byly neměřitelné. Z tohoto důvodu se míchal popílek filtrový s výrazně hrubším popílkem ložovým v poměru 50:50. Při tomto poměru se podařilo vyrobit vzorky s měřitelnými

vlastnostmi. Při výrobě docházelo k velmi rychlému tuhnutí a tvrdnutí směsí, vzorky však dosahovaly pouze 12,5 MPa v tlaku a v tahu za ohybu 2,9 MPa, což jsou hodnoty poměrně nízké a z toho důvodu nebyly další experimenty s fluidním popílkem prováděny. V případě popílku ze spalování biomasy bylo chování směsí i pevnosti připravených geopolymérů podobné jako u fluidního popílku. Docházelo k velmi rychlému tuhnutí a tvrdnutí směsí, které bylo s největší pravděpodobností způsobeno vysokým obsahem vápníku, který urychluje průběh geopolymerační reakce, což bylo pozorováno i v některých zahraničních studiích. V případě přídavku silně alkalického aktivačního roztoku k popílku obsahujícího vápník dochází k rychlému rozpouštění vápníku z popílku a následnému vysrážení v podobě $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tento efekt vede ke snížení hodnoty pH aktivačního roztoku díky vázání OH^- iontů, které pak výrazně ovlivní rychlost procesu dalšího rozpouštění/srážení při geopolymerační reakci. Výsledky jsou ve shodě s publikovanými zahraničními studii, které uvádějí, že přídavek i malého množství vápníku v podobě rozpustné soli k popílku třídy F (popílek s nízkým obsahem Ca) výrazně zvýší rychlost solidifikace (tuhnutí) popílkového geopolyméru.

Po prvotních experimentech se ukázal jako nejvhodnější pro alkalickou aktivaci hnědouhelný popílek Chvaletice. Byly zkoumány některé faktory ovlivňující vlastnosti výsledných geopolymérů. Studován byl vliv množství aktivátoru, silikátový modul M_s , aktivátoru, vliv teploty ošetřování, vliv přídavku plniva, vliv úpravy popílku, vliv působení vysokých teplot a agresivních prostředí, vliv způsobu uložení (vlhké×suché) a stáří vzorků, lomově-mechanické vlastnosti a mikrostruktura geopolymérů. Bylo zjištěno, že nejvyšší pevnosti v tlaku i v tahu za ohybu bylo dosaženo při použití aktivátoru o silikátovém modulu $M_s = 1,0$. Jako nejvhodnější dávka aktivátoru byla zvolena 25 % hm. z hmotnosti popílku. Při těchto parametrech dosahovaly vzorky popílkového geopolyméru pevnosti po 360 dní uložení volně v laboratoři až 74,3 MPa v tlaku a 15,1 MPa pevnosti v tahu za ohybu a při dávce aktivátoru 30 % hm. byla naměřena pevnost až 88,5 MPa v tlaku a 18,3 MPa v tahu za ohybu. V případě vlhkého uložení byla pevnost v některých případech nepatrně nižší, ale rozdíly v pevnostech byly natolik zanedbatelné, že se daly ve většině případů připsat odchylce v měření. Z toho důvodu je možné říci, že nebyl pozorován žádný výrazný vliv způsobu uložení na vlastnosti geopolymérů. Při ošetřování geopolymérů vyššími teplotami (40 a 60 °C) byl zaznamenán výrazný nárůst rychlosti geopolymerační reakce, ale výsledné pevnosti vzorků nedosahovaly takových hodnot jako v případě vzorků, jejichž tuhnutí a tvrdnutí probíhalo při laboratorních podmínkách. Vlivem teploty dochází k výraznému urychlení geopolymerační reakce a nárůstu počátečních pevností, kdy rozdíl mezi 7 a 28denními pevnostmi je minimální. Nicméně, bylo pozorováno, že s rostoucí teplotou roste velikost pórů a kumulativní objem pórů, což se projevuje negativně na výsledných pevnostech. Stejně chování zaznamenal ve své práci i doc. Rovnaník [110]. Ověření pojivových vlastností geopolymerní popílkové pasty bylo zkoušeno přidáním zkušebního křemenného písku o třech frakcích. Popílkové geopolymerní malty vykazovaly po 90 dnech pevnosti 60,6 MPa v tlaku v případě dávky plniva 1:1 k popílku. Při poměru pojiva k plnivu 1:3 klesla pevnost až na 26,6 MPa. Z výsledků je zřejmé, že plnivo výrazně snížilo pevnosti ve srovnání s pevnostmi, které byly naměřeny na popílkové geopolymerní pastě. Popílkové geopolymerní malty byly také zkoušeny na teplotní odolnost proti působení vysoké teploty. Vzorky byly vystaveny teplotě 1000 °C s výdrží 60 minut, a poté došlo k pozvolnému ochlazení vzorků. Bylo zjištěno, že

vzorky vystavené vysoké teplotě vykazovaly vyšší pevnosti než vzorky referenční, uložené volně v laboratoři. U vzorků aktivovaných aktivátorem s vyšší hodnotou M_s došlo až ke zdvojnásobení pevností i v případě užití křemenného písku. Z tohoto důvodu zřejmě došlo ke vzniku taveniny a následnému slinování a tvorbě nových pevnějších keramických vazeb, které způsobily nárůst pevnosti. Tvorbě taveniny a slinování nasvědčuje i poměrně velké smrštění vzorků, které bylo až 3,7 %. Další experimenty popílkových geopolymérů byly zaměřeny na jejich odolnost proti působení agresivních prostředí simulovaných kyselinou chlorovodíkovou a síranem sodným. Bylo zjištěno, že kyselina způsobila výraznější pokles pevností, a to více než 40 %. Kyselina působí degradačními účinky ve dvou krocích. V prvním kroku dochází k iontové výměně mezi strukturními kationty kompenzujícími náboj v aluminosilikátové struktuře geopolyméru, tj. sodíkem a ionty H^+ nebo H_3O^+ z roztoku, a souběžně dochází k elektrofilnímu ataku polymerních vazeb Si-O-Al kyselým protonem, který způsobuje uvolnění tetraedrálních iontů AlO_4 z aluminosilikátové mřížky. Ve druhém kroku pak dochází k difúzi uvolněných iontů do kyselého roztoku. Tento popis průběhu degradace popílkových geopolymérů popsal ve své práci prof. Škvára.

Aktivace cihelných střepeů prokázala možnost využití těchto surovin pro alkalickou aktivaci a přípravu geopolymérů. V případě aktivace mletých cihelných střepeů ze závodu TONDACH Šlapanice vykazovaly geopolymery z nich připravené poměrně vysoké pevnosti, kdy vzorky připravené aktivací aktivátorem o $M_s = 1,0$ dosahovaly po 360 dnech uložení 60,1 MPa v tlaku a 11,8 MPa v tahu za ohybu. Při aktivaci prachu z broušení přesných cihel zn. FAMILY dosahovaly vzorky nižších hodnot pevností, a to 48,6 MPa v tlaku a 13,8 MPa v tahu za ohybu. Nejnižší pevnosti byly naměřeny u geopolymérů připravených aktivací mleté antuky, která byla směsí cihelných střepeů různého původu. Vzorky vykazovaly po 360 dnech uložení a $M_s=1,3$ pevnost jen 29,8 MPa v tlaku a 7,9 MPa v tahu za ohybu. Při přípravě geopolymerních past bylo nutné v případě prachu z broušení a mleté antuky přidávat poměrně velké množství vody pro vytvoření požadované konzistence pro přípravu vzorků. Vysoká dávka vody byla nutná jednak vzhledem k velké jemnosti cihelného prachu a antuky, ale také díky velké nasákavosti spojené s obecnou povahou cihelných střepeů. Vysoká dávka vody zřejmě způsobila pokles výsledných pevností těchto geopolymérů. Určitou výhodou "cihelných" geopolymérů je jejich červená barva. Vzhledem k ověření a prokázání, že cihelné suroviny je možné alkalicky aktivovat, byla v další části práce studována aktivace směsí popílku Chvaletice a mletých střepeů TONDACH, resp. prachu z broušení cihel HELUZ. Byly aktivovány a studovány různé poměry popílku a cihelných střepeů a následně se stanovovaly pevnosti směsných geopolymérů. S rostoucím množstvím cihelných střepeů docházelo k mírnému poklesu výsledných pevností geopolymérů, které byly při poměru 25 % hm. popílku a 75 % hm. mletých cihelných střepeů 48,8 MPa v tlaku a 10,3 MPa v tahu za ohybu. U vzorků tvořených popílkem Chvaletice a cihelným střepeem TONDACH CM 50:50, dosahovaly vzorky hodnot 55,6 MPa v tlaku a 13,1 MPa v tahu za ohybu. Při poměru 75 % hm. CH a 25 % hm. CM měly vzorky pevnost 59,9 MPa v tlaku a 15,7 MPa v tahu za ohybu. Hodnoty i chování směsí bylo podobné v případě kombinace popílku Chvaletice a prachu z broušení cihel HELUZ, ovšem výsledné pevnosti směsných geopolymérů CHPH byly nižší, jak se dalo předpokládat, vzhledem k menším pevnostem geopolymérů připravených aktivací pouze PH. Celkově lze na základě získaných výsledků učinit závěr, že se pevnosti směsných geopolymérů výrazně nelišily v závislosti na množství jednotlivých surovin, vzhledem

k tomu, že v předchozích experimentech vykazovaly popílkové i cihelné geopolymery poměrně vysoké hodnoty pevností. Určitou výhodou a možnou aplikací těchto směsných geopolymérů je výhoda jejich barevné škály, která by se dala využít např. při restaurování starých keramických ozdobných prvků, jejichž obnova klasickým způsobem většinou vyžaduje finančně nákladnou výrobu formy, kdy v případě odlévání z geopolymerní pasty je možné použít formu např. silikonovou.

Experimenty prováděné na popílko-metakaolinových geopolymerech ukázaly, že přídavek i relativně malého množství metakaolinu k popílku vedl k výraznému navýšení výsledných pevností geopolymérů. Byly zkoušeny tři různé hmotnostní přídavky metakaolinu, a to 10, 20 a 30 % hm. z hmotnosti popílku. Nejoptimálnější variantou se ukázala náhrada jen 10 % hm., kdy vzorky dosahovaly po 28 dnech uložení pevností 70,1 MPa v tlaku a 11,5 MPa v tahu za ohybu. Při vyšší dávce metakaolinu byly pevnosti srovnatelné, nebo dokonce horší, než měl samotný popílkový geopolymér. Nižší pevnosti geopolymérů byly způsobeny zřejmě nedostatečnou aktivací metakaolinu, vzhledem k neměnné dávce 25 % hm. ze suché směsi a silikátového modulu M_s roztoku aktivátoru, který byl ve všech případech $M_s = 1,0$. U přípravy geopolyméru na bázi metakaolinu je nutné použít podstatně vyšší dávku aktivátoru a silikátový modul okolo $M_s = 1,2$. Z tohoto důvodu s rostoucí dávkou metakaolinu ve směsi nedošlo zřejmě k jeho dostatečné aktivaci a ačkoliv měl působit jako zušlechťující přísada, ke zvýšení pevností nedocházelo, a proto zřejmě plnil spíše funkci plniva než pojiva. Experiment však ukázal výrazné zrychlení nárůstu počátečních, zejména 7denních pevností, kdy byl jejich nárůst trojnásobný ve srovnání se samotným popílkiem. Přídavek 10 % hm. metakaolinu k popílku při výrobě geopolymérů může výrazně pomoci pro zvýšení a urychlení nárůstu počátečních pevností, které jsou v případě aktivace samotného popílku poměrně nízké a vytváří určitou nevýhodu, např. v případě užití geopolymerační reakce pro výrobu prefabrikovaných geopolymerních popílkových prvků, kde je kladen důraz na obrátkovost forem a vyžaduje se tedy rychlý nárůst pevností nutných pro odformování.

12 ZÁVĚR

Získané výsledky analýz a experimentů prováděných v předložené práci ukázaly, že v ČR jsou dostupné suroviny, produkované ve velkém množství, které jsou vhodné pro přípravu geopolymérů dosahujících velmi zajímavých vlastností, ať už v případě mechanických, odolností proti působení vysokých teplot a agresivních prostředí či jiných specifických vlastností. Z vybraných surovin byl jako nejvhodnější odpadní surovinou pro výrobu geopolymérů vybrán hnědouhelný popílek z elektrárny Chvaletice. Tento popílek je produkovan ve velkém množství a je méně využívaný jako příměs do betonu ve srovnání s černouhelným popílkem z elektrárny Dětmarovice, který našel své uplatnění právě ve výrobě betonu. Ostatní vybrané popílků (ze spalování biomasy a fluidní popílek z elektrárny Hodonín) se ukázaly jako nevhodné pro přípravu geopolymérů vzhledem k jejich charakteristickým vlastnostem, ať už se jednalo o velké množství hrubých podílů v případě popílku ze spalování biomasy, nebo naopak velká jemnost v případě filtrového fluidního popílku nebo chemickému a mineralogickému složení. U zmíněných popílků byl analyzován vysoký obsah vápníku, který výrazně ovlivňuje geopolymerační reakci a povahu vzniklých produktů.

Jako velmi zajímavou a perspektivní surovinou dostupnou v ČR vhodnou pro přípravu geopolymérů se ukázaly být cihelné střepty, a to jak v případě mletých střeptů ze závodu TONDACH ve Šlapanicích, vznikajících jako odpad při výrobě pálené střešní krytiny, tak i v případě prachu z broušení přesných cihel HELUZ Family ze závodu v Hevlíně. Při aktivaci byly vyrobeny geopolymery dosahující pevností až 60 MPa v tlaku a téměř 12 MPa v tahu za ohybu. V případě antuky byly pevnosti výrazně nižší, zřejmě vzhledem k rozmanitému množství použitých cihelných materiálů pro její výrobu. Nevýhodou v případě cihelných střeptů TONDACH a antuky při výrobě geopolymérů je nutnost úpravy mletím před vlastním použitím, která v případě prachu z broušení cihel HELUZ není nutná. Určitou výhodou je červená barva vzniklých geopolymérů, která může být plus v případě uplatnění v praxi např. na výrobu replik atypických keramických prvků.

Experimenty dále ukázaly, že je možné jednotlivé suroviny mezi sebou bez problémů kombinovat a ovlivňovat tak nejen vlastnosti vzniklých geopolymérů, ale v případě kombinace popílku a cihelných střeptů i barvu výsledného geopolyméru, což může být velkou výhodou při použití v praxi.

