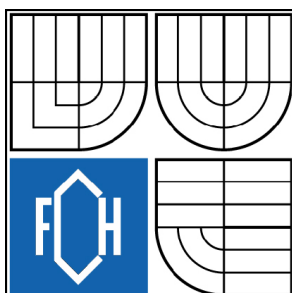


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLU**

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI ALKALICKÉ AKTIVACE OCELÁŘSKÉ STRUSKY

POSSIBILITIES OF ALKALI ACTIVATION OF STEEL SLAG

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. IVA FRÝBORTOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: FCH-BAK0400/2009 Akademický rok: 2009/2010
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): Ing. Iva Frýbortová
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Možnosti alkalické aktivace ocelářské strusky

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše
Analýza surovin
Příprava kopozitů
Zhodnocení užitečných jejich vlastností a návrh využití

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Ing. Iva Frýbortová
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem vlastností alkalicky aktivované ocelářské strusky z hlediska jejího využití jako bezslínkového pojiva. Cílem bylo najít vhodné složení alkalického aktivátoru, které zajistí dobré mechanické vlastnosti připraveného pojiva. Jako aktivátory byly použity hydroxidy sodné a draselné a alkalické křemičitany ve formě prášků i roztoků. Dalším sledovaným pojivovým systémem byla směs ocelářské strusky, fluidního ložového nebo filtrového popílku a vody bez přídavku aktivační složky. U připravených směsí byly stanoveny pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu, dále byl sledován vznik výkvětů a průběh hydratace kalorimetrickým měřením. Mikrostruktura pojiva byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

ABSTRACT

The properties of alkali activated steel slag as a clinker-free binder system was studied in this thesis. The aim was to find the optimal composition of alkaline activator providing good properties of the prepared binder. Sodium and potassium hydroxides and alkaline silicates in the form of solutions and powders were used as the activators. Mixture of steel slag, fluidized bed coal combustion ash and water without any activating ingredient was another binder system studied in this work. Mechanical properties, such as compressive and flexural strength, of the mixtures were determined. Calorimetric measurements were used for the study of hydration process, scanning electron microscopy for the examination of microstructure.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ocelářská struska, alkalická aktivace, fluidní popílek, vodní sklo, hydroxid sodný, hydroxid draselný, druhotná surovina, pevnost

KEY WORDS

Steel slag, alkaline activation, fluidized bed coal combustion ash, water glass, sodium hydroxide, potassium hydroxide, by-product, strength

FRÝBORTOVÁ, I.; Možnosti alkalické aktivace ocelářské strusky. Brno, 2010. 51s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych vyjádřit poděkování vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za odborné rady a pomoc při vypracování bakalářské práce.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1. Historie alkalicky aktivovaných pojiv	2
2.2. Alkalicky aktivovaná struska.....	3
2.2.1. Vysokopeční struska.....	4
2.2.2. Ocelářská struska.....	4
2.2.3. Alkalické aktivátory	5
2.2.4. Další složky struskoalkalického pojiva	6
2.3. Latentně hydraulické vlastnosti strusek.....	6
2.4. Alkalická aktivace	7
2.5. Vlastnosti struskoalkalických pojiv	8
2.6. Fluidní popílký	9
2.6.1. Fluidní spalování uhlí	9
2.6.2. Chemické a fázové složení fluidních popílků.....	10
2.6.3. Hydraulické a pucolánové vlastnosti fluidních popílků	10
2.6.4. Vlastnosti a použití	10
3. CÍL PRÁCE	12
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	13
4.1. Charakteristika vstupních surovin	13
4.1.1. Chemická analýza.....	13
4.1.2. Obsah skelné fáze v ocelářské strusce.....	14
4.1.3. RTG analýza	14
4.1.4. Granulometrie	19
4.2. Příprava čerstvých směsí	21
4.3. Příprava zkušebních vzorků.....	22
4.4. Přehled prováděných zkoušek	23
4.4.1. Pevnost v tahu za ohybu a v tlaku	23
4.4.2. Kalorimetrie.....	23
4.4.3. Výkvětovornost	23
4.4.4. Rastrovací elektronová mikroskopie	23
5. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	24
5.1. Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu	24
5.1.1. Ocelářská struska aktivovaná hydroxidem sodným	24
5.1.2. Ocelářská struska aktivovaná hydroxidem draselným	26
5.1.3. Ocelářská struska aktivovaná tekutým sodným vodním sklem a hydroxidem sodným	28
5.1.4. Ocelářská struska aktivovaná tekutým draselným vodním sklem a hydroxidem draselným	30
5.1.5. Ocelářská struska aktivovaná pevným sodným vodním sklem a hydroxidem sodným	32
5.1.6. Směs ocelářské strusky a fluidního ložového popílku.....	34
5.1.7. Směs ocelářské strusky a fluidního filtrového popílku	36

5.2. Kalorimetrie.....	38
5.3. Výkřetovnost	40
5.4. Rastrovací elektronová mikroskopie	44
6. ZÁVĚR.....	48
7. LITERATURA	50

1. ÚVOD

V posledních letech je stále větší význam je přikládán ochraně životního prostředí. Výroba stavebních hmot patří k nejvíce energeticky náročným odvětvím průmyslu, objevuje se proto snaha vyrábět materiály, které jednak splňují přísné požadavky na co nejehospodárnější produkci, ale také nepředstavují přílišnou zátěž pro životní prostředí. S ohledem na trvale udržitelný rozvoj a snižování emisí skleníkových plynů je třeba využívat i odpadní suroviny z průmyslových a energetických výrob, jako jsou strusky a elektrárenské popílků. V dnešní době je stále velká část objemu těchto cenných druhotných surovin ukládána na skládkách. Jejich vhodným zpracováním se jednak omezí množství nevyužitého odpadu, ale také dojde ke snížení spotřeby přírodních zdrojů. Další výhodou je i značná úspora z důvodu nižší ceny oproti primárním surovinám.

Jednou z možností vhodného využití odpadních aluminosilikátových látek je výroba bezsínkových pojiv. Alternativní pojiva na bázi alkalicky aktivovaných strusek se při výrobě betonu používají již od druhé poloviny 20. století, zejména ve státech východní Evropy, ve Skandinávii a v Číně [1]. Pro alkalickou aktivaci lze využít různé druhy strusek, kromě vysokopecních i ocelářské, slévárenské, z výroby neželezných kovů aj., mající vysoký obsah amorfni fáze. Tyto strusky mají latentně hydraulické vlastnosti, které lze aktivovat vhodným aktivátorem. Jako aktivátory se používají nejčastěji křemičitany, hydroxidy a uhličitany sodné nebo draselné. Při hydrataci dochází k rozpouštění skelné fáze a vzniku výjimečně stálých produktů, jejichž složení ovlivňuje řada faktorů, jako je chemické a fázové složení strusky, druh a koncentrace použitého alkalického aktivátoru, jemnost mletí strusky, způsob ošetřování směsi a další. Výsledný materiál má velmi dobré užitné vlastnosti, jako jsou vysoké pevnosti, odolnost proti působení agresivních látek a vysokých teplot [2].

Pro využití alkalicky aktivovaných strusek v inženýrské praxi je nutná detailní znalost chování a vlastností těchto složitých systémů. Jedná se o materiály s velkým potenciálem a širokým rozsahem použití. Cílem výzkumu by neměla být pouze finanční úspora při výrobě betonu, ale spíše příprava trvanlivějších kompozitů s požadovanými vlastnostmi vhodnými pro specifický účel. Nedá se očekávat, že by alkalicky aktivované aluminosilikáty plně nahradily tradiční pojiva, jako je portlandský cement, jejich zařazení do výroby může ale přispět k omezení negativních vlivů stavební výroby na životní prostředí a rozšířit škálu vlastností běžných anorganických pojiv.