Nejvhodnější surovinou pro přípravu geopolyméru je metakaolin, který dosahoval nejlepších vlastností ve srovnání s ostatními surovinami a byl v podstatě surovinou referenční. Výhodou metakaolinu je jeho použití jako zušlechťující příměs k popílkovým geopolymérům, kdy při relativně malé dávce došlo k nárůstu zejména počátečních, ale i konečných pevností geopolymérů.

Na základě výsledků a analýz z předložené práce lze konstatovat, že alkalická aktivace je velmi perspektivní způsob pro zhodnocení a použití odpadních surovin pro přípravu geopolymerních materiálů, dosahujících nepřehlédnutelných charakteristických vlastností, které je možné v návaznosti na další experimenty úspěšně aplikovat při výrobě nových stavebních materiálů, případně jako alternativu k materiálům stávajícím tak, jak tomu je např. v Austrálii, ale i jiných zemích.

Disertační práce rozvíjí vědní obor materiálového inženýrství o poznatky možnosti použití alkalické aktivace na přípravu geopolymerních pojiv a materiálů s využitím odpadu z výroby stavebních hmot a vedlejších energetických produktů. Práce je zaměřena na aktivaci popílku z vysokoteplotního spalování hnědého uhlí, který se jeví jako vhodná surovina pro přípravu geopolymerních materiálů. Přínosem jsou výsledky alkalické aktivace cihelného střeptu a stanovení vlastností vzniklého geopolymerního materiálu. Ukázalo se, že i tento vedlejší produkt vytváří geopolymerní strukturu, která vede k vysokým pevnostem produktu.

Výsledky práce mají význam pro praxi; ukazuje se, že lze využít odpadní aluminosilikáty vznikající při průmyslových technologiích (výroba elektrické energie, výroba cihelných prvků) pro alkalickou aktivaci, která vede ke vzniku geopolymerního materiálu s velmi zajímavými mechanickými a obecně užitnými vlastnostmi. „Cihelný“ geopolymer má díky cihelnému prachu červenou barvu, a proto se jako možné využití nabízí možnost oprav nebo náhrada poškozených keramických prvků atypických tvarů, nacházejících se na historických budovách a objektech.

13 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

A – aktivátor

AM – mletá antuka

B (PB) – popílek ze spalování biomasy

D (PD) – černouhelný popílek Dětmarovice

E – modul pružnosti

g – gram

G_{ic} – efektivní houževnatost

HCl – kyselina chlorovodíková

CH (PCH) – hnědouhelný popílek Chvaletice

CM – mleté střepy TONDACH

K – draslík

kg – kilogram

m – hmotnost zkušebního tělesa

ml – mililitr

M (MK) – metakaolin

M_s – silikátový modul

Na – sodík

PC – portlandský cement

PH – prach z broušení cihel HELUZ

PF – fluidní popílek

PFF – fluidní popílek filtr

PFL – fluidní popílek lože

REM – rastrovací elektronová mikroskopie

w – vodní součinitel

XRD – rentgenová difrakce

θ – úhel rentgenové difrakce

14 SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

- [1] KÜHL, H. *Zement*, 1930, 19.
- [2] CHASSEVENT, L. Hydraulicity of slags. *Comptes Rendus*, 1937, 205, 670-672.
- [3] PURDON, A. O. The action of alkalis on blast furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1940, vol. 59, p. 191–202.
- [4] GLUKHOVSKY, V. D. *Soil Silicates (Gruntosilikaty)*. Kiev, SSSR: Budivel'nyk Publisher. 1959.
- [5] GLUKHOVSKY, V. D. *Slag-alkali concretes produced from fine-grained aggregate*. Vyssha shkola Publisher, Kiev 1981.
- [6] DAVIDOVITS, J. Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology. In *Proceedings of the 2nd International Conference on GÉOPOLYMERÉ'99*. Saint-Quentin, 1999, 9–40.
- [7] DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. In *Proceedings of 2002 Conference on GÉOPOLYMERÉ*. Saint-Quentin, France, 2002, 1–16.
- [8] VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., LUKEY, G.S. The effect of composition and temperature on the properties fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 2002, Vol. **89**, 63-73.
- [9] DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of art. *Journal of Material Science*, 2007, Vol. **42**, 2917-2933.
- [10] SOFI, M., VAN DEVENTER, J. S. J., MENDIS, P. A., LUKEY G. C. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). *Cement and Concrete Research*, 2007, Vol. **37**, 251-257.
- [11] XU H., VAN DEVENTER, J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, Vol. **59**, 247-266.
- [12] FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A., MONZÓ, M., VICENT, M., BARBA, A., PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, Vol. **108**, 41-49.
- [13] FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A., GARCÍA-LODEIRO, I., PALOMO, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Material Science*, 2007, Vol. **42**, 3055-3065.
- [14] PALACIOS, M., PUERTAS, F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement and Concrete Research*, 2007, Vol. **37**, 691-702.
- [15] PALOMO, A., GRUTZEK, M. W., BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ash – A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 1999, Vol. **29**, 1323-1329.
- [16] MIRANDA, J. M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., GONZÁLEZ, J. A., PALOMO, A. Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cement and Concrete Research*, 2005, Vol. **35**, 1210-1217.
- [17] TALLING, B., BRANDŠTETR, 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*, 1989, Trondheim: American Concrete Institute Special Publication, Vol. **114**, 1519-1545.
- [18] ŠKVÁRA, F., KOPECKÁ, M. Properties of a cement based on alkali-activated slag. *Ceramics-Silikáty*, 1997, Vol. **41**, 29-34.
- [19] ŠKVÁRA, F., JÍLEK, T., KOPECKÝ, L. Geopolymer materials based on fly ash. *Ceramic-Silikáty*, 2005, Vol. **49**, 195-204.
- [20] ŠKVÁRA, F., KOPECKÝ, L., NĚMEČEK, J., BITTNAR, Z. Microstructure of geopolymer materials based on fly ash. *Ceramic-Silikáty*, 2006, Vol. **50**, 208-215.
- [21] ŠKVÁRA, F., KOPECKÝ, L., ŠMILAUER, V., BITTNAR, Z. Material and structural characterization of alkali-activated low-calcium brown coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. **168**, 711-720.
- [22] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, Vol. **37**, 1633-1656.
- [23] LYON, R. E. *et al.* Fire resistant aluminosilicate composites. *Fire and Materials*, 1997, **21**, 67-73.
- [24] HUSSAIN, M., VARLEY, R. J., CHENG, Y. B., SIMON, G. P. Investigation of thermal and fire performance of novel hybrid geopolymer composites. *Journal of Materials Science*, 2004, Vol. **39**, No. 14, 4721-4726.
- [25] VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 1999a, Vol. **29**, 1189-1200.
- [26] VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999b, Vol. **38**, 3932-3941.
- [27] BAO, Y., GRUTZECK, M. W., JANTZEN, C. M. Preparation and properties of hydroceramics waste forms made with simulated Handford low-activity waste. *Journal of the American Ceramics Society*, 2005, Vol. **88**, 3287-3302.
- [28] DAVIDOVITS, J. Structural Characterization of Geopolymeric Materials with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectroscopy. *Proceedings of Conference on GÉOPOLYMERE '88*. 1988, Vol. **2**, 149-166.
- [29] PALOMO, A., GLASSER, F. P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *British Ceramic Transactions and Journal*, 1992, Vol. **91**, No. 4, 107-112.
- [30] WENG, L., SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I – Low Si /Al ratio systems. *Journal of Materials Science*. 2007, Vol. **42**, 2997-3006.
- [31] BARBOSA, V. F. F., MacKENZIE, K. J. D., THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, Vol. **2**, No. 4, 309-317.
- [32] VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LUKEY, G. C. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers. *Materials Letters*, 2003, Vol. **57**, No. 7, 1272-1280.

- [33] ROWLES, M., O'CONNOR, B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, Vol. **13**, No. 5, 1161-1165.
- [34] KRIVENKO, P. V. Alkaline cements. In *1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev: Krivenko P., Kiev, 1994, 11-130.
- [35] ALLAHVERDI, A., ŠKVÁRA, F. In *Proceedings 7th CANMET International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete*, 2001, Vol. **2**, 561.
- [36] DAVIDOVITS, J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. 2nd ed. Saint Quentin: Institut Géopolymère, 2008. 592 p.
- [37] RAHIER, H. VAN MELE, B. BIESEMANS, M., WASTIELS, J., WU, X. Low-temperature synthesized alumino-silicate glasses. 1. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *Journal of Materials Science*. 1996a, Vol. **31**, No. 1, 71-79.
- [38] HOS, J. P., McCOMRMICK, P. G., BYRNE, L. T. Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer. *Journal of Materials Science*, 2002, Vol. **37**, No. 11, 2311-2316.
- [39] XU, H. VAN DEVENTER, J. S. J. Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *Cement and Concrete Research*, 2002a, Vol. **32**, No. 11, 1705-1716.
- [40] XU, H. VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, 2002b, Vol. **15**, No. 12, 1131-1139.
- [41] XU, H. VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of source materials on geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003a, Vol. **42**, No. 8, 1698-1706.
- [42] PHAIR, J. W., VAN DEVENTER, J. S. J., SMITH, J. D. Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, Vol. **39**, No. 8, 2925-2934.
- [43] ASTM C 618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete, Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.01. Cement; Lime; Gypsum, American Society for Testing & Materials, 2003, Philadelphia.
- [44] Pavla Rovnaníková, Ing. Eva Navrátilová, Ludmila Šmerdová, Možnosti využití pálených jílu ve vápenných maltách, Ústav chemie, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně (<http://stavba.tzb-info.cz/beton-malty-omitky/9554-moznosti-vyuziti-palenyh-jilu-ve-vapennyh-maltach>)
- [45] DONATELLO, S., TYRER, M., CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 2010, Vol. **32**, No. 2, 121-127.
- [46] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1988. 516 s. ISBN 04-816-88
- [47] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J. *Technologie keramiky*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2008. 387 s. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [48] PYTLÍK, P., SOKOLÁŘ, R. *Stavební keramika Technologie, vlastnosti a využití*. 1. vyd. Brno: CERM Akademické nakladatelství, 2002. 287s. ISBN: 80-7204-234-3.

- [49] GAO, Q., ZHANG, Z., ZHANG, X. The relationship of structure and pozzolanic activity of kaolinite at different calcination temperature. *2nd Beijing International Symposium on Cement and Concrete*. Beijing, P. R. China, 1989, Vol. **1**, 377–382.
- [51] Uhelné elektrárny skupiny ČEZ [online]. 2011 [cit. 2014-02-24]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/micrositesutf/odpovednost2011/cs/environment/vyroba-tezba-a-vystavba.html>
- [51] Uhelné elektrárny skupiny ČEZ [online]. 2006 [cit. 2014-01-25]. Dostupné z: http://www.cez.cz/edee/content/micrositesutf/odpovednost/content/pdf/cez_group_and_coal_power_plants.pdf
- [52] Uhelné elektrárny skupiny ČEZ [online]. 2006 [cit. 2014-01-25] <http://www.cez.cz/edee/content/file/energie-a-zivotni-prostredi/oze-cr-all-17-01-obalka-in.pdf>
- [53] MALHOTRA, V. M., RAMEZANIAMPOUR, A. A. Fly Ash in Concrete. 1994 Ottawa, Ontario, Canada, CANMET.
- [54] BOUZOUBAË, N., ZHANG, M. H., MALHOTRA, V. M., GOLDEN, D. M. Blended fly ash cements - A review. *ACI Materials Journal*, 1999, Vol. **96**, No. 6, 641-650.
- [55] BANKOWSKI, P., ZOU, L. AND HODGES, R. Reduction of metal leaching in brown coal fly ash using geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, Vol. **114**, No. 1-3, 59-67.
- [56] WANG, S., MILLER, A., LLAMAZOS, E., FONSECA, F., BAXTER, L. Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel*, 2008, Vol. **87**, 365-371.
- [57] WANG, S., BAXTER, L. Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability. *Fuel Processing Technology*, 2007, Vol. **88**, 1165-1170.
- [58] WANG, S., BAXTER, L., FONSECA, F. Biomass fly ash in concrete: SEM, EDX and ESEM analysis. *Fuel*, 2008, Vol. **87**, 372-379.
- [59] BEKTAS, F., WANG, K., CEYLAN, H. Effects of crushed clay brick aggregate on mortar durability. *Construction and Building Material*, 2009, Vol. **23**, 1909-1914.
- [60] MANSUR, M. A., WEE, T. H., CHERAN, L. S. Crushed brick as coarse aggregate for concrete. *ACI Material Journal*, 1999, Vol. **96**, No. 4, 478-484.
- [61] MAZUMDER, A. R., KABIR, A., YAZDANI, N. Performance of overburnt distorted bricks as aggregates in pavement works. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2004, Vol. **18**, No. 6, 777-785.
- [62] GAUCHER, E. C., BLANC, P. Cement/clay interactions – a review; experiments, natural analogues a modeling. *Waste Management*, Vol. **26**, 776-788.
- [63] DE SILVA, P., SAGOE-CRENSIL, K., SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 2007, Vol. **37**, 512–518.
- [64] RINNOVÁ, M. *Studium vlivu složení alkalického aktivátoru na vlastnosti geopolymerních materiálů*. Brno, 2012. 88 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce: RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

- [65] PALOMO, A. and de la FUENTE, J. I. L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes - Part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research*, 2003, Vol. **33**, No. 2, 281-288.
- [66] CIOFFI, R., MAFFUCCI, L. SANTORO, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, Vol. **40**, No. 1, 27-38.
- [67] ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*. 2010, vol. 24, 1176–1183.
- [68] ROCHA, J., KLINKOWSKI, J., ADAMS, J. M. Synthesis of zeolite Na-A from metakaolinite revisited. *Journal of the Chemical Society*, 1991, Vol. **87**, No. 18: 3091-3097.
- [69] AKOLEKAR, D., CHAFFEE, A., HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*, 1997, Vol. **19**, No. 5-6, 359-365.
- [70] PROVIS, J. L. *Modeling the Formation of Geopolymers*. Melbourne, 2006. 282s. Doctoral thesis. The University of Melbourne, Department of Chemical and Biomolecular Engineering. Supervisor: prof. Jannie S. J. van Deventer.
- [71] FULTZ, B. HOWE, J. M. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. 2002, Berlin, Springer-Verlag, s. 748.
- [72] PHAIR, J. W., SMITH, J. D., VAN DEVENTER, J. S. J. Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial "Geopolymers". *Materials Letters*, 2003, Vol. **57**, No. 28, 4356-4367.
- [73] ROWLES, M., O'CONNOR, B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, Vol. **13**, No. 5, 1161-1165.
- [74] LEE, W. K. W., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*, 2002b, Vol. **32**, No. 4, 577-584.
- [75] VAN JAARVELD, J. G. S. The Physical and Chemical Characterisation of Fly Ash Based Geopolymers. Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, *University of Melbourne*, 2000, 381pp.
- [76] YIP, C. K., VAN DEVENTER, J. S. J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*, 2003, Vol. **38**, No. 18, 3851-3860.
- [77] SUBOTIČ, B., TONEJC, A. M., BAGOVI, D., IŽMEK, A., ANTONI, T. Electron diffraction and infrared spectroscopy of amorphous aluminosilicate gels, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994* J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich, *Elsevier Science*, 1994, Vol. **84A**, 259-266.
- [78] BREDAEL, E., BLANPAIN, B., CELIS, J. P. AND ROOS, J. R. On the amorphous and crystalline state of electrodeposited nickel-phosphorus coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, Vol. **141**, No. 1, 294-298.
- [79] KRIVEN, W. M., GORDON, M., BELL, J. L. Geopolymers: Nanoparticulate, nanoporous ceramics made under ambient conditions. *Microscopy and Microanalysis*, 2004, Vol. **10** (Supp. S02), 404-405.

- [80] KRIVEN, W. M., BELL, J. L., GORDON, M. Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites. *Ceramic Transactions*, 2003, Vol. **153**, 227-250.
- [81] DUXSON, P., MALLICOAT, S. W., LUKEY, G. C., KRIVEN, W. M., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006.
- [82] BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*, 2005, Vol. **35**, No. 6, 658-670.
- [83] PHAIR, J. W., VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 2001, Vol. **14**, No 3, 289-304.
- [84] CIOFFI, R., MAFFUCCI, L., SANTORO, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, Vol. **40**, No. 1, 27-38.
- [85] GRANIZO, M. L., BLANCO-VARELA, M. T., PALOMO, A. Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. *Journal of Materials Science*, 2000, Vol. **35**, No. 24, 6309-6315.
- [86] ILLER, R. K. *The Colloid Chemistry of silica and Silicates*. Cornell University, Press, Ithaca, NY, 1955, s 27-37.
- [87] ALONSO, S. AND PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 2001a, Vol. **47**, No. 1-2, 55-62.
- [88] NMR spektroskopie [online]: 2014 [cit- 2014-03-04] Dostupné z <http://nmrlab.chemi.muni.cz/img/NMR.pdf>
- [89] DUXSON, P., LUKEY, G. C., SEPAROVIC, F., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, Vol. **44**, No 4, 832-839.
- [90] XU, Z., MAEKAWA, H., OGLESBY, J. V., STEBBINS, J. F. Oxygen speciation in hydrous silicate glasses: An oxygen-17 NMR study. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, Vol. **120**, No. 38, 9894-9901.
- [91] LEE, W. K. W., VAN DEVENTER, J. S. J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002c, Vol. **211**, No. 1, 49-66.
- [92] Aluminosilikátové polymery (geopolymery) [online]: 2014 [cit. 2014-01-25] Dostupné z http://www.geopolymery.eu/aitom/upload/documents/publikace/skvara/sklar_a_keramik_po_recenzi.pdf.
- [93] Aluminosilikátové polymery (geopolymery) [online]: 2014 [cit. 2014-01-25] Dostupné z http://www.geopolymery.eu/aitom/upload/documents/skvara_208-215.pdf
- [94] PHAIR, J. W., VAN DEVENTER, J. S. J. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002, Vol. **41**, No. 17, 4242-4251.

- [95] DUXSON, P., MALLICOAT, S. W., LUKEY, G. C., KRIVEN, W. M., VAN DEVENTER, J. S. J. Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers. *Ceramic Transactions*, 2004, Vol. **165**, 71-86.
- [96] DUXSON, P., MALLICOAT, S. W., LUKEY, G. C., KRIVEN, W. M., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers." *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006.
- [97] DAVIDOVITS, J., COMRIE, D. C. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals. *Proceedings of Geopolymer '88 - First European Conference on Soft Mineralogy, Compeigne, France, Universite de Technologie de Compeigne*, 1988, J. Davidovits and J. Orlinski, Eds.: 125-134.
- [98] KHALIL, M. Y. MERZ, E. Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers. *Journal of Nuclear Materials*, 1994, Vol. **211**, No. 2, 141-148.
- [99] VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals. 1. Theory and applications." *Minerals Engineering*, 1997, Vol. **10**, No. 7, 659-669.
- [100] GLUKHOVSKY, V. D. Ancient, modern and future concretes. *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, 1994, Ukraine, VIPOL Stock Company, P. V. Krivenko, Ed.:* 1-9.
- [101] DIAMOND, S. Particle morphologies in fly ash. *Cement and Concrete Research*, 1986, Vol. **16**, No. 4, 569-579.
- [102] KEYTE, L. M., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of coal ash glass chemistry on the tailored design of waste-based geopolymeric products. *Waste Engeneerig*, 2005, Albi, France, A. Nzihou, Ed.: CD-ROM proceedings.
- [103] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 2003, Vol. **82**, No. 18, 2259-2265.
- [104] YIP C. K. The Role of Calcium in Geopolymerisation. Ph.D. Thesis, *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne*, 2004, 389pp.
- [105] CATALFAMO, P., DI PASQUALE, S., CORIGLIANO, F. AND MAVILIA, L. Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications. *Resources, Conservation and Recycling*, 1997, Vol. **20**, No. 2, 119-125.
- [106] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. M., LACHOWSKI, E. E., PALOMO, A. MACPHEE, D. E. Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation. *Cement and Concrete Composites*, 2004, Vol. **26**, No. 8, 1001-1006.
- [107] SHERMAN, D. M., RANDALL, S. R. Surface complexation of arsenic (V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, Vol. **67**, No. 22, 4223.
- [108] ALLAHVERDI, A., ŠKVÁRA, F. Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cement. Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentration, *Ceramics – silikáty*, 2005, Vol. **49**, No. 4, 225-229.

- [109] LYON, R. E., BALAGURU, P. N., FODEN, A., SORATHIA, U., DAVIDOVITS, J., DAVIDOVICS, M. Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire and Materials*, 1997, Vol. **21**, No. 2, 67-73.
- [110] ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*. 2010, Vol. **24**, 1176–1183.
- [111] VESELÝ, V. Parametry betonu pro popis lomového chování. Disertační práce, STM FAST VUT v Brně, 2004.
- [112] FRANTÍK, P., KERŠNER, Z. Vyhodnocení lomového experimentu s katastrofickou ztrátou stability. In: *Sborník mezinárodní konference Staticko-konstruktivní a stavebně-fyzikální problémy stavebních konstrukcí*, Štrbské Pleso, 2006, 141–142.
- [113] FRANTÍK, P., MACUR, J. Kritická síla imperfektovaných systémů. In *Sborník konf. Modelování a měření nelineárních jevů v mechanice*, Nečtiny, 2006, 67–70.
- [114] RILEM TC-50 FMC (Recommendation). Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend test on notched beams. *Materials & Structures*, 1985, Vol. **18**, 285–290.
- [115] STIBOR, M. Lomové parametry betonu a jejich určování. Disertační práce, STM FAST VUT v Brně, Brno, 2004.
- [116] ČERVENKA, Vladimír et al. ATENA Program Documentation – Part 1: Theory. Cervenka Consulting, Prague, 2007.
- [117] NOVÁK, D., LEHKÝ, D. ANN Inverse Analysis Based on Stochastic Small-Sample Training Set Simulation. *Engineering Application of Artificial Intelligence*, 2006, Vol. **19**, 731–740.

15 SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Produkty formující se při různých teplotách a obsahu vody během hydrotermálního ošetřování pevných aluminosilikátů [70].....	29
Tab. 2	Charakteristické pásy vibrační metakaolinu a geopolymerních matic [84]	31
Tab. 3	Chemické složení metakaolinu MEFISTO K05	54
Tab. 4	Sítový rozbor popílku Chvaletice	55
Tab. 5	Sítový rozbor pomletého popílku Chvaletice	56
Tab. 6	Chemické složení popílku Chvaletice.....	56
Tab. 7	Sítový rozbor popílku Dětmárovice.....	58
Tab. 8	Chemické složení černouhelného popílku Dětmárovice	58
Tab. 9	Sítový rozbor mletého popílku ze spalování biomasy	60
Tab. 10	Chemické složení popílku ze spalování biomasy	60
Tab. 11	Sítový rozbor mletých cihelných střepů.....	61
Tab. 12	Chemické složení mletých cihelných střepů.....	62
Tab. 13	Sítový rozbor cihelného prachu	63
Tab. 14	Chemické složení cihelného prachu.....	63
Tab. 15	Sítový rozbor mleté antuky CS1	65
Tab. 16	Chemické složení antuky - CS1	65
Tab. 17	Chemické složení fluidního popílku Hodonín lože a Hodonín filtr.....	66
Tab. 18	Vlastnosti základního aktivátoru (vodního skla)	67
Tab. 19	Souhrnný přehled výsledků charakteristických vlastností vstupních surovin	69
Tab. 20	Receptura referenční směsi z metakaolinu.....	71
Tab. 21	Základní fyzikální vlastnosti geopolymery připraveného aktivací metakaolinu Mefisto K05	71
Tab. 22	Složení směsi základního pokusu alkalické aktivace popílků	76
Tab. 23	Mechanické vlastnosti těles základního pokusu aktivace popílků.....	76
Tab. 24	Složení směsi pro alkalickou aktivaci popílku Chvaletice.....	79
Tab. 25	Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací popílku CH roztoky aktivátorů různých silikátových modulů M_s	79
Tab. 26	Složení směsi pro výrobu zkušebních těles z mletého popílku Chvaletice.....	81
Tab. 27	Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací mletého popílku Chvaletice roztoky aktivátorů různých silikátových modulů M_s	81
Tab. 28	Složení směsi pro výrobu zkušebních těles z popílku CH s různými dávkami aktivátoru	84
Tab. 29	Vlastnosti zkušebních těles geopolymery s popílkem CH připravených aktivací různými dávkami aktivátoru	85
Tab. 30	Složení směsi pro výrobu popílkových geopolymery.....	87
Tab. 31	Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací CH různými aktivátory různých dávek - suché uložení	88
Tab. 32	Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací CH různými aktivátory různých dávek – vlhké uložení	94

Tab. 33	Stanovené vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací popílku Chvaletice zahříváných na různé teploty	101
Tab. 34	Složení směsí pro výrobu geopolymerních malt	103
Tab. 35	Hodnoty pevností a objemových hmotností geopolymerních popílkových malt ...	104
Tab. 36	Objemová hmotnost zkušebních těles z popílkových geopolimerů	112
Tab. 37	Relativní hodnoty sledovaných vlastností $[-](1,0...PCHL1)$	112
Tab. 38	Pevnosti, objemové hmotnosti a smrštění popílkových geopolymerních malt vystavených působení vysokých teplot	114
Tab. 39	Pevnosti a korozní koeficienty popílkových geopolimerů uložených v roztoku kyseliny chlorovodíkové	118
Tab. 40	Hodnoty pevností a korozních koeficientů popílkových geopolimerů uložených v roztoku síranu sodného	120
Tab. 41	Složení směsí pro výrobu zkušebních těles aktivací mletých střepů TONDACH .	127
Tab. 42	Vlastnosti zkušebních těles geopolimerů připravených aktivací CM.....	127
Tab. 43	Složení směsí pro výrobu geopolimeru z prachu z broušení cihel HELUZ	131
Tab. 44	Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací PH různými aktivátory	131
Tab. 45	Složení směsí pro výrobu geopolimerů z mleté antuky CIVAS.....	134
Tab. 46	Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací AM různými aktivátory	134
Tab. 47	Složení směsí pro výrobu zkušebních těles ze směsi popílku CH a metakaolinu ..	136
Tab. 48	Vlastnosti zkušebních těles připravených aktivací směsi popílku CH a MK.....	137
Tab. 49	Složení směsi pro výrobu geopolimerů ze směsi popílku CH a CM mletých cihelných střepů TONDACH.	139
Tab. 50	Vlastnosti geopolimerů připravených aktivací směsi CH a CM	139
Tab. 51	Složení receptur pro výrobu geopolimerů ze směsi popílku CH a PH prachu z broušení cihel HELUZ.....	146
Tab. 52	Výsledné vlastnosti geopolimerů připravených aktivací CH a PH	146

16 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schéma základních geopolymerních struktur dle Davidovitse [6]	14
Obr. 2 Semi-schématická struktura K-poly(sialát-siloxonátu) [22]	15
Obr. 3 Semi-schématická struktura Na-poly(sialát-siloxonátu)[31].....	15
Obr. 4 Koncepční model procesu geopolymeryce[9].....	16
Obr. 5 Hydrotermální polykondenzace Na – Poly(sialátu)[68].....	27
Obr. 6 Cu-K α RTG difraktogram (a) metakaolin (MetaStar 501, Imerys, UK) a (b) metakaolin/křemičitan draselný geopolymery s jmenovitým složením K ₂ O.Al ₂ O ₃ .2.65SiO ₂ vytvrzený na 70°C po dobu 24h. Všechny krystalické píky jsou přiřazeny k nečistotám v metakaolinu: muskovit (M) a křemen (Q).....	28
Obr. 7 Závislost (vztah) mezi celkovou reakční entalpií a pevností produktu v geopolymery formovaného aktivací metakaolinu s křemičitanem sodným. Chybové úsečky reprezentují jednu směrodatnou odchylku [37].....	30
Obr. 8 Snímky ze SEM (a) geopolymery na bázi popílku a (b) geopolymery na bázi metakaolinu aktivované roztokem křemičitanu sodného s poměrem SiO ₂ /Na ₂ O = 2, snímky (c) geopolymery na bázi popílku a (d) geopolymery na bázi metakaolinu aktivované roztokem hydroxidu sodného [81,86].	32
Obr. 9 Snímek ze SEM vnitřní struktury popílkového geopolymery [21]	33
Obr. 10 Schéma přípravy geopolymerních materiálů.....	39
Obr. 11 Distribuce velikosti částic metakaolinu MEFISTO K05.....	53
Obr. 12 Snímek metakaolinu MEFISTO K05 z REM, zvětšeno 3000 \times (foto P. Bayer).....	53
Obr. 13 Distribuce velikosti částic hnědouhelného popílku Chvaletice.....	55
Obr. 14 Snímek popílku Chvaletice z REM, zvětšeno 5000 \times (foto P. Bayer).....	56
Obr. 15 Distribuce velikosti částic černouhelného popílku Dětmárovice.....	57
Obr. 16 Snímek popílku Dětmárovice REM, zvětšeno 5000 \times (foto P. Bayer).....	58
Obr. 18 Distribuce velikosti částic mletých cihelných střepů.....	60
Obr. 19 Snímek z REM mletých cihelných střepů TONDACH, zvětšeno 5000 \times	61
Obr. 20 Distribuce velikosti částic cihelného prachu.....	62
Obr. 21 Snímek z REM cihelného prachu z cihel, zvětšeno 10000 \times (foto P. Bayer).....	63
Obr. 22 Distribuce velikosti částic mleté antuky CS1.....	64
Obr. 23 Snímek z REM mleté antuky CS1, zvětšeno 5000 \times (foto P. Bayer).....	65
Obr. 24 Vývoj pevností v tahu za ohybu geopolymery v čase.....	71
Obr. 25 Vývoj pevností v tlaku geopolymery v čase.....	71