2. TEORETICKÁ ČÁST

Nejrozšířenějším stavebním materiálem je beton, jehož celosvětová spotřeba je zhruba 8,8 bilionů tun za rok. Dá se očekávat, že se toto množství díky rozvoji infrastruktury v západních a zejména v rozvojových zemích bude nadále zvyšovat. Výroba portlandského cementu, který se nejčastěji používá jako pojivo, má přitom velmi negativní vliv na životní prostředí. Kromě energetické náročnosti se navíc z každé vyrobené tuny portlandského cementu uvolní až 0,9 tun CO_2 do atmosféry. Ročně tak vzniká 1,6 bilionu tun oxidu uhličitého, což představuje asi 7 % celkových emisí CO_2 [2]. Zefektivněním spalovacího procesu lze toto množství snížit pouze částečně, jelikož polovina objemu CO_2 vzniká kalcinací vápence. Při karbonataci betonu se zpětně spotřebuje jen část z tohoto množství [3]. Jedním z možných řešení snížení negativního vlivu stavební výroby na životní prostředí je částečná náhrada portlandského cementu popílkem, struskou a jinými druhotnými surovinami. Další možností je vývoj bezslínkových pojiv využívajících alkalické aktivace přírodních i odpadních surovin bohatých na obsah SiO_2 a Al_2O_3 [4].

2.1. Historie alkalicky aktivovaných pojiv

Různými druhy pojiv, využívajících hydraulické tvrdnutí druhotných aluminosilikátových surovin za použití alkálií, se různé výzkumy zabývají již od počátku minulého století. První poznatky týkající se alkalické aktivace strusky publikoval Kuhl v 30. letech v Německu. Na něj v zápětí navázali další autoři, z nichž nejrozsáhlejší výzkum provedl Purdon, který se zabýval alkalickou aktivací strusky za použití hydroxidu sodného a sodných solí [5]. Velký posun zaznamenal výzkumný institut na Ukrajině pod vedením prof. Gluchovského, který zajistil průmyslové využití těchto látek na Ukrajině a v Rusku již od roku 1964 [6]. Obrázek 1 je fotografie domu obsahujícího 108 bytových jednotek, který byl postaven v roce 1990 v bývalém Sovětském svazu v městě Novokuznetsk. Jako konstrukční materiál sloužil struskový a popílkový alkalický beton [7]. Gluchovsky se zabýval alkalickou aktivací nejen strusky, ale i popílků, přírodních pucolánů a jílu. Zavedl termín *geocement*, kterým označoval jemně mleté aluminosilikátové suroviny aktivované alkalickými roztoky, vznikajícími jako odpad při průmyslové výrobě.



Obrázek 1 Bytový dům postavený v roce 1990 z popílkového a struskového alkalického betonu v Rusku ve městě Novokuznetsk [7].

Dalším významnou osobností z této oblasti je prof. Davidovits působící ve výzkumném ústavu Geopolymer Institute ve Francii. Na konci 70. let patentoval výsledky výzkumu alkalické aktivace metakaolinu. Pojivo s polymerní strukturou dostalo název *geopolymer* [8]. Kromě toho zkoumal pojiva použitá ve starých románských a egyptských stavbách. Vyslovil hypotézu o stavbě egyptských pyramid z prefabrikovaných bloků, které se svojí strukturou podobají přírodním zeolitům.

Ve Finsku se struskoalkalické pojivo obsahující vysokopecní strusku, aktivátor a superplastifikátor, označované jako F-cement, používá od roku 1983 [9].

Zkušenosti ze zahraničí potvrzují, že struskoalkalické betony splňují vysoké požadavky kladené na konstrukční materiály a jejich použití je možné i v případech, kdy běžné betony nejsou příliš vhodné. Jedná se např. o aplikace vyžadující mimořádnou odolnost materiálu proti působení agresivních chemických látek a vysokých teplot [10] nebo pro solidifikaci nebezpečných odpadních látek, případně pro uchování radioaktivního odpadu.

V české republice probíhá výzkum alkalicky aktivovaných aluminosilikátů již od 80. let minulého století, jejich využití v praxi je ale spíše výjimečné a situaci nepomáhá ani neexistující legislativa a normy. Společnost ŽPSV a. s. zahrnula v roce 2005 do výrobního programu prefabrikované dílce pro podzemní vedení kabelů zhotovených ze samozhutnitelného struskoalkalického betonu (obrázek 2) [11]. Fakulta stavební ČVUT ve spolupráci s Ústavem skla a keramiky VŠCHT v Praze vyvinuly nový typ bezcementového betonu, využívajícího jako pojivo alkalicky aktivované úletové popílky z topenišť, který označují názvem POPbeton [12].



Obrázek 2 Prefabrikované dílce pro vedení kabelů vyrobené ze samozhutnitelného struskoalkalického betonu [11].

2.2. Alkalicky aktivovaná struska

Alkalicky aktivovaná struska je směs jemně mleté strusky a vhodného alkalického aktivátoru, nejčastěji roztoku křemičitanu, hydroxidu nebo uhličitanu sodného nebo draselného. Jelikož se jedná o surovinu, která již prošla výpalem, není třeba žádného tepelného zpracování. Tato směs tuhne a tvrdne působením vody podobně jako portlandský cement a vzniká materiál s vynikajícími užitnými vlastnostmi. Nejvyšší hydraulickou aktivitu vykazují vysokopecní strusky, lze ovšem využít i ocelářské, slévárenské a jiné druhy strusek, které nenašly zatím dalšího využití a jsou ukládány na skládky. Jako alkalické aktivátory lze

rovněž využít odpadní roztoky pocházející z různých průmyslových výroby. Jednotlivé složky struskoalkalického pojiva jsou popsány v následujících kapitolách.

2.2.1. Vysokopecní struska

Vysokopecní struska je odpadní surovinou z výroby železa ve vysoké peci, kde vzniká tavením vápence, koksu a hlinitokřemičitých zbytků po redukcí železné rudy. Při produkci 1 tuny železa vzniká 0,6 tun strusky [3], kterou obecně tvoří 30 – 50 % CaO, 28 – 40 % SiO₂, 8 – 24 % Al₂O₃ a 1 – 18 % MgO. Z mineralogického hlediska struska obsahuje až čtyřicet minerálů, zejména křemičitanů, hlinitokřemičitanů, hlinitanů a železitanů [13]. Fázové složení je dáno především rychlostí chlazení struskové taveniny po odlití z vysoké pece. Při pomalém chlazení vzniká krystalický materiál, jehož hlavní složkou je melilit, což je tuhý roztok gehlenitu (Ca₂Al₂SiO₇) a akermanitu (Ca₂MgSi₂O₇), dále larnit (β-Ca₂SiO₄), pseudowollastonit (α-CaSiO₃) a rankinit (Ca₃Si₂O₇). V kyselých struskách s vysokým obsahem hliníku se vyskytuje anortit (CaAl₂Si₂O₈), při zvýšeném obsahu MgO merwininit (Ca₃Mg(SiO₄)₂), monticellit (CaMgSiO₄) a diopsid (CaMg(SiO₃)₂) [14].

Krystalická fáze přítomná ve strusce nemá žádné hydraulické vlastnosti, připomíná vyvřelé horniny a je proto vhodná jako kamenivo do betonu [15]. Pro alkalickou aktivaci je naopak vhodná granulovaná struska s vysokým obsahem skelné fáze, která vzniká rychlým chlazením taveniny za použití tlakové vody. Taková struska má latentně hydraulické vlastnosti, které lze aktivovat použitím alkalických roztoků [2].

V České republice jsou vysokopecní strusky hojně využívány při výrobě směsných cementů, výzkum bezslínkových pojiv by měl tedy spíše směřovat k využití jiných typů strusek, zejména těch, které se z důvodu nevhodného chemického a fázového složení pro výrobu směsných cementů nepoužívají.

2.2.2. Ocelářská struska

Při výrobě oceli se v Evropě ročně vyprodukuje zhruba 12 miliónů tun ocelářských strusek, z nichž asi 65 % se dále průmyslově využívá, zbývající objem končí ale bez užitku na skládkách [16]. Chemické složení ocelářských strusek ovlivňuje řada parametrů, jako složení vsázky, použitá technologie, metody deoxidace, zušlechťování a legování oceli. Ocelářské strusky lze podle způsobu vzniku a chemického složení rozdělit do dvou skupin. První skupinou jsou strusky, které se tvoří při zušlechťování oceli v pánvové ocelářské peci, tandemové peci a v peci s elektrickým obloukem. Jsou tvořeny produkty oxidace železa, doprovodných prvků nacházejících se v surovém železe (SiO₂, MnO, P₂O₅, FeO, Fe₂O₃), struskotvorných látek (CaO, MgO, někdy i CaF₂), žáruvzdorné vyzdívky (MgO, Al₂O₃) a produktů vznikajících při reakci strusky s kovem (CaS, Ca₃(PO₄)₂). Objem strusky tvoří přibližně 14 % objemu produkce oceli a je také závislý na typu pece. Charakteristickým rysem těchto strusek je vysoký obsah oxidů železa a CaO.