Obr. 26 Objemová hmotnost a smrštění geopolymery v závislosti na stáří vzorků	72
Obr. 27 Snímky z REM mikrostruktury geopolymery.....	73
Obr. 28 Pevnost v tlaku zkušebních těles v závislosti na množství aktivátoru a druhu aktivovaného popílku	76
Obr. 29 Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles v závislosti na množství aktivátoru a druhu aktivovaného popílku	76
Obr. 30 Pevnost v tahu za ohybu těles připravených aktivací popílku CH v závislosti nahodně silikátového modulu Ms roztoku aktivátoru	79
Obr. 31 Pevnost v tlaku těles připravených aktivací popílku CH v závislosti na hodnotě silikátového modulu Ms roztoku aktivátoru	79
Obr. 32 Pevnost v tahu za ohybu vzorků připravených aktivací pomletého popílku CH v závislosti na hodnotě silikátového modulu Ms roztoku aktivátoru	81
Obr. 33 Pevnost v tlaku vzorků připravených aktivací pomletého popílku CH v závislosti na hodnotě silikátového modulu Ms roztoku aktivátoru	81
Obr. 34 Srovnávací graf pro hodnoty pevností v tahu za ohybu zkušebních těles vyrobených z neupravovaného a upravovaného popílku Chvaletice.....	82
Obr. 35 Srovnávací graf pro hodnoty pevností v tlaku zkušebních těles vyrobených z neupravovaného a upravovaného popílku Chvaletice.....	82
Obr. 36 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z popílku CH na dávce roztoku aktivátoru a stáří vzorků	84
Obr. 37 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z popílku CH na množství aktivátoru a stáří vzorků	85
Obr. 38 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,0 – suché uložení.	87
Obr. 39 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,3 – suché uložení	88
Obr. 40 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,6 – suché uložení	88
Obr. 41 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,0 – suché uložení	89
Obr. 42 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,3 – suché uložení.....	89
Obr. 43 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,6 – suché uložení.....	90
Obr. 44 Závislost objemové hmotnosti zkušebních těles po 360 dnech uložení na dávce a silikátovém modulu Ms roztoku aktivátoru	90

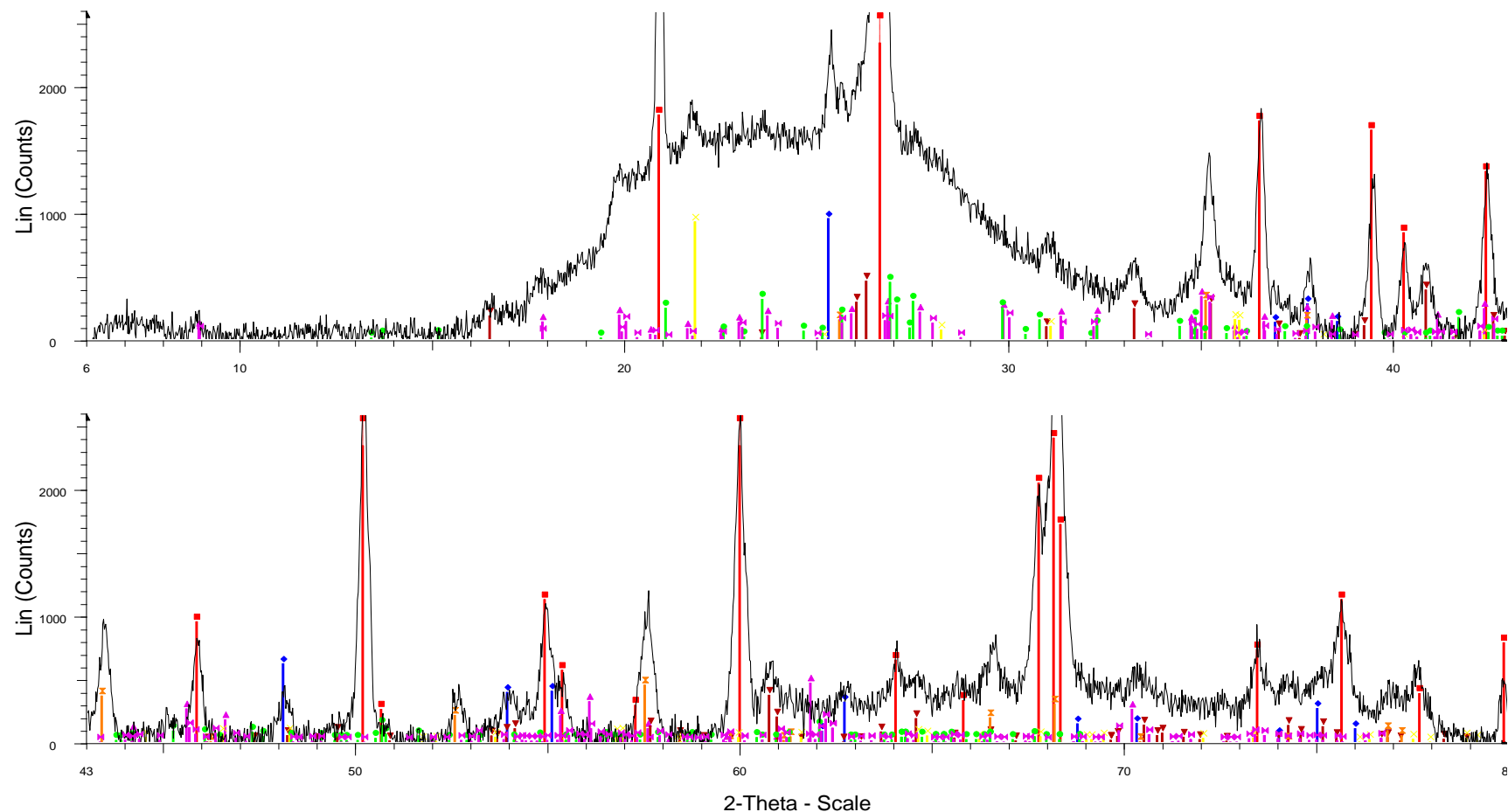
Obr. 45 Závislost smrštění zkušebních těles po 360 dnech uložení na dávce a silikátovém modulu Ms roztoku aktivátoru	91
Obr. 46 Souhrnné výsledky pevností v tahu za ohybu popílkových geopolymérů uložených v laboratorních podmínkách v závislosti na množství, silikátovém modulu roztoku aktivátoru a stáří geopolymérů	92
Obr. 47 Souhrnné výsledky pevností v tlaku popílkových geopolymérů uložených v laboratorních podmínkách v závislosti na množství, silikátovém modulu roztoku aktivátoru a stáří geopolymérů.	92
Obr. 48 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,0 – vlhké uložení.	94
Obr. 49 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,3 – vlhké uložení.	94
Obr. 50 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,6 – vlhké uložení.	95
Obr. 51 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,0 – vlhké uložení	95
Obr. 52 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,3 - vlhké uložení.	96
Obr. 53 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles geopolyméru z CH na dávce aktivátoru a stáří vzorků aktivovaných roztokem aktivátoru o Ms = 1,6 – vlhké uložení.....	96
Obr. 54 Souhrnné výsledky pevnosti v tahu za ohybu popílkových geopolymérů uložených ve vlhkém prostředí v závislosti na množství aktivátoru, silikátovém modulu a stáří vzorků....	97
Obr. 55 Souhrnné výsledky pevnosti v tlaku pop. geopolymérů ve vlhkém prostředí v závislosti na množství, hodnotě modulu Ms roztoku aktivátoru a stáří vzorků.	98
Obr. 56 Souhrnný graf hodnot pevností v tahu za ohybu popílkových geopolymérů v závislosti na dávce a hodnotě silikátového modulu Ms aktivátoru, stáří a způsobu uložení zkušebních těles.	99
Obr. 57 Souhrnný graf pevností v tlaku pop. geopolymérů v závislosti na dávce a hodnotě silikátového modulu Ms aktivátoru, stáří a způsobu uložení zkušebních těles.....	100
Obr. 58 Vliv teploty ošetřování na pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles.....	102
Obr. 59 Vliv teploty ošetřování na pevnost v tlaku zkušebních těles z popílku CH.....	102
Obr. 60 Závislost pevnosti v tahu za ohybu popílkových geopolymerních malt na množství kameniva, stáří a silikátovém modulu roztoku aktivátoru	104
Obr. 61 Závislost pevnosti v tlaku popílkových geopolymerních malt na množství kameniva, stáří vzorků a silikátovém modulu roztoku aktivátoru	105

Obr. 62	Závislost objemové hmotnosti popílkových geopolymerních malt na hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru, množství kameniva a stáří vzorků	106
Obr. 63	Snímky z REM popílkového geopolymerního aktivovaného roztokem aktivátoru o $M_s = 1,0$ a dávce 25 % hm.	107
Obr. 64	Snímky z REM popílkového geopolymerního aktivovaného roztokem o $M_s = 1,3$ a dávce aktivátoru 25 % hm.	108
Obr. 65	Snímky vnitřní struktury pořízené z REM popílkového geopolymerního aktivovaného roztokem o $M_s = 1,6$ a dávce aktivátoru 25 % hm.	109
Obr. 66	Výsledky rtuťové porozimetrie popílkových (CH) geopolymerních	110
Obr. 67	Statický modul pružnosti: aritmetické průměry a výběrové směrodatné odchylky	113
Obr. 68	Efektivní lomová houževnatost: aritmetické průměry a výběrové směrodatné odchylky	113
Obr. 69	Efektivní houževnatost: aritmetické průměry a výběrové směrodatné odchylky	113
Obr. 70	Specifická lomová energie: aritmet. průměry a výběrové směrodatné odchylky	113
Obr. 71	Vliv působení vysokých teplot (1000 °C) na pevnost v tahu za ohybu popílkových geopolymerních malt v závislosti na dávce kameniva a hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru.	115
Obr. 72	Vliv působení vysokých teplot (1000 °C) na pevnost v tlaku popílkových geopolymerních malt v závislosti na dávce kameniva a hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru	116
Obr. 73	Smrštění geopolymerních malt vystavených působení teplotě 1000 °C v závislosti na poměru popílku a písku a hodnotě silikátového modulu roztoku aktivátoru.	117
Obr. 74	Pevnost v tahu za ohybu popílkových geopolymerních uložených v korozním prostředí kyseliny chlorovodíkové	119
Obr. 75	Pevnost v tlaku popílkových geopolymerních uložených v korozním prostředí kyseliny chlorovodíkové	120
Obr. 76	Pevnost v tahu za ohybu popílkových geopolymerních uložených v korozním prostředí síranu sodného	121
Obr. 77	Pevnost v tlaku popílkových geopolymerních uložených v korozním prostředí roztoku síranu sodného	121
Obr. 78	Snímky mikrostruktury referenčních popílkových geopolymerních připravených aktivací popílku Chvaletice.	122
Obr. 79	Snímky z REM mikrostruktury popílkového geopolymerního vystaveného působení kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,001 mol/l (pH=3)	123
Obr. 80	Snímky z REM mikrostruktury popílkového geopolymerního vystaveného působení síranu sodného	125

Obr. 81 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z CM na hodnotě Ms aktivátoru a stáří vzorků	128
Obr. 82 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z CM na hodnotě Ms aktivátoru a stáří vzorků	129
Obr. 83 Snímky z REM aktivovaných mletých střepů TONDACH (CM)	130
Obr. 84 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z PH na hodnotě Ms aktivátoru a stáří vzorků	132
Obr. 85 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z PH na hodnotě Ms aktivátoru a stáří vzorků	132
Obr. 86 Snímky z REM cihelného geopolymery připraveného aktivací prachu z broušení cihel HELUZ.	133
Obr. 87 Závislost pevnosti v tahu za ohybu zkušebních těles z AM na hodnotě Ms aktivátoru a stáří vzorků	135
Obr. 88 Závislost pevnosti v tlaku zkušebních těles z AM na hodnotě Ms aktivátoru a stáří vzorků	135
Obr. 89 Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles připravených aktivací popílku CH a metakaolinu	137
Obr. 90 Pevnost v tlaku zkušebních těles připravených aktivací popílku CH a MK.....	138
Obr. 91 Pevnost v tahu za ohybu geopolymery připravených ze směsi CH a CM	140
Obr. 92 Pevnost v tlaku geopolymery připravených ze směsi CH a CM	141
Obr. 93 Foto vzorků popílko-cihelných geopolymery připravených aktivací PCH a CM. ..	142
Obr. 94 Výsledky porozimetrie geopolymery připravených aktivací směsi CH a CM.....	142
Obr. 95 Snímky z REM vzorků připravených aktivací směsi tvořené 75 % hmot. PCH a 25 % hmot. CM.	144
Obr. 96 Snímky z REM vzorků připravených aktivací směsi tvořené z 50 % hmot. CH a 50 % hmot. CM.	145
Obr. 97 Snímky z REM vzorků připravených aktivací ze směsi tvořené 25 % hmot. CH a 75 % hmot. CM.	146
Obr. 98 Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles připravených aktivací CH a PH.....	147
Obr. 99 Pevnost v tlaku zkušebních těles připravených aktivací CH a PH	148