Do druhé skupiny patří strusky z kyslíkových konvertorů. Tvoří je produkty deoxidace oceli při odpichu z pece (MnO, SiO₂, Al₂O₃), záměrně přidávaných struskotvorných látek (CaO, Al₂O₃, MgO, někdy i CaF₂) a produkty vznikající na rozhraní žáruvzdorné vyzdívky (MgO). Objem strusky zaujímá přibližně 1 – 3 % produkce oceli z konvertoru. Tyto strusky jsou charakteristické nízkým obsahem oxidů železa a vysokým obsahem CaO.

Obecné chemické složení ocelářských strusek z pánvových pecí a z konvertorů je uvedeno v tabulce 1. Z uvedených hodnot obsahu hlavních oxidů je patrné, že strusky z pánvových

pecí jsou velmi zásadité (poměr CaO/SiO_2 je 3,0 – 3,5) a silně oxidační (obsah železa ve formě oxidů a železných granuli je přibližně 28 – 30 %). Strusky z konvertorů jsou také velmi zásadité a obvykle obsahují volné CaO (do 10 % hmotnosti). Kromě toho také neobsahují téměř žádné oxidy železa a mají proto redukční vlastnosti [17].

Tabulka 1 Obecné chemické složení ocelářských a konvertorových strusek [17].

Složka	Struska z pánvové pece Obsah [%]	Konvertorová struska Obsah [%]
CaO	35 – 37	35 – 50
MgO	8 – 11	4 – 8
SiO_2	10 – 12	15 – 25
Al_2O_3	1 – 2	12 – 29
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	25 – 30	~ 1
MnO	6 – 8	1 – 2
S	–	< 1,5
CaF_2	–	0 – 10

Pro budoucí využití strusek je rozhodující jejich fázové složení. V ocelářských struskách jsou přítomny jak samotné oxidy, tak i stabilní silikáty, alumináty, ferity a další minerály. Strusky bohaté na vápník obsahují značné množství C_3S , C_2S a volného CaO . Železo je v ocelářských struskách přítomno ve formě hematitu (Fe_2O_3) a magnetitu (Fe_3O_4). Mezi další fáze patří olivín ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$), merwinit ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$), C_2F , C_4AF , volné MgO , případně tuhý roztok CaO-FeO-MnO-MgO . Přítomnost C_3S , C_2S , C_4AF a C_2F zajišťuje hydraulické vlastnosti ocelářských strusek. Podíl skelné fáze je stejně jako u vysokopecních strusek určen kromě chemického složení i rychlostí chlazení struskové taveniny [18].

2.2.3. Alkalické aktivátory

Jako aktivátory hydratace strusky se nejčastěji používají alkalické křemičitany (vodní skla), hydroxidy nebo uhličitany. Mezi méně používané aktivátory patří hydroxid vápenatý, směs hydroxidu vápenatého a sádrovce, směs hydroxidu sodného a sádrovce, síran sodný, hlinitan sodný, síran hlinito-draselný a další. Aktivátory se do směsi přidávají ve formě roztoku, ale mohou být také v práškové formě nejprve smíchány se struskou [19].

Z důvodů nižší ceny bývají nejčastěji používány k alkalické aktivaci strusky a dalších aluminosilikátových látek aktivátory sodné. Ačkoliv sodné ionty více napomáhají rozpouštění skelné fáze, ionty draselné podporují tvorbu gelu a vznik pevnější struktury. Při použití draselných aktivátorů bývá proto dosaženo obecně vyšších pevností v tlaku [20]. Vzhledem k většímu iontovému poloměru draselných kationtů ve srovnání s ionty sodnými nedochází při aktivaci draselnými roztoky k tvorbě výkvětů, jak tomu bývá v případě použití aktivátorů sodných. Strusky aktivované draselnými aktivátory mají také vyšší odolnost proti vysokým teplotám [21].

Složení a koncentrace alkalického aktivátoru má zásadní vliv na průběh hydratace strusky a vlastnosti konečného produktu. Vliv určitého aktivátoru na mechanické vlastnosti se může u různých druhů strusek lišit. Malolepszy [22] zjistil, že Na_2CO_3 je vhodným aktivátorem pro strusky bohaté na C_2MS , zatímco NaOH pro strusky s vysokým podílem C_2AS . Podle dalších autorů [23] je nejúčinnějším aktivátorem vodní sklo, u něž záleží na koncentraci roztoku a na tzv. silikátovém modulu, což je molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$). Při rostoucí

koncentraci aktivátorů až do určité hodnoty dochází k nárůstu pevností, při vyšší koncentraci pevnosti opět klesají [24].

2.2.4. Další složky struskoalkalického pojiva

Struskoalkalické pojivo může kromě strusky a alkalického aktivátoru obsahovat další minerální nebo organické příměsi. Nejčastěji se používá portlandský slínek, méně hodnotné strusky, popílky s vysokým obsahem CaO, jíly, skla, vyvřelé horniny aj. a to až do 25 % hmotnosti pojiva. Jedná se o řadu látek přírodního původu i uměle vyrobených, které se svým složením značně liší od strusky. Jejich použití umožňuje modifikaci technologických parametrů i výsledných specifických vlastností materiálu [25].

Ke zlepšení zpracovatelnosti se používají popílky, mletý vápenec nebo žula. K potlačení tvorby výkvětů se používá mikrosilika a ke zlepšení vodonepropustnosti a odolnosti proti korozi se přidává práškové železo. Pro snížení vodního součinitele lze také použít některé typy plastifikátorů [21].

2.3. Latentně hydraulické vlastnosti strusek

Latentně hydraulické vlastnosti strusky jsou podmíněny jejím chemickým a fázovým složením. Důležitým předpokladem je převažující zastoupení amorfní fáze. Její množství a kvalita závisí na rychlosti chlazení strusky, počáteční teplotě struskové taveniny a na zastoupení sklotvorných oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 , oxidů Ti a Mn) [26]. Skelná fáze vzniká při rychlém chlazení strusky, zatímco při pomalém chlazení dochází ke krystalizaci a tím ke snížení reaktivity strusky [27].

Hydraulická aktivita strusek se dále posuzuje podle chemického složení vyjádřeného zastoupením hlavních oxidů. Součet CaO, MgO a SiO_2 by měl tvořit alespoň dvě třetiny hmotnosti, zbytek pak Al_2O_3 spolu s malým množstvím dalších oxidů. Hmotnostní podíl $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ by měl být větší než 1. Reaktivita strusek ve většině případů roste s tzv. modulem aktivity a modulem zásaditosti. Modul aktivity je definován jako molární poměr oxidu hlinitého a křemičitého:

$$M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

Modul zásaditosti vyjadřuje molární poměr zásaditých a kyselých + amfoterních oxidů. V literatuře [4, 28] lze najít několik definic modulu zásaditosti, např.:

$$M_z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

nebo

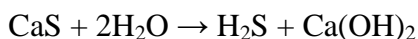
$$M_z = \frac{\text{CaO} + 1,4\text{MgO}}{\text{SiO}_2 + 0,6\text{Al}_2\text{O}_3}$$

nebo

$$M_z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}}{\text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{atd.}$$

Latentně hydraulické vlastnosti jsou dále ovlivněny i obsahem příměsí, které ve vznikajících sloučeninách částečně nahrazují CaO. Oxidy železa přítomné v malém množství nemají žádný prokázaný vliv na hydraulickou aktivitu. Přítomnost sulfidů vápenatých, manganatých a železnatých do 5 % hmotnosti vede ke zlepšení vlastností strusky.

V přítomnosti vody pomalu hydrolyzují za vzniku příslušných hydroxidů, což je doprovázeno nárůstem objemu.



Tímto napomáhají k rozpouštění skelné fáze, ve větším množství ale zpomalují tuhnutí a tvrdnutí materiálu. Přítomnost titanu snižuje adsorpci molekul vody na povrch částic strusky a přispívá tudíž k poklesu její hydraulické aktivity. Obecně se za kritickou hodnotu obsahu titanu ve formě TiO_2 považuje 1,5 až 2 % hmotnosti [29].