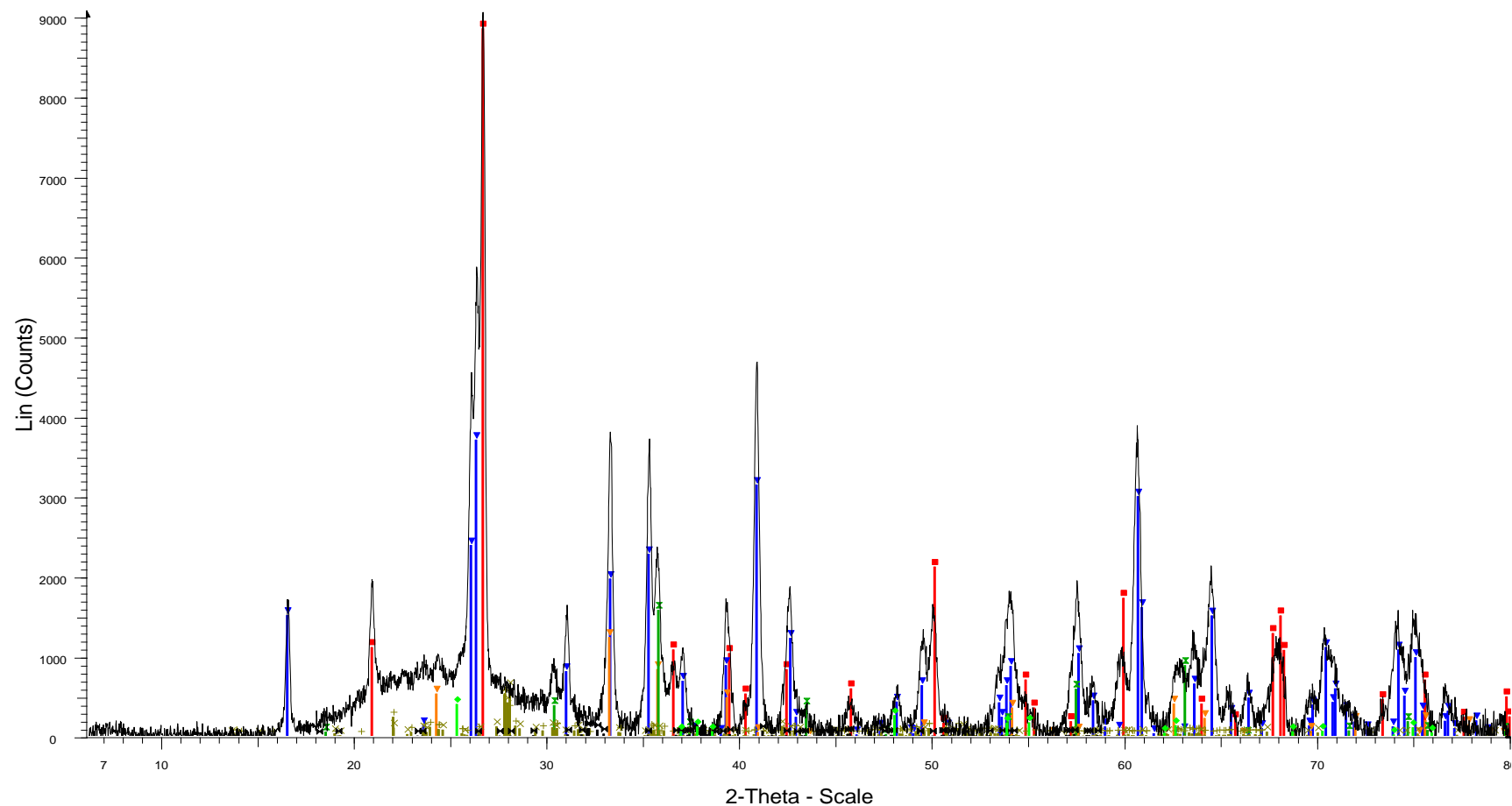
17 PŘÍLOHY

Příloha 1 – Difraktogram metakaolinu MEFISTO K05



- PR-MK - File: PR-MK.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 6.000 ° - En
 Operations: X Offset 0.098 | Background 0.174,1.000 | Background
- Quartz, syn - SiO₂ - Hexagonal - 00-046-1045 (*) - I/lc PDF 3.4 - Y:
- Anatase, syn - TiO₂ - Tetragonal - 00-021-1272 (*) - I/lc PDF 3.3 - Y
- Illite - KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Monoclinic - 00-002-0056 (D) - Y: 2.75
- Muscovite - K_{0.96}Al_{1.88}(Si₃Al)_{0.955}O₁₀((OH)_{1.80}O_{0.2}) - Monoclinic
- Mullite, syn - Al_{2.3}Si₇O_{4.85} - Orthorhombic - 01-074-2419 (C) - I/lc
- Corundum, syn - Al₂O₃ - Rhombo.H.axes - 01-083-2080 (A) - I/lc P
- Cristobalite low - SiO₂ - Tetragonal - 01-076-0941 (C) - I/lc PDF 5.1
- Orthoclase - KAlSi₃O₈ - Monoclinic - 00-031-0966 (*) - Y: 2.68 % - d

Příloha 2 – Difraktogram hnědouhelného popíku Chvaletice

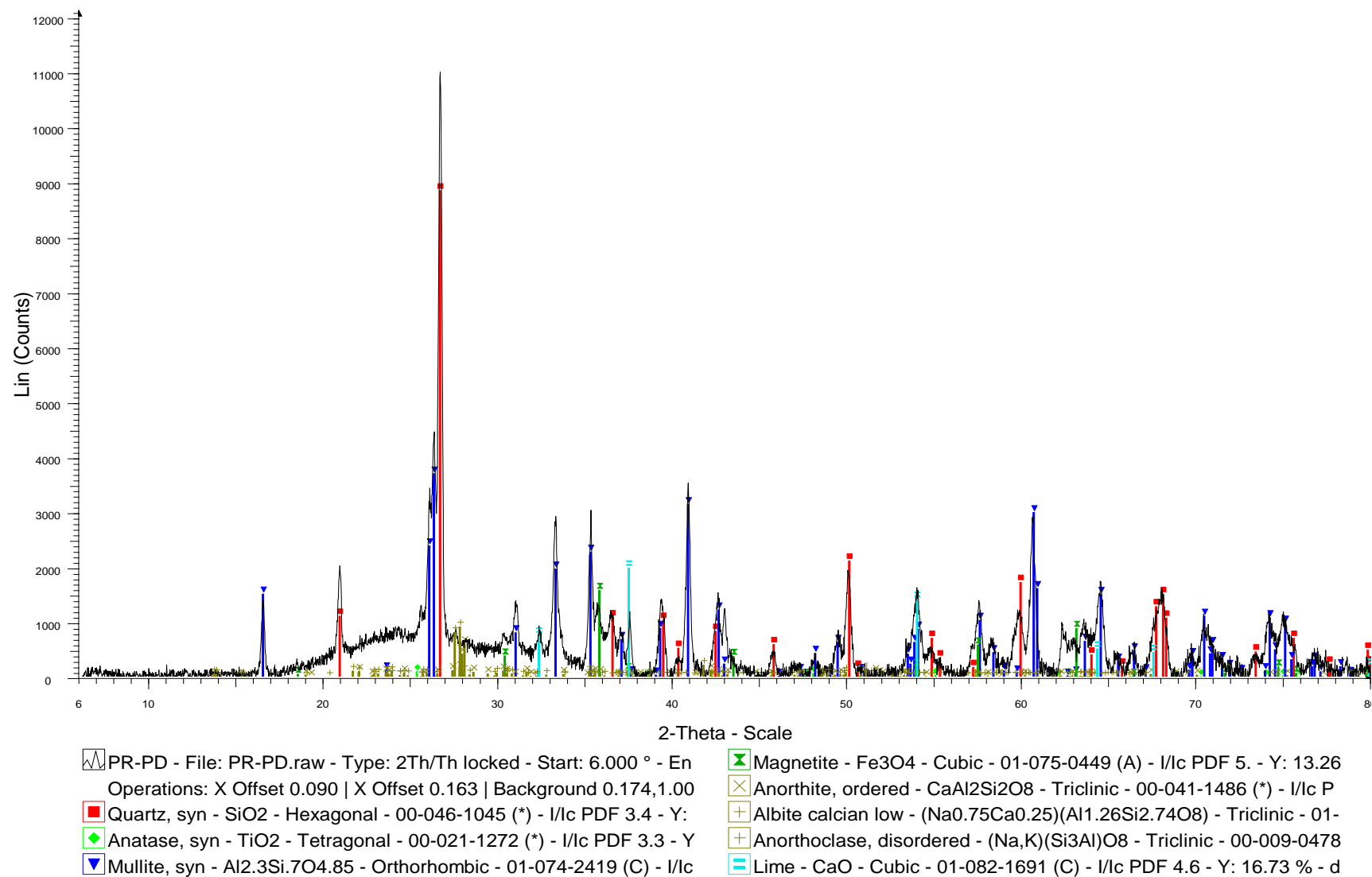


PR-PCH - File: PR-PCH.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 6.000 ° -
Operations: X Offset 0.131 | Background 0.174,1.000 | Import

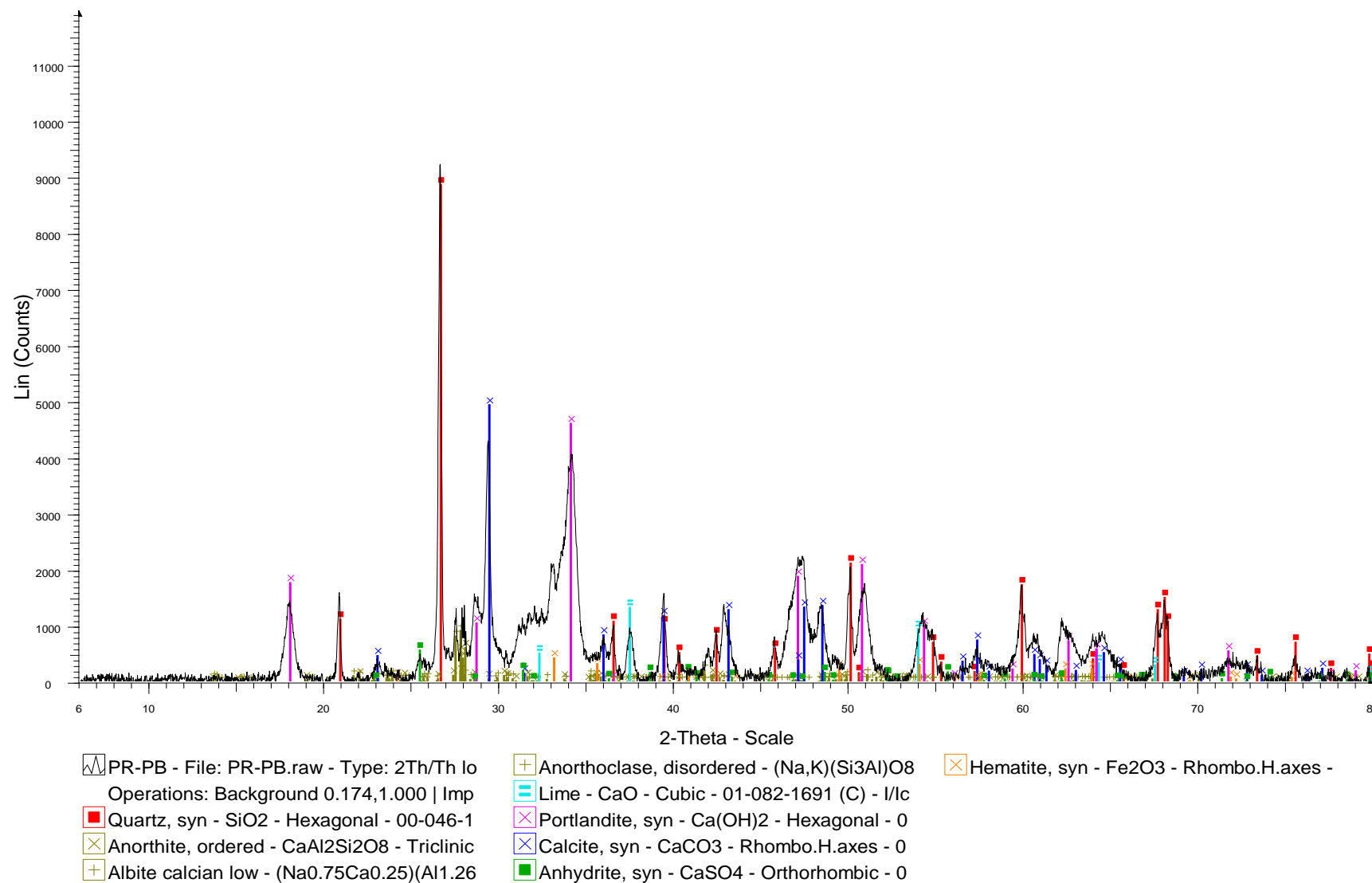
Quartz, syn - SiO₂ - Hexagonal - 00-046-1045 (*) - I/lc PDF 3.4 - Y:
Anatase, syn - TiO₂ - Tetragonal - 00-021-1272 (*) - I/lc PDF 3.3 - Y:
Mullite, syn - Al₂Si₇O_{4.85} - Orthorhombic - 01-074-2419 (C) - I/lc

Hematite - Fe₂O₃ - Rhombo.R.axes - 01-085-0987 (A) - I/lc PDF 4. -
Magnetite - Fe₃O₄ - Cubic - 01-075-0449 (A) - I/lc PDF 5. - Y: 17.43
Anorthite, ordered - CaAl₂Si₂O₈ - Triclinic - 00-041-1486 (*) - I/lc P
Albite calcian low - (Na_{0.75}Ca_{0.25})(Al_{1.26}Si_{2.74}O₈) - Triclinic - 01-
Larnite, syn - Ca₂SiO₄ - Monoclinic - 00-033-0302 (*) - Y: 1.08 % -