Dalším významným faktorem, který ovlivňuje reaktivitu strusky je jemnost mletí. Platí, že čím je větší měrný povrch strusky, tím je vyšší její hydraulická aktivita. Při mletí dochází nejen ke zvyšování reakční plochy, ale i ke vzniku imperfekcí a aktivních center, které se vyznačují abnormálními meziatomovými vzdálenostmi a přítomností cizích atomů. Tato místa se oproti běžně neporušené struktuře nachází na vyšší energetické hladině a přispívají tak k vyšší reaktivitě. Dále platí, že na reaktivitu strusky má vliv i její stáří a že při dlouhodobém skladování dochází k postupnému zhoršení hydraulických vlastností [30].

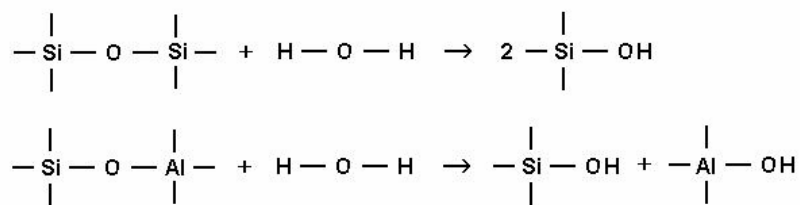
2.4. Alkalická aktivace

Struska patří k latentně hydraulickým látkám, které nejsou schopny hydratovat a tedy vytvářet pevnou strukturu jen působením vody, ale hydratační reakce je nutné iniciovat vhodným aktivátorem. Ve směsných cementech slouží jako aktivátor hydratace vznikající Ca(OH)_2 nebo sádrovec, výsledný materiál má ale nižší počáteční pevnost a delší dobu tuhnutí než portlandský cement [26]. Pro dostatečnou aktivaci strusky je třeba použít vysoce alkalické roztoky, nejčastěji používané jsou hydroxidy, křemičitany nebo uhličitany sodné nebo draselné. Produkty hydratace závisí na chemickém a fázovém složení strusky, druhu a koncentraci alkalického aktivátoru a teplotě ošetřování.

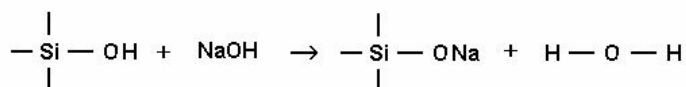
Interakce krystalických a skelných křemičitanů a hlinitokřemičitanů s vodou a alkalickými roztoky zahrnuje řadu komplikovaných procesů jako je adsorpce, iontová výměna, hydratace, hydrolýza a další, jejichž výsledkem je zánik původní struktury a vznik nových hydratačních produktů.

Z krystalických fází přítomných ve strusce pouze larnit ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) reaguje s vodou při pokojové teplotě, zatímco melilit, gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) a anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) jsou za těchto podmínek prakticky inertní [31]. Co se týče skelné fáze, nejvíce reaktivní je sklo akermanitové. Gehlenitová a melilitová skla hydrolyzují při pokojové teplotě jen slabě, wolastonitová a anortitová skla s vodou při pokojové teplotě nereagují [32, 33].

Při hydrataci dochází nejprve k rozpouštění skelné fáze a poté k tvorbě tenké vrstvy hydratovaných křemičitanů vápenatých, tzv. CSH gelu, který je nepropustný pro vodu a zabraňuje tak další hydrolýze. Pokud nejsou přítomny alkalické ionty, dochází ke snížení difúze vody a zpomalení hydratace. V přítomnosti alkálií vznikají ve vodě rozpustné hydráty alkalických křemičitanů, což umožňuje další rozpouštění skelné fáze, kdy dochází k přerušení kovalentních vazeb Si–O–Si, Al–O–Al a Al–O–Si:



Ionty alkalických kovů působí nejprve jako katalyzátory reakce a jakmile začnou kondenzační a krystalizační procesy, podílí se spolu s vápenatými a hořečnatými ionty na vzniku nových hydratačních produktů [34].



Hlavním hydratačním produktem je CSH gel, jehož poměr C/S je nižší než u portlandského slínku, což je způsobeno částečným nahrazením vápníku kationty alkalických kovů. Při vysokém obsahu alkálií lze gel nazývat MeCSH (Me = Na, K) [35]. Další produkty hydratace strusky jsou určeny druhem použitého alkalického aktivátoru. Při aktivaci sodným vodním sklem vzniká C_4AH_{13} , při použití hydroxidu sodného se vytváří C_2ASH_8 a hydrotalcit ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), a při použití Na_2CO_3 vzniká $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [36]. Gluchovsky [37] poukázal na přítomnost krystalických fází jako jsou hydrogranát ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), zeolity typu analcim ($\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$), natrolit ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a gismondin ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), a slídové minerály nefelín ($\text{Na}_3\text{KAlSi}_4\text{O}_{16}$) a paragonit ($\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

Hydratace alkalicky aktivované strusky probíhá poměrně rychle. Při pokojové teplotě zhruba třetina objemu strusky zreaguje během první hodiny a asi dvě třetiny během 24 hodin po namíchání [38].

2.5. Vlastnosti struskoalkalických pojiv

Technologie výroby struskoalkalického betonu je stejná jako u betonu z portlandského cementu. V čem se tyto dva materiály liší, je průběh hydratace, struktura pórového systému a fázové složení hydratačních produktů. Způsob utváření struktury materiálu ovlivňuje celá řada faktorů, jako je chemické a fázové složení strusky, druh a koncentrace alkalického aktivátoru, jemnost mletí strusky, podmínky ošetřování, použité příměsi a přísady a další. Jelikož hlavní surovinou je odpadní produkt, jehož kvalita může být velmi proměnlivá, dá se očekávat i vysoká variabilita vlastností struskoalkalických kompozitů.

Zpracovatelnost alkalicky aktivovaných strusek lze ovlivnit druhem použitého aktivátoru. Při srovnání roztoků NaOH, Na_2CO_3 a vodního skla bylo zjištěno, že stejné konzistence při nejnižším vodním součiniteli lze dosáhnout použitím roztoku křemičitanu sodného a to při silikátovém modulu 0,5 – 1,0 [39]. Ke zlepšení zpracovatelnosti lze použít řadu anorganických příměsí, jako například mikrosiliku nebo popílek v množství 10 – 20 % z hmotnosti strusky [40].

Počátek a konec tuhnutí závisí především na reaktivitě strusky. Jak již bylo zmíněno výše, zásadité strusky s vysokým obsahem skelné fáze mají vysokou hydraulickou aktivitu a tudíž vykazují nejkratší doby tuhnutí. Andersson a Gram [41] stanovovali rychlost tuhnutí strusek o měrném povrchu mezi 350 a 670 m^2/kg . Došli k závěru, že k výraznému poklesu dob tuhnutí dochází při měrném povrchu vyšším než 530 m^2/kg . Dále bylo zjištěno, že při použití

různých druhů aktivátorů nejrychleji tuhne struska aktivovaná tekutým sodným vodním sklem, s jehož rostoucí dávkou a silikátovým modulem se zkracuje zejména konec tuhnutí [42]. Naopak při použití pevného sodného vodního skla dochází při zvýšení silikátového modulu k lineárnímu nárůstu počátku i konce tuhnutí. Důvodem je nižší rozpustnost křemičitanu sodného s rostoucím silikátovým modulem. Čím je vodní sklo méně rozpustné ve vodě, tím je ho menší množství k dispozici pro hydratační reakce, což se projeví prodloužením dob tuhnutí a nižšími počátečními pevnostmi.

Mechanické vlastnosti struskoalkalického pojiva ovlivňuje kromě kvality strusky také druh a množství použitého aktivátoru. Krivenko [43] zjistil, že při kombinaci aktivátorů bylo dosaženo vyšších pevností než při použití aktivátoru pouze jednoho druhu. Fernandez-Jimenez a Puertas [44] studovaly vliv kombinace vodního skla, roztoku NaOH a Na₂CO₃ a došly k závěru, že pevnost alkalicky aktivované strusky příznivě ovlivňuje přítomnost křemičitých aniontů, zatímco uhličitanové anionty mají negativní efekt.

K nárůstu pevností dochází většinou se zvyšující se dávkou aktivátoru, a to až do dosažení určité mezní hodnoty. Purdon [5] stanovil optimální koncentraci roztoku NaOH pro malty i betony 5 – 8 %. Při vyšší koncentraci následuje buď pokles, nebo se pevnosti již nezvyšují. Při aktivaci vodním sklem dochází k lineárnímu nárůstu 3 až 180-denních pevností při zvyšování koncentrace vodního skla od 2 do 8 % (vyjádřeno v % Na₂O) [23]. Wang [45] zkoumal vliv silikátového modulu aktivátoru na pevnosti kyselých, neutrálních a zásaditých strusek. Zjistil, že 28-denní pevnosti jsou nejvyšší u kyselých strusek při M_S = 1,25 a u neutrálních a zásaditých strusek při M_S = 1,0.

Konečné pevnosti materiálu ovlivňuje i jemnost mletí strusky. Parameswaran a Chatterjee [46] studovali vliv měrného povrchu na pevnosti strusky aktivované hydroxidem sodným a zjistili, že k výraznému nárůstu pevností dochází při zvýšení měrného povrchu z 300 na 400 m²/kg. Isozaki [47] ve své studii uvádí, že pevnosti alkalicky aktivované strusky vzrůstají téměř lineárně až do 650 m²/kg. Při vyšší jemnosti mletí se ale zhoršuje zpracovatelnost a je třeba vyšší množství záměsové vody k dosažení požadované konzistence. To vede k větší porozitě materiálu a tím ke snížení konečných pevností.

2.6. Fluidní popílky

2.6.1. Fluidní spalování uhlí

Fluidní popílky vznikají při fluidním spalování jemně mletého uhlí při teplotě 850 °C za přítomnosti vápence jako odsiřovacího činidla. Při tomto druhu spalování dochází ke spálení hořlaviny uhlí, kalcinaci vápence za vzniku CaO a oxidaci sirných látek na SO₂. Oxid siřičitý je absorbován na povrchu CaO, přičemž dochází ke vzniku síranu vápenatého. Tímto se výrazně sníží obsah škodlivin v plynných exhalacích.

Tuhé odpady spalování jsou směsí popela z původního paliva, nezreagovaného odsiřovacího činidla, tj. CaO s případnými zbytky CaCO₃, síranu vápenatého, produktů reakce popelovin s CaO a nespáleného uhlí. Během transportu kouřových plynů z prostoru ohniště dochází k separaci jednotlivých frakcí této směsi, jemné podíly jsou odnášeny spalinami ve formě úletu a hrubší zůstávají ve spalovacím prostoru. Úlet tuhých látek je z kouřových plynů odstraňován běžnými technologickými postupy, jako jsou cyklóny, filtry. Každá fluidní spalovací jednotka proto zpravidla produkuje fluidní popílky dvojího druhu: popílek z prostoru ohniště, označovaný jako ložový, a popílek získaný z úletu, tzv. filtrový.

Vlastnosti těchto popílků se výrazně liší jak ve fyzikálních vlastnostech (granulometrie, měrný povrch, hustota, sypaná hmotnost), tak v chemickém a mineralogickém složení, i když pocházejí z téhož technologického procesu fluidního spalování a odsiřování [48].

2.6.2. Chemické a fázové složení fluidních popílků

U popílků vznikajících běžným způsobem spalování při teplotách nad 1200 °C převládá sklovitý charakter, sférický tvar částic, nereaktivní mullit, spinel, anortit, často i křemen a tvrdě pálené vápno. Ve fluidních popílcích nejsou s výjimkou křemene pro vnik těchto látek podmínky. Díky nižší teplotě spalování je nezreagovaný CaO přítomen ve formě tzv. měkce páleného vápna a je tedy reaktivní. Fluidní popílků mají také vyšší obsah anhydritu, reaktivního křemene a amorfních aluminosilikátů vzniklých z jílu přítomných v uhlí, které vykazují výraznou pucolánovou aktivitu. Pro fluidní popílků je charakteristický nízký obsah taveniny, u zařízení s cirkulujícím ložem je i nízký obsah nespáleného uhlíku [49].

2.6.3. Hydraulické a pucolánové vlastnosti fluidních popílků

O použití minerálních látek v pojivových směsích rozhodují jejich pucolánové a hydraulické vlastnosti. Pucolanita je typickou vlastností nízkovápenatých popílků a projevuje se reakcí s hydroxidem vápenatým v přítomnosti vody, ale také reakcemi s některými sodnými či draselnými sloučeninami. Touto reakcí vznikají hydráty obecného vzorce C(M, N, K)S(A)H.

Fluidní popílků mají hydraulické vlastnosti díky vysoké reaktivitě složek a vyššímu obsahu CaO. Výraznou pucolanitou se vyznačují v nich přítomné amorfní aluminosilikáty, jejichž obsah ve fluidních popílcích je až 50 %. Velmi reaktivní složkou je anhydrit, jehož exotermní hydratace probíhá po smísení materiálu s vodou. Je-li v popílků přítomno volné vápno, dochází k tvorbě ettringitu, podobně jako ve směsích na bázi portlandského cementu. Díky tomu fluidní popílek po rozmíchání s vodou po jisté době zatuhne a ztvdne bez jakýchkoliv přísad i za normální teploty. S vápenatou složkou reaguje také téměř amorfní křemen.

Reaktivitu popílků určuje rovněž jejich fyzikální stav, v první řadě velikost a tvar zrn a měrný povrch částic. Ložový popílek je hrubší, vzhledem připomíná písek, zatímco filtrový popílek je velmi jemný [49].

2.6.4. Vlastnosti a použití

Pevnosti v tlaku zatvrdlé směsi filtrových popílků s vodou dosahují bez dalších příměsí 10 MPa, u popílků ložových, pokud jsou pomlety, je dosahováno pevností ještě vyšších. Vzhledem k chemickému a zvláště fázovému složení dochází při smísení fluidních popílků ke tvorbě ettringitu, jehož forma (amorfní či krystalická) závisí na složení směsi a pH. Změny fázového složení s časem mohou způsobovat za jistých okolností mírné zvětšování objemu tuhnoucí a tvrdnoucí směsi, což je provázeno jistým poklesem pevností mezi 28 a 60 dnů. Výzkumy prokázaly vhodnost využití fluidních popílků jako reaktivního mikrokameniva, které zvyšují pevnosti cementových kompozitů až o 40 % [50].

Fluidní popílků se používají zejména ve stavebnictví při zpevňování podkladních vrstev při výstavbě komunikací, při budování náspů a hrází, pro překrytí odkališť. V České republice je zatím využití fluidních popílků velmi nízké, značná část vyprodukovaného objemu končí na skládkách. Důvodem je zejména kolísavé chemického složení, měrná hmotnost a ostatní

parametry, což je způsobeno nestabilitou spalovacího procesu a variabilitou vlastností vstupních komponent, tj. uhlí a odsiřovacího činidla. Důležitou roli hraje i dnešní legislativa, která klade velmi náročné požadavky na kvalitu a vlastnosti použitých druhotných surovin, čímž znemožňuje jejich velkoobjemové využití [48].

3. CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je studium vlastností bezslínkového pojiva na bázi alkalicky aktivované ocelářské strusky. Jemně mletá ocelářská struska Třinec byla aktivovaná sodnými i draselnými hydroxidy a roztoky alkalických křemičitanů o různém silikátovém modulu. Dále byly zjišťovány vlastnosti směsi ocelářské strusky a fluidního popílku Tisová ložového a filtrového po smíchání s vodou bez přidání aktivační složky. V tomto systému struska hraje roli reaktivního mikrokameniva. U uvedených směsí byly stanoveny pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku, dále byl sledován vznik výkvětů a průběh hydratace pomocí kalorimetrického měření. Studium mikrostruktury bylo zkoumáno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Úkolem bylo najít vhodné složení alkalického aktivátoru, které zajistí dobré mechanické vlastnosti připraveného pojiva a také ověřit chování směsi dvou průmyslových odpadů, z nichž ani jeden není zcela využíván jako druhotná surovina při výrobě betonu ani v jiných aplikacích.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část popisuje použité suroviny, receptury a techniky při přípravě jednotlivých směsí a zkušebních těles. V této kapitole jsou rovněž uvedeny testovací metody, kterými byly stanoveny vlastnosti připravených vzorků.