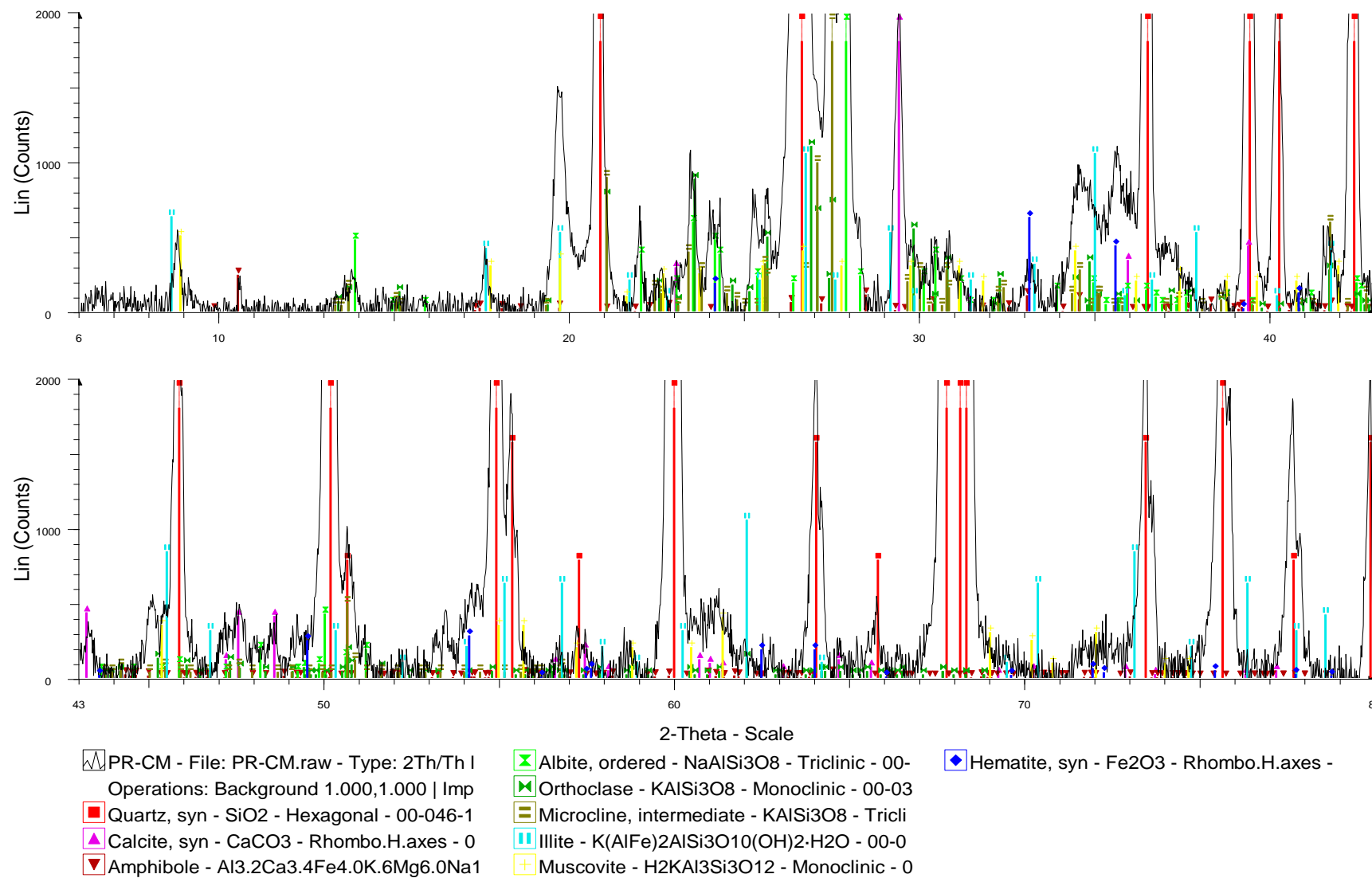
Příloha 3 – Difraktogram černouhelného popíku Dětmárovice



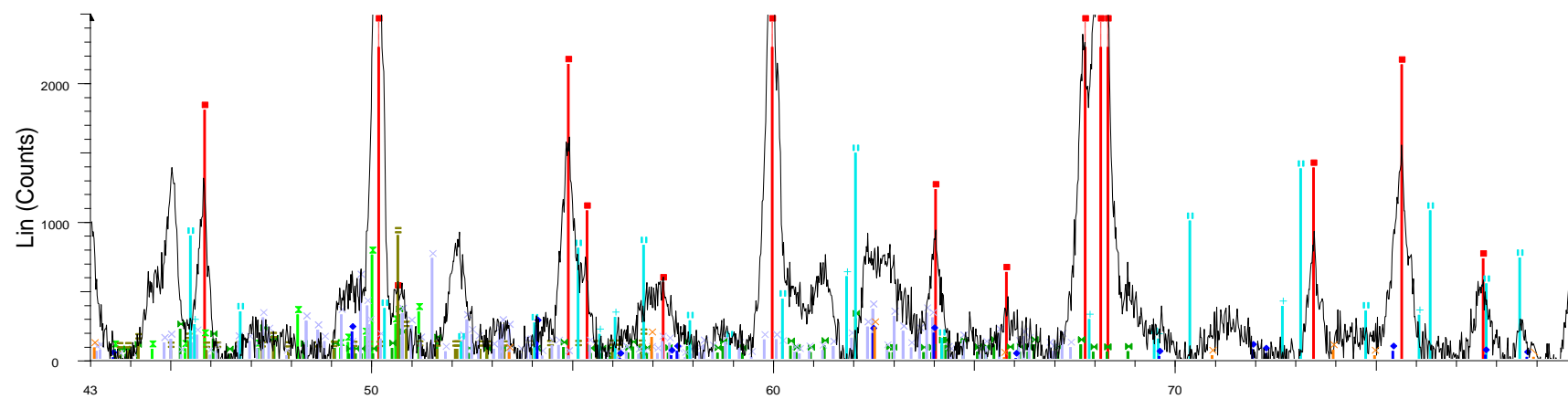
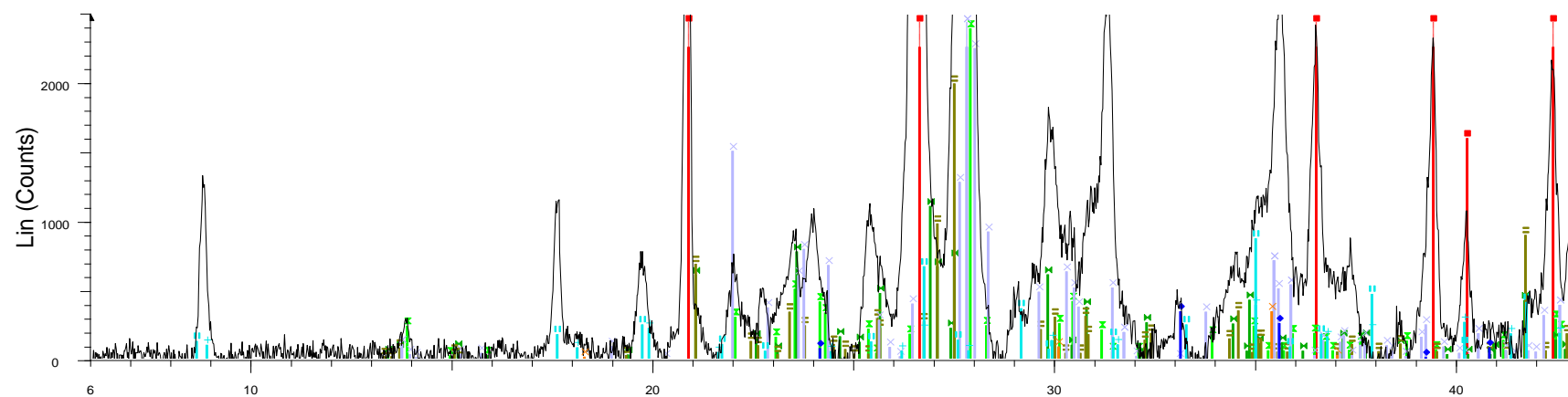
Příloha 4 – Difraktogram popílku ze spalování biomasy



Příloha 5 – Difraktogram mletých cihelných stěpů TONDACH



Příloha 6 – Difraktogram cihelného prachu z broušení cihel HELUZ



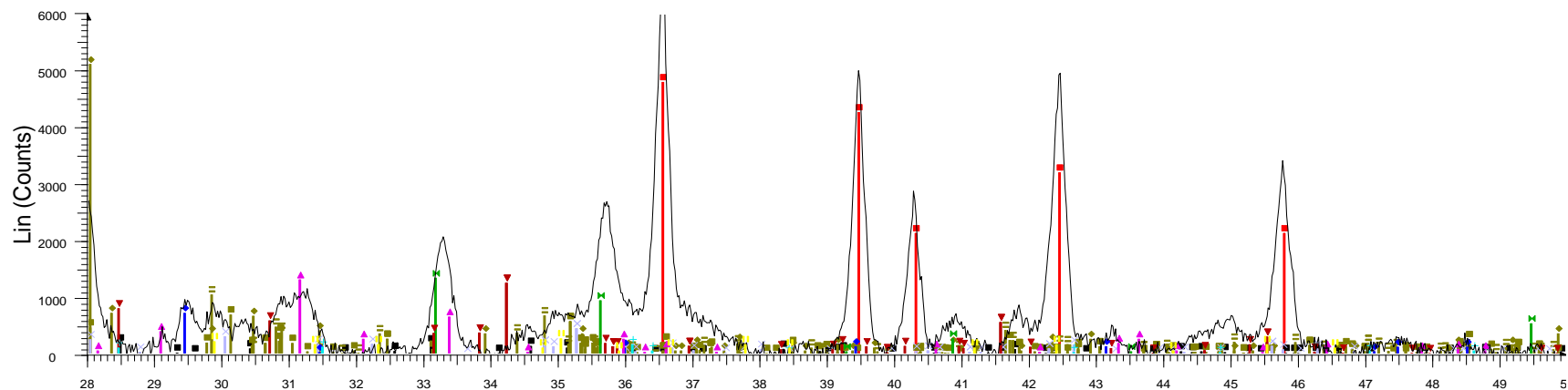
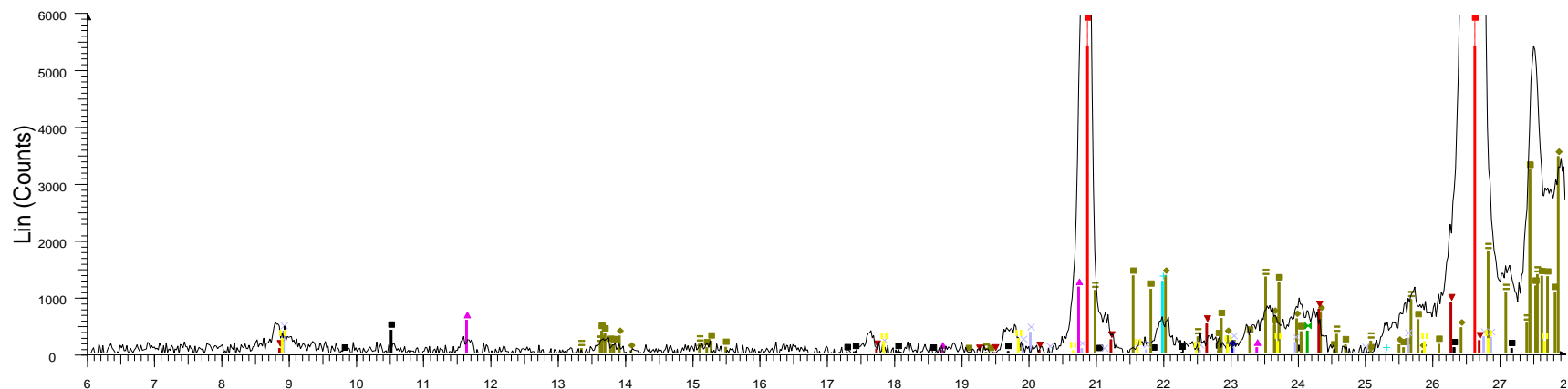
2-Theta - Scale

PR-PH - File: PR-PH.raw - Type: 2Th/Th lo
 Operations: Background 1.000,1.000 | Imp
 Quartz, syn - SiO₂ - Hexagonal - 00-046-1
 Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Triclinic - 00-
 Orthoclase - KAlSi₃O₈ - Monoclinic - 00-03

Microcline, intermediate - KAlSi₃O₈ - Tricli
 Andesine - Na_{0.622}Ca_{0.368}Al_{1.29}Si_{2.71}O
 Illite - K(AlFe)₂AlSi₃O₁₀(OH)₂·H₂O - 00-0
 Illite - 2K₂O·3MgO·Al₂O₃·24SiO₂·12H₂O -
 Hematite, syn - Fe₂O₃ - Rhombo.H.axes -

Magnetite, syn - Fe₃O₄ - Cubic - 0

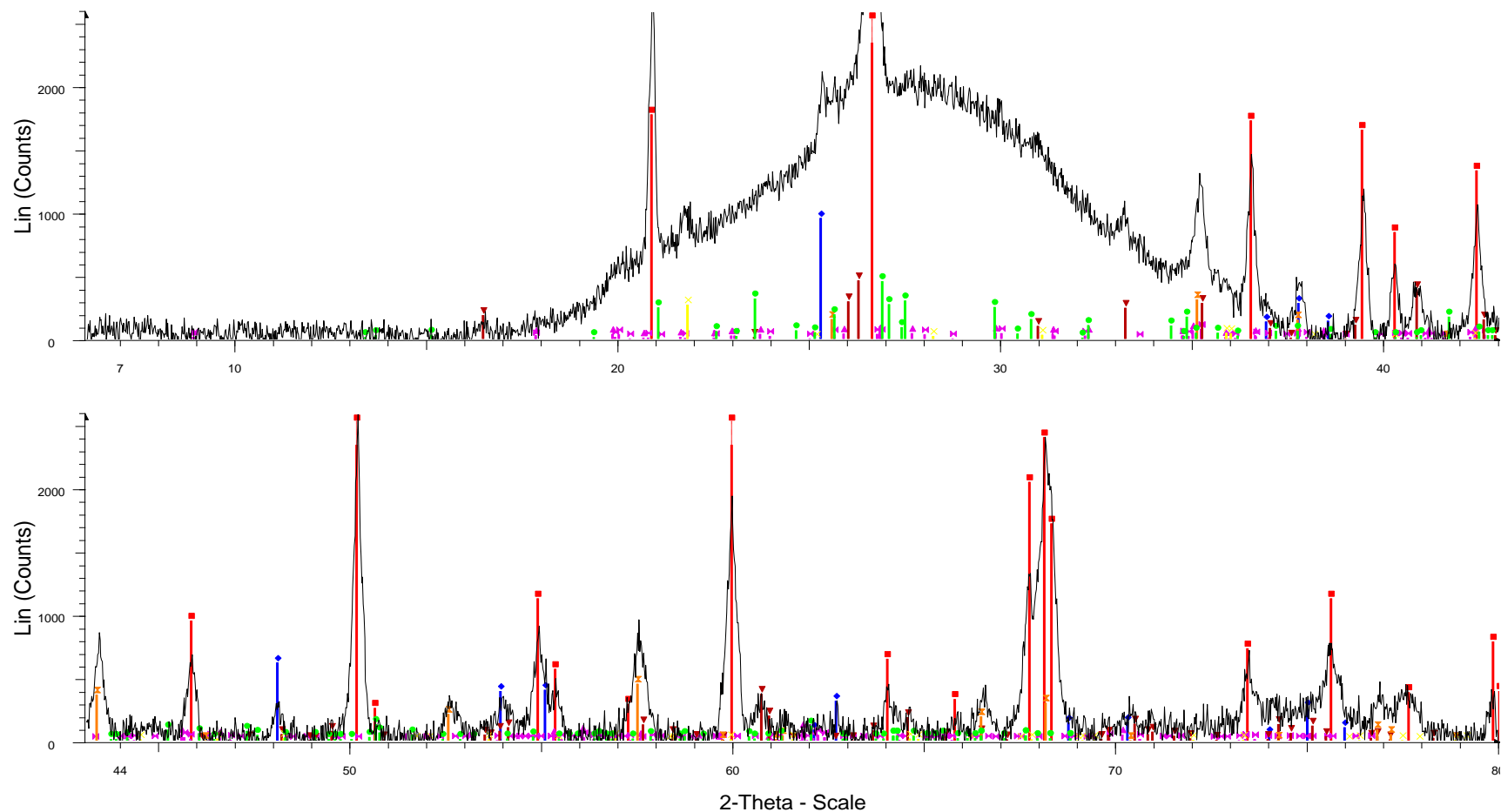
Příloha 7 – Difraktogram mleté antuky CS1



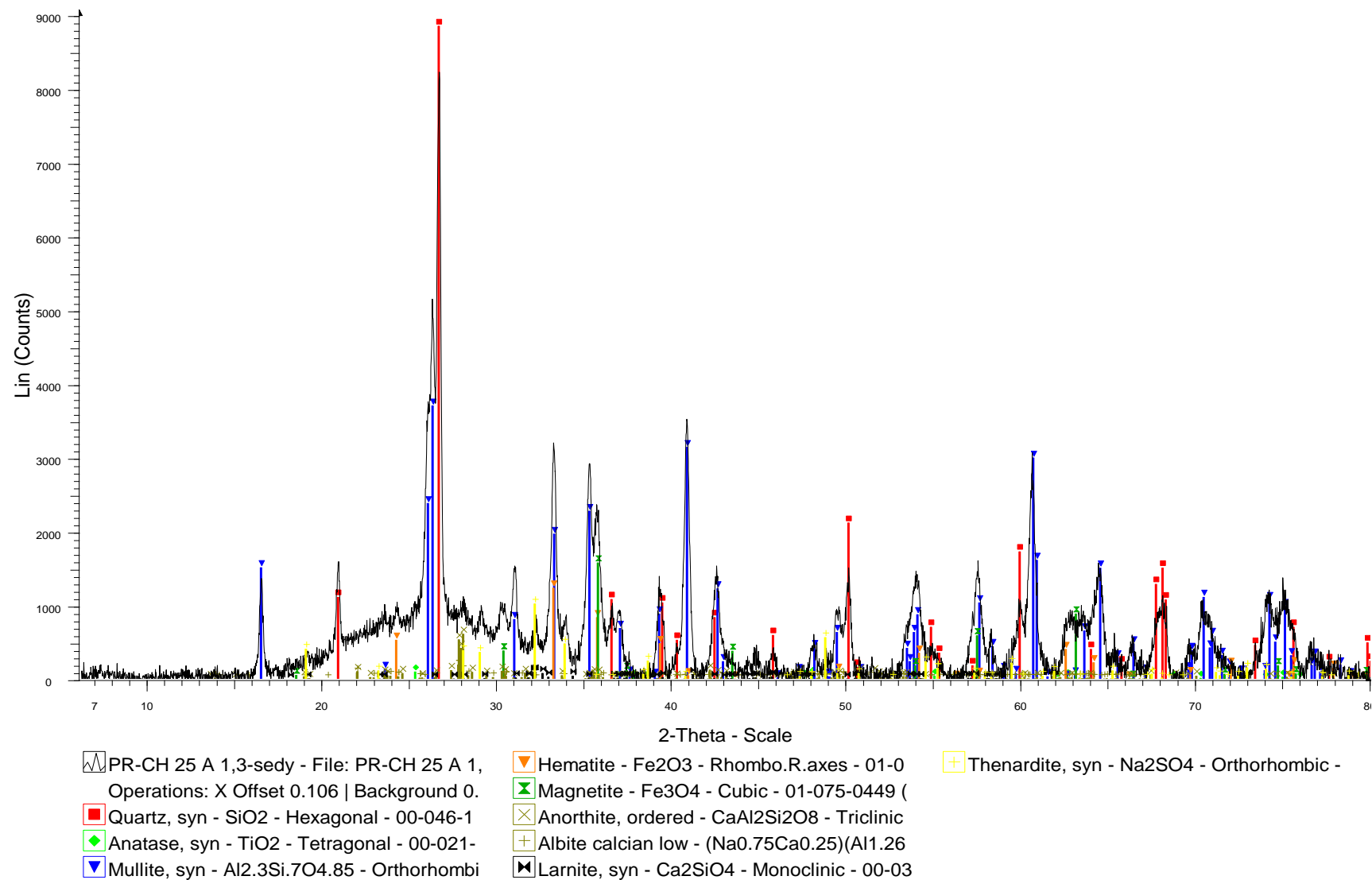
2-Theta - Scale

- | | | |
|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> TO-antuka - File: TO-antuka.raw - Type: 2T Operations: Background 1.000,1.000 Imp Quartz, syn - SiO₂ - Hexagonal - 00-046-1 Amphibole - Al_{3.2}Ca_{3.4}Fe_{4.0}K_{0.6}Mg_{6.0}Na₁ Anorthoclase - (Na_{0.667}K_{0.333})(AlSi₃O₈) | <ul style="list-style-type: none"> Orthoclase - K(AlSi₃O₈) - Monoclinic - 01- Albite, calcian, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)₃ Albite high - Na(AlSi₃O₈) - Triclinic - 01-08 Hematite, syn - Fe₂O₃ - Rhombo.H.axes - Illite - KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Monoclinic - 0 | <ul style="list-style-type: none"> Muscovite - K_{0.96}Al_{1.88}(Si₃Al)_{0.955}O₁₀((Biotit - (K_{0.82}Ba_{1.1})(Mg_{5.07}Fe_{0.55}Al_{0.33}) Calcite, syn - CaCO₃ - Rhombo.H.axes - 0 Gypsum - CaSO₄·2H₂O - Monoclinic - 00-0 Cristobalite, syn - SiO₂ - Tetragonal - 00-0 |
|--|--|--|

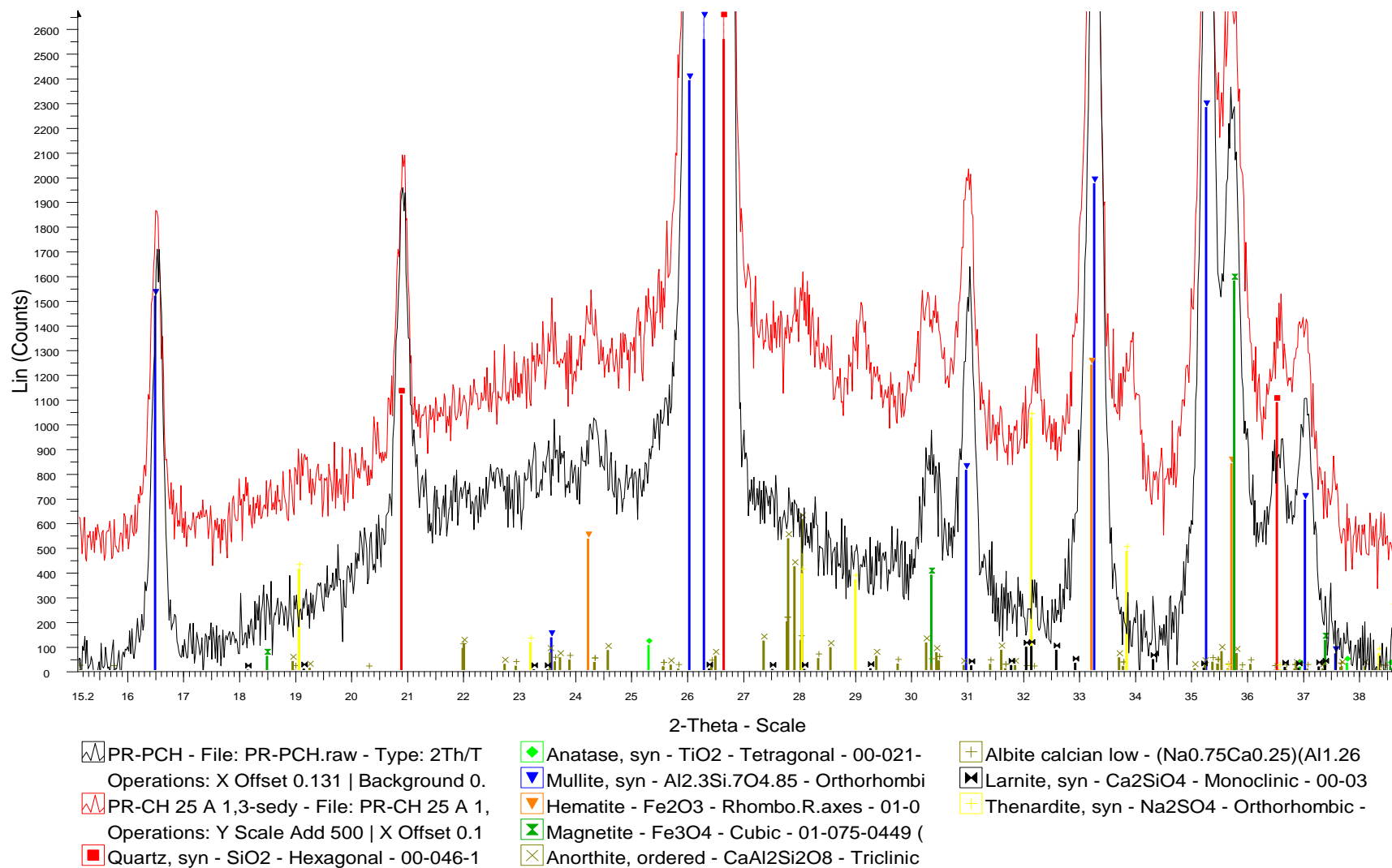
Příloha 8 – Difraktogram geopolymeru připraveného aktivací metakaolinu MEFISTO K05



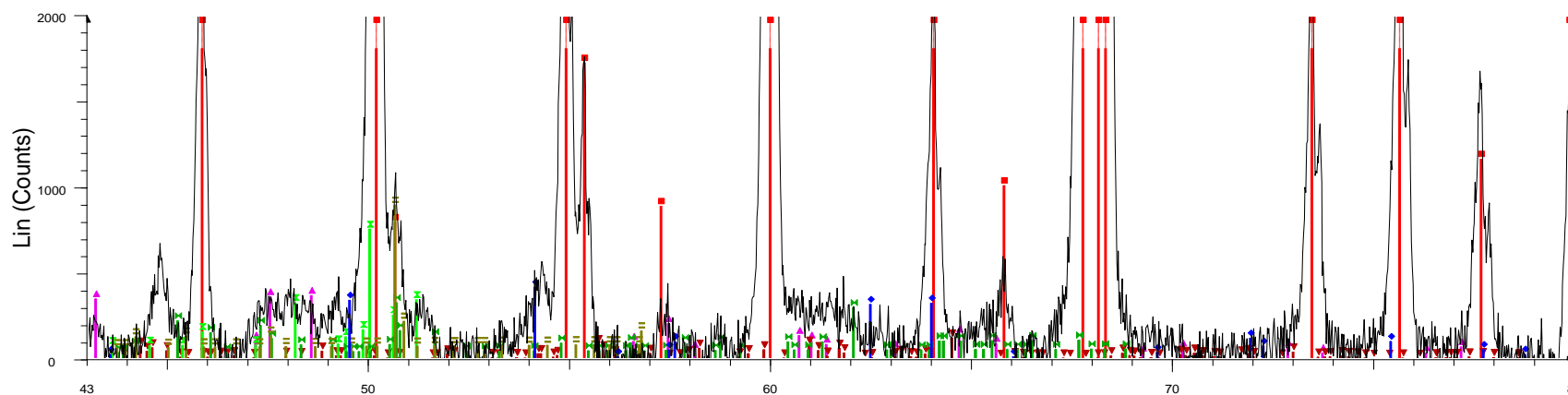
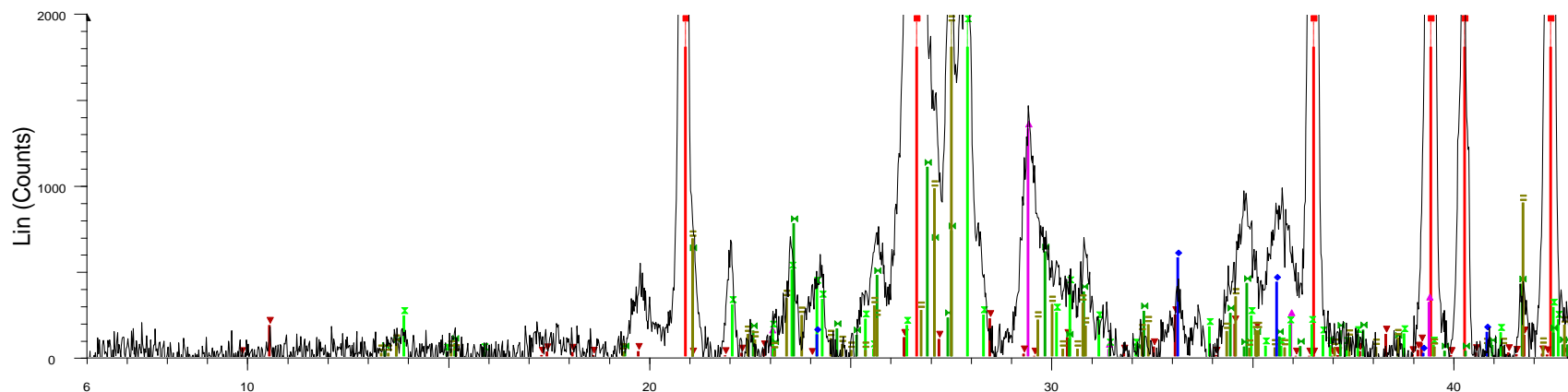
- | | |
|---|--|
| <p>PR-GEOP - File: PR-GEOP.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 6.000
 Operations: X Offset 0.078 Background 0.174,1.000 Import</p> <p>Quartz, syn - SiO₂ - Hexagonal - 00-046-1045 (*) - I/lc PDF 3.4 - Y:</p> <p>Anatase, syn - TiO₂ - Tetragonal - 00-021-1272 (*) - I/lc PDF 3.3 - Y</p> <p>Illite - KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Monoclinic - 00-002-0056 (D) - Y: 0.64</p> | <p>Muscovite - K_{0.96}Al_{1.88}(Si₃Al)_{0.955}O₁₀((OH)_{1.80}O_{0.2}) - Monoclinic</p> <p>Mullite, syn - Al_{2.3}Si₇O_{4.85} - Orthorhombic - 01-074-2419 (C) - I/lc</p> <p>Corundum, syn - Al₂O₃ - Rhombo.H.axes - 01-083-2080 (A) - I/lc P</p> <p>Cristobalite low - SiO₂ - Tetragonal - 01-076-0941 (C) - I/lc PDF 5.1</p> <p>Orthoclase - KAlSi₃O₈ - Monoclinic - 00-031-0966 (*) - Y: 3.12 % - d</p> |
|---|--|