4.1. Charakteristika vstupních surovin

Pro přípravu zkušebních těles byly použity následující vstupní suroviny:

- ocelářská struska, Třinec
- fluidní popílek Tisová ložový mletý
- fluidní popílek Tisová filtrový
- sušené vodní sklo sodné Portil A, Henkel a.s.
- vodní sklo sodné, Vodní sklo a.s.
- vodní sklo draselné, Vodní sklo a.s.
- hydroxid sodný, Penta
- hydroxid draselný, Penta
- pitná voda

4.1.1. Chemická analýza

Chemické složení ocelářské strusky a fluidních popílků bylo stanoveno rozkladem stanovené alkalickým tavením lithium borátem, procentuální obsah jednotlivých oxidů je uveden v tabulce 2. Obsah volného vápna byl stanoven acidometrickou titrací na škrob je uveden v Tabulce 3. Chemické složení aktivátorů, tak, jak je uvádí výrobci, je uvedeno v tabulce 4. Silikátový modul alkalického aktivátoru M_S zde uveden je molární poměr oxidu sodného/draselného k oxidu křemičitému.

Tabulka 2 Zastoupení hlavních oxidů v hm.% v ocelářské strusce Třinec, ložovém a filtrovém fluidním popílkem Tisová.

Složka	Ocelářská struska Třinec	Fluidní popílek Tisová ložový	Fluidní popílek Tisová filtrový
SiO ₂	14,84	31,1	33,9
Al ₂ O ₃	21,45	21,7	22,4
CaO	49,24	28,1	22,8
Na ₂ O	0,09	0,34	0,66
K ₂ O	0,03	0,81	0,67
MgO	7,85	0,47	0,85
Fe ₂ O ₃	2,18	3,46	7,17
MnO	0,72	0,04	0,07
SO ₃	-	7,77	5,19
Síra celk.	0,25	-	-
TiO ₂	-	5,45	5,41
P ₂ O ₅	-	0,26	0,31
Ztráta sušením (105 °C)	0,40	-	-

Tabulka 3 Obsah volného vápna v ocelářské strusce Třinec, ložovém a filtrovém fluidním popílku Tisová.

Materiál	Obsah volného CaO [%]
Ocelářská struska Třinec	3,09
Fluidní popílek Tisová ložový	16,02
Fluidní popílek Tisová filtrový	9,69

Tabulka 4 Chemické složení a silikátový modul použitých alkalických aktivátorů.

Aktivátor	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	SiO ₂ [%]	H ₂ O [%]	M _S [-]
Sušený křemičitan draselný Portil K	-	28,86	54,49	16,65	2,96
Sušený křemičitan sodný Portil A	26,78	-	50,75	22,47	1,95
Tekutý křemičitan sodný	7,91	-	24,76	67,33	3,23

4.1.2. Obsah skelné fáze v ocelářské strusce

Podíl skelné a krystalické fáze v ocelářské strusce Třinec byl stanoven optickou mikroskopií, viz tabulka 5.

Tabulka 5 Podíl skelné a krystalické fáze v ocelářské strusce Třinec

Skelná fáze [%]	9,8
Krystalická fáze [%]	90,2

4.1.3. RTG analýza

RTG difraktogram ocelářské strusky a fluidních popílků je uveden na Obrázku 3, 4 a 5 včetně názvů identifikovaných minerálů. Kromě kvalitativní analýzy přítomných fází bylo vyhodnoceno také jejich orientační přibližné zastoupení v testovaných surovinách (tabulka 6 a 7) a to ve škále:

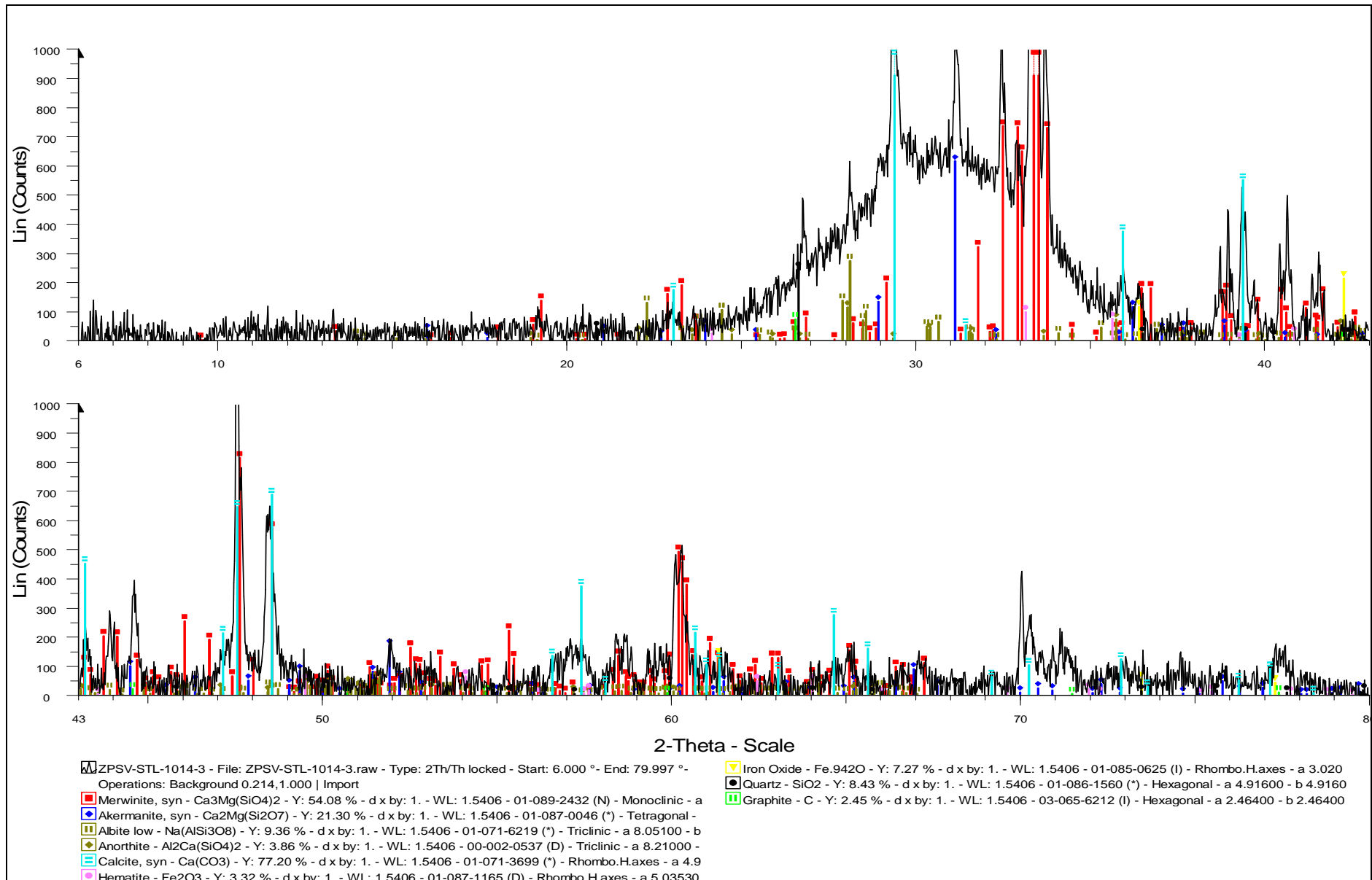
- (+++) fáze tvoří majoritní složku
- (++) fáze přítomna ve značném množství
- (+) fáze přítomna v malém množství
- (?) přítomnost fáze neprokazatelná
- (-) fáze není přítomna

Tabulka 6 Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve fluidních popílcích Tisová

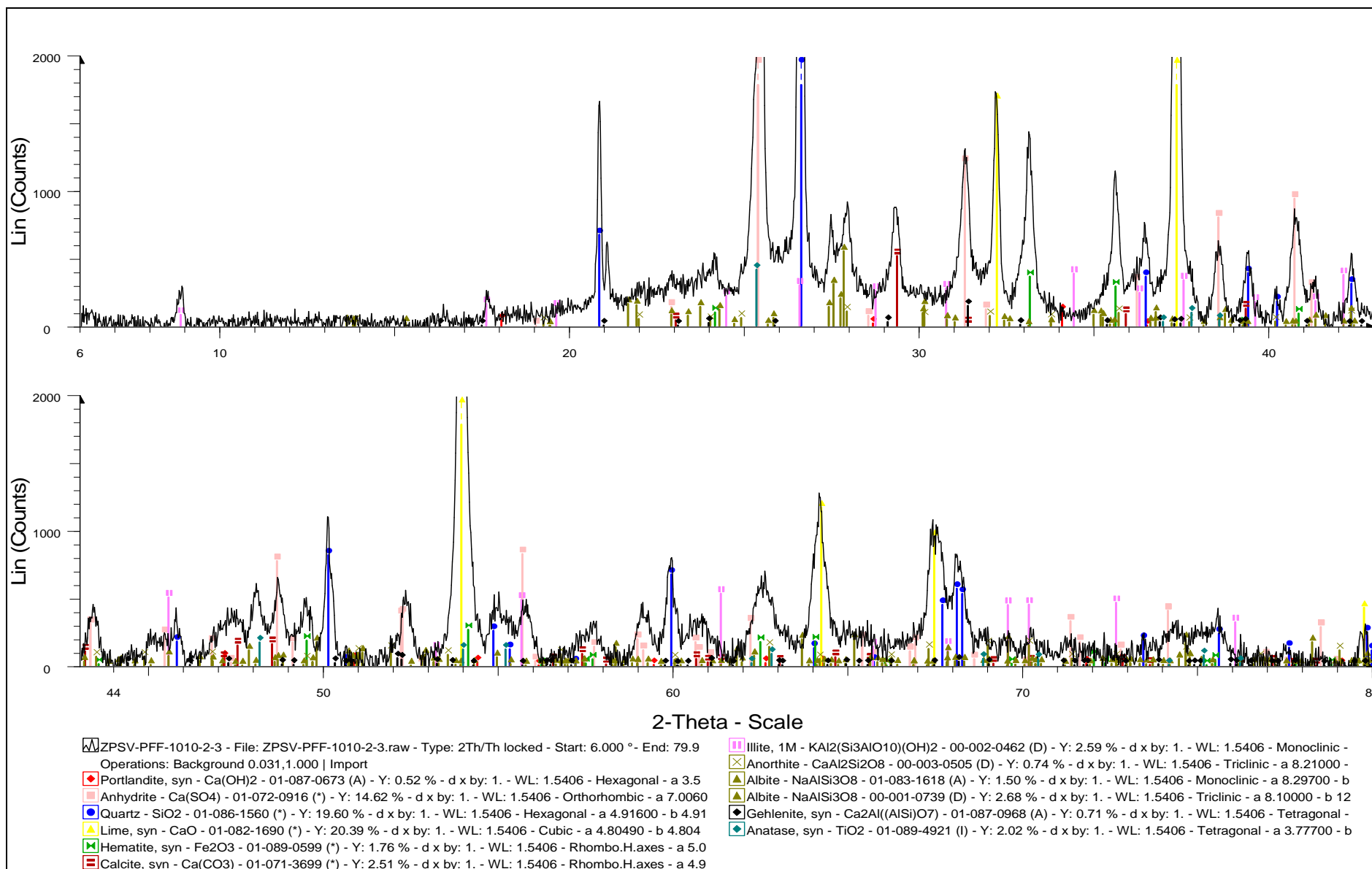
	Fluidní popílek Tisová ložový	Fluidní popílek Tisová filtrový
Portlandit	+	?
Anhydrit	++	++
Křemen	+++	+++
Oxid vápenatý	+++	+++
Magnetit	-	-
Hematit	-	+
Illit	+	-
Živce	++	++
Gehlenit	-	?
Kalcit	+	+
Anatas	-	+
Amorfní fáze	+	++

Tabulka 7 Přibližné zastoupení jednotlivých fází v ocelářské strusce Třinec

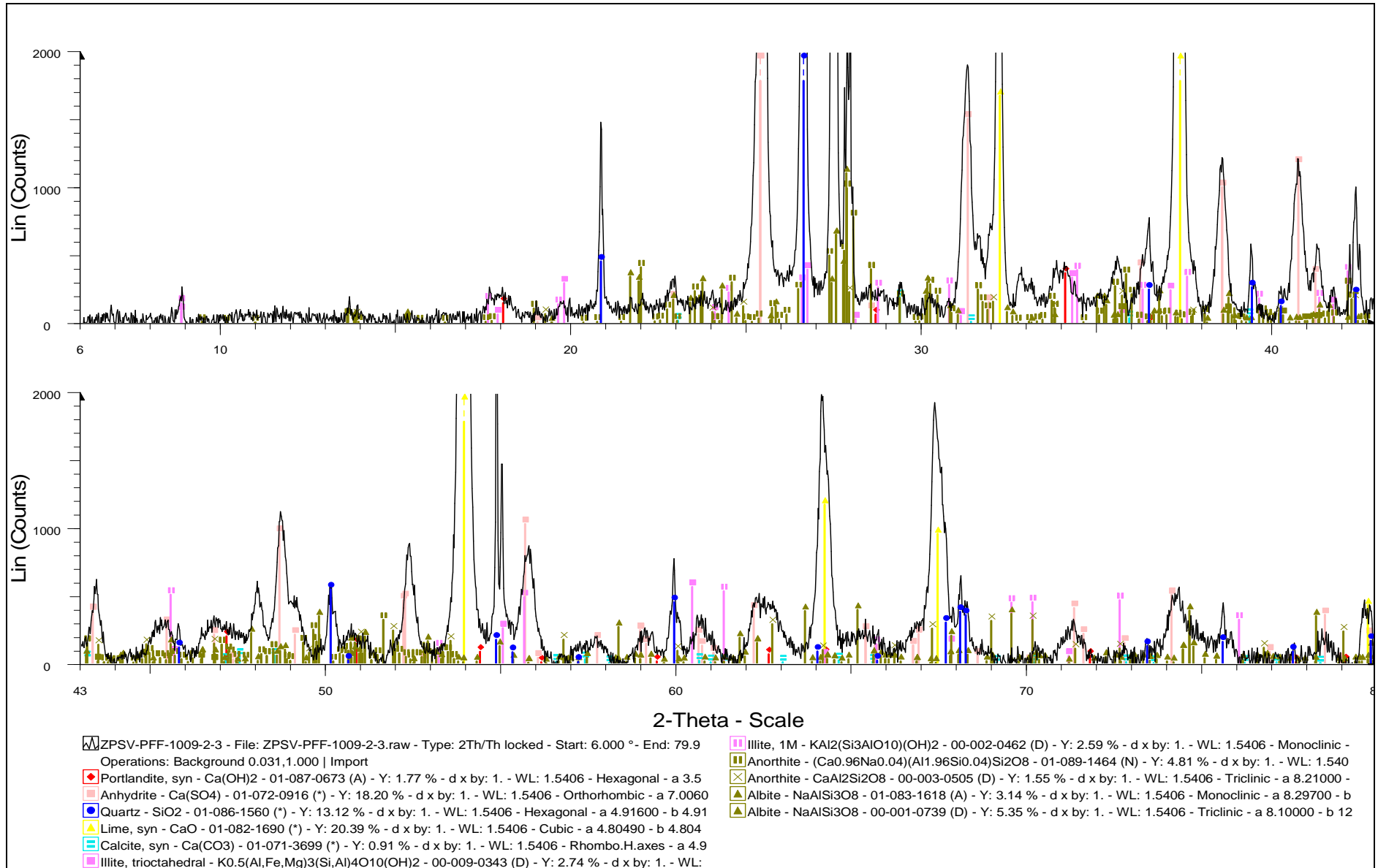
	Ocelářská struska Třinec
C ₂ S-ortoromb.	-
C ₂ S-monoklin.	-
C ₃ A	-
Akermanit	+++
Merwinit	++
Vol.vápno	-
Křemen	+
Živce	++
Portlandit	-
Kalcit	+++
Periklas	-
Brucit	-
Magnezit	-
Hematit	+
Wustit	+
SiC	-
Mayenit	-
Gehlenit	-
Grafit	+
Amorfní fáze	++++



Obrázek 3 RTG analýza ocelářské strusky Třinec.