Příloha 9 – Difraktogram vzorku popílkového geopolymery CH25A1,0 připraveného aktivací hnědouhelného popílku Chvaletice

Příloha 10 – Porovnání difraktogramů popílku CH a popílkového geopolymu CH25A1,0



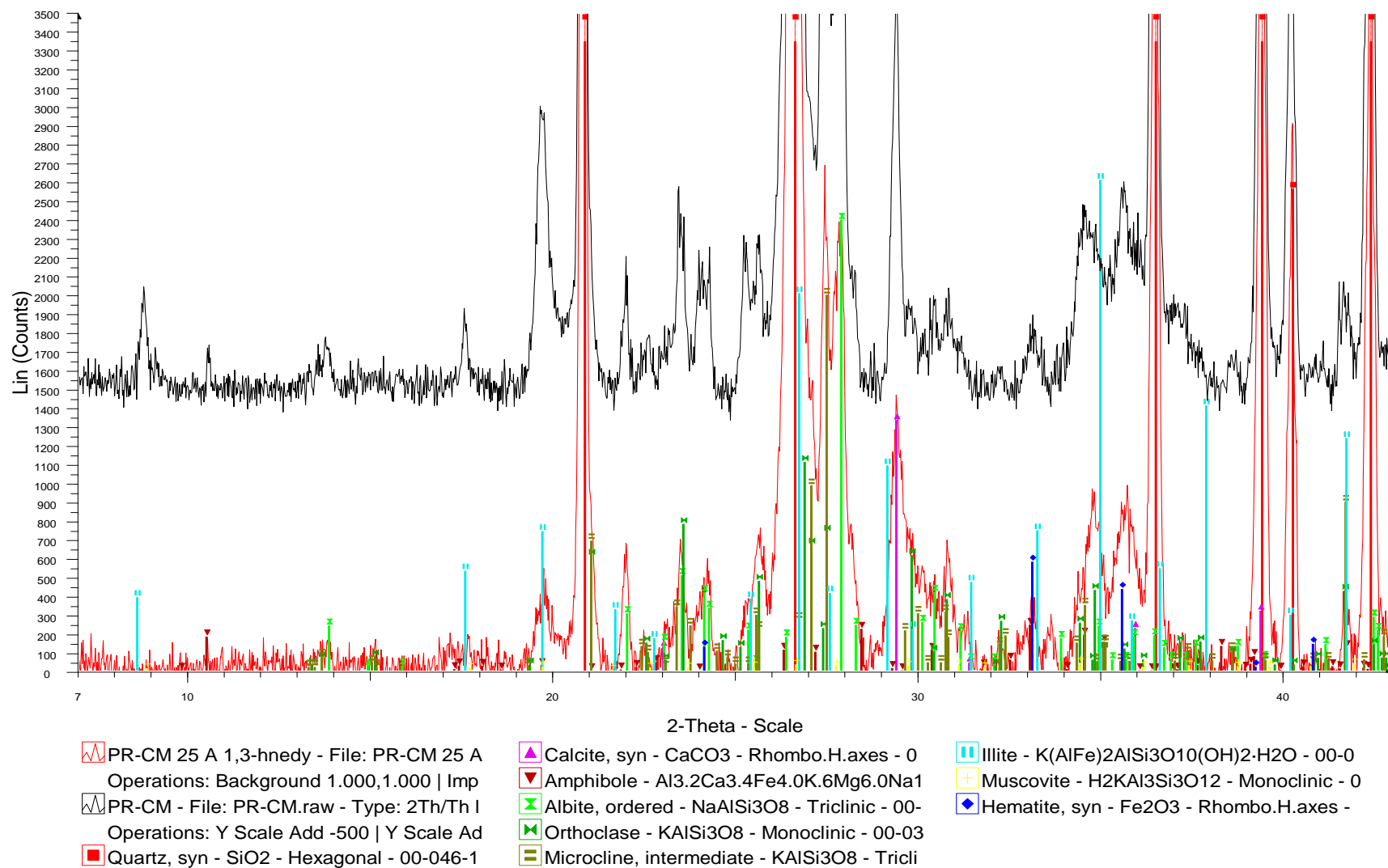
Příloha 11 – Difraktogram vzorku cihelného geopolymeru CM25A1,0, připraveného aktivací mletých cihelných střepek TONDACH



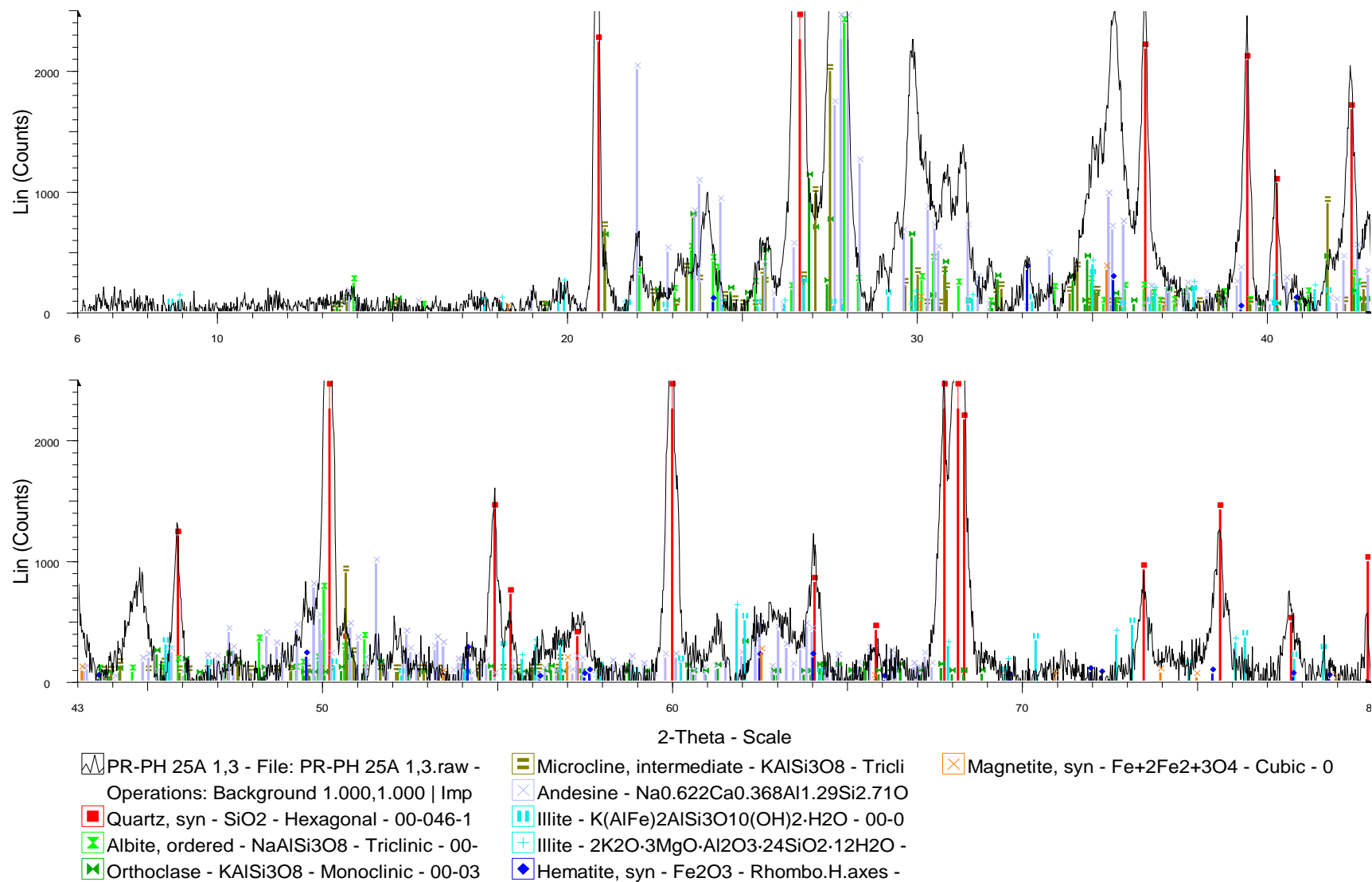
2-Theta - Scale

- PR-CM 25 A 1,3-hnedy - File: PR-CM 25 A 1,3-hnedy.raw - Type: 2
 Operations: Background 1.000,1.000 | Import
- Quartz, syn - SiO₂ - Hexagonal - 00-046-1045 (*) - I/lc PDF 3.4 - Y:
- Calcite, syn - CaCO₃ - Rhombo.H.axes - 00-005-0586 (*) - I/lc PDF
- Amphibole - Al_{3.2}Ca_{3.4}Fe_{4.0}K_{6.0}Mg_{6.0}Na_{1.0}Si_{12.8}O₄₄(OH)₄ - Mon
- Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Triclinic - 00-009-0466 (*) - I/lc PDF 2.
- Orthoclase - KAlSi₃O₈ - Monoclinic - 00-031-0966 (*) - Y: 1.52 % - d
- Microcline, intermediate - KAlSi₃O₈ - Triclinic - 00-019-0932 (I) - Y:
- Hematite, syn - Fe₂O₃ - Rhombo.H.axes - 00-033-0664 (*) - I/lc PD

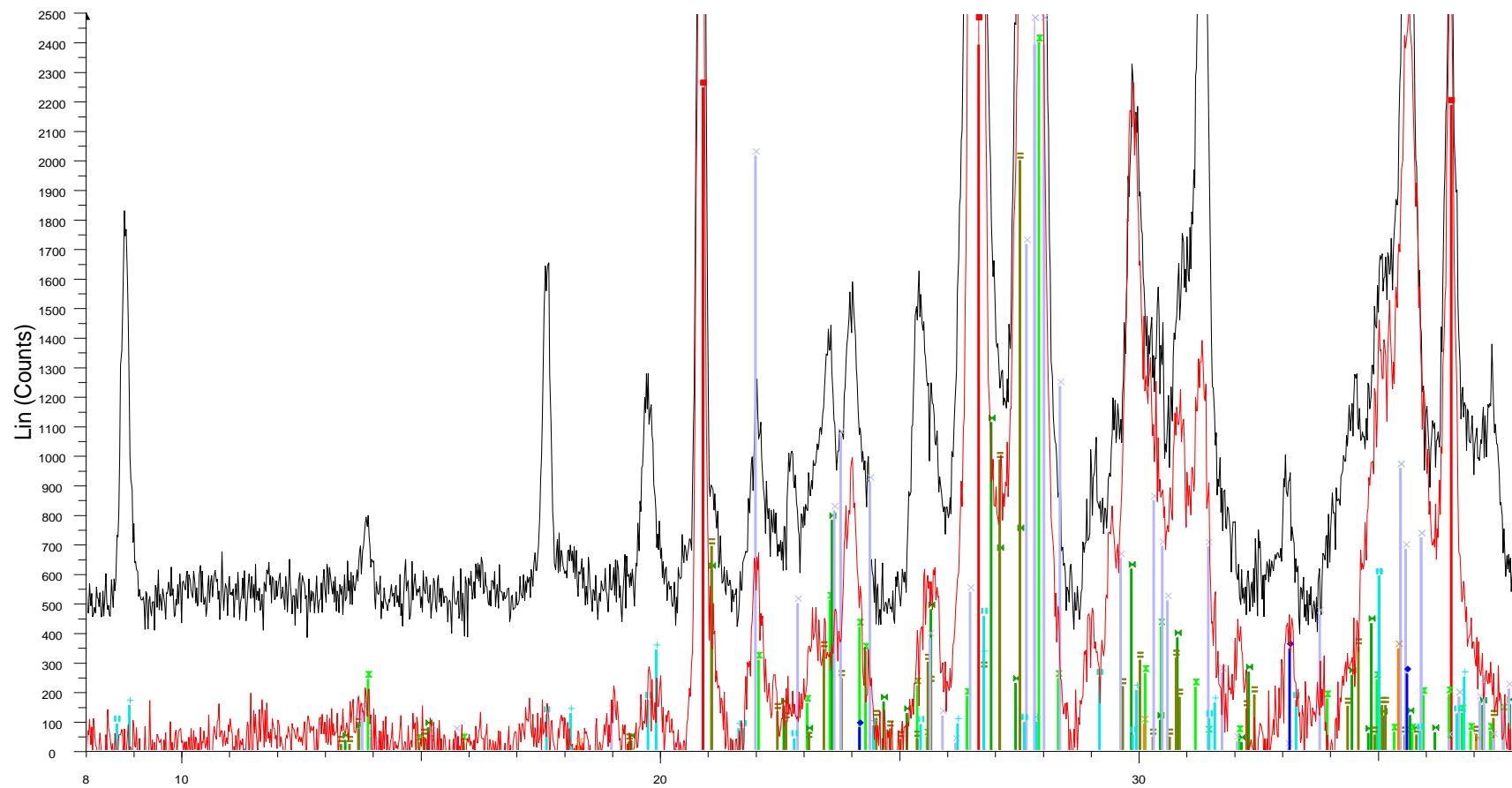
Příloha 12 – Porovnání difraktogramů mletých stěpů CM a cihelného geopolymery.



Příloha 13 – Difraktogram vzorku cihelného geopolymery PH25A1,3, připraveného aktivací prachu z broušení cihel HELUZ



Příloha 14 – Porovnání difraktogramů prachu PH a cihelného geopolymery PH25A1,3



- | | | |
|--|--|---|
| <p> PR-PH 25A 1,3 - File: PR-PH 25A 1,3.raw - Operations: Background 1.000,1.000 Imp
 PR-PH - File: PR-PH.raw - Type: 2Th/Th lo Operations: Y Scale Add 500 Background
 Quartz, syn - SiO₂ - Hexagonal - 00-046-1 </p> | <p> Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Triclinic - 00-03
 Orthoclase - KAlSi₃O₈ - Monoclinic - 00-03
 Microcline, intermediate - KAlSi₃O₈ - Triclinic - 00-03
 Andesine - Na_{0.622}Ca_{0.368}Al_{1.29}Si_{2.71}O₁₀(OH)₂·H₂O - 00-03
 Illite - K(AlFe)2AlSi₃O₁₀(OH)₂·H₂O - 00-03 </p> | <p> Illite - 2K₂O·3MgO·Al₂O₃·24SiO₂·12H₂O - 00-03
 Hematite, syn - Fe₂O₃ - Rhombo.H.axes - 00-03
 Magnetite, syn - Fe₃O₄ - Cubic - 00-03 </p> |
|--|--|---|