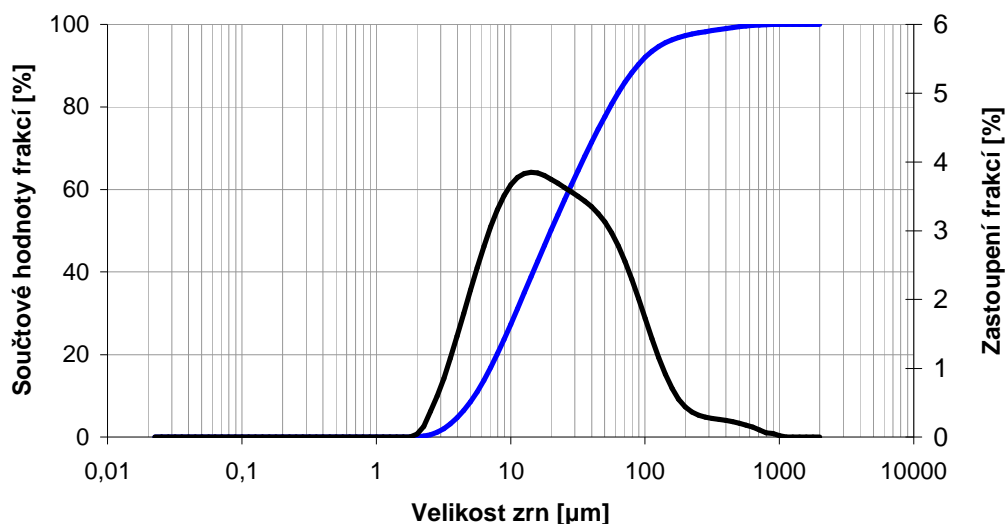
Obrázek 4 RTG analýza filtrového fluidní popílku Tisová.



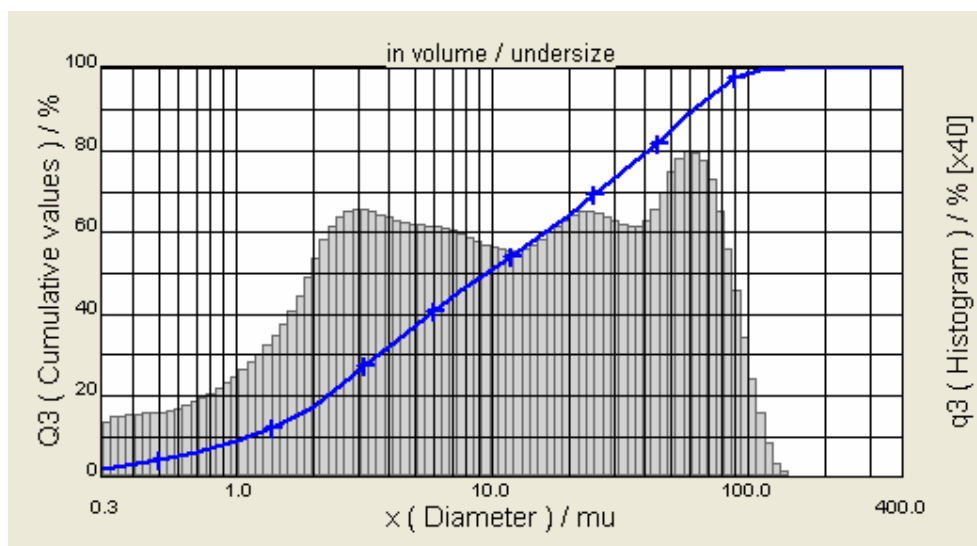
Obrázek 5 RTG analýza ložového fluidní popílku Tisová.

4.1.4. Granulometrie

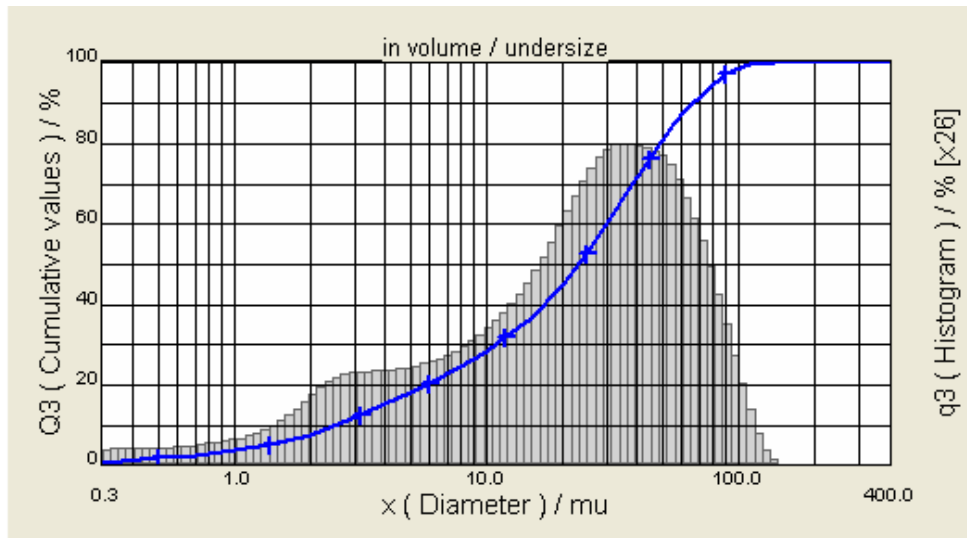
Granulometrie ocelářské strusky a popílků byla provedena laserovým analyzátozem. Obrázky 6, 7 a 8 zobrazují diferenciální křivku, popř. histogram, a integrální křivku zastoupení jednotlivých frakcí velikosti částic ve strusce, fluidním popílků ložovém mletém a filtrovém.



Obrázek 6 Diferenciální a integrální křivka zastoupení jednotlivých frakcí velikosti částic ocelářské strusky Třinec.



Obrázek 7 Integrální křivka a histogram zastoupení jednotlivých frakcí velikosti částic fluidního ložového mletého popílků Tisová.



Obrázek 8 Integrální křivka a histogram zastoupení jednotlivých frakcí velikosti částic fluidního filtrového popílku Tisová.

4.2. Příprava čerstvých směsí

Při přípravě alkalicky aktivované ocelářské strusky byly jako aktivátory použity hydroxid sodný, hydroxid draselný, tekuté sodné vodní sklo, tekuté draselné vodní sklo a sušené sodné vodní sklo Portil A. Pro přípravu 3 trámečků o rozměrech 2×2×10 mm bylo použito vždy 200 g strusky a různé množství aktivátoru a vody, dle tabulky 8. Tabulka také udává vodní součinitel w , tj. poměr hmotnosti veškeré vody (i vody obsažené v aktivátorech) a hmotnosti strusky, a silikátový modul aktivátoru, tj. molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}(\text{K})_2\text{O}$.

Nejprve byly jako aktivátory použity roztoky hydroxidu sodného a draselného dávkované tak, aby hmotnost čistého hydroxidu činila 2, 5 a 10 % z hmotnosti strusky. Receptury jsou označeny NaOH2, NaOH5, NaOH10, KOH2, KOH5 a KOH10.

Poté byly připraveny roztoky aktivátoru smícháním sodného či draselného tekutého vodního skla a příslušného hydroxidu tak, aby hmotnost SiO_2 v připraveném roztoku křemičitanu činila 3 % z hmotnosti strusky a silikátový modul byl 0,6; 1,0; 1,4; 1,8 a 2,2. Receptury jsou označeny TNa0,6; TNa1,0; TNa1,4; TNa1,8; TNa2,2; TK0,6; TK1,0; TK1,4; TK1,8 a TK2,2.

Tabulka 8 Složení směsí pro přípravu 3 trámečků alkalicky aktivované ocelářské strusky o rozměrech 2×2×10 mm.

Receptura	Struska [g]	NaOH [g]	KOH [g]	Sodné vodní sklo [g]	Draselné vodní sklo [g]	Portil A [g]	Přidaná voda [g]	w [-]	M_S [-]
NaOH2	200	4	–	–	–	–	80,0	0,40	–
NaOH5	200	10	–	–	–	–	80,0	0,40	–
NaOH10	200	20	–	–	–	–	80,0	0,40	–
KOH2	200	–	4	–	–	–	80,0	0,40	–
KOH5	200	–	10	–	–	–	80,0	0,40	–
KOH10	200	–	20	–	–	–	80,0	0,40	–
TNa0,6	200	10,8	–	24,2	–	–	45,7	0,31	0,6
TNa1,0	200	5,5	–	24,2	–	–	45,7	0,31	1,0
TNa1,4	200	3,2	–	24,2	–	–	45,7	0,31	1,4
TNa1,8	200	2,0	–	24,2	–	–	45,7	0,31	1,8
TNa2,2	200	1,2	–	24,2	–	–	45,7	0,31	2,2
TK0,6	200	–	15,7	–	30,3	–	40,2	0,31	0,6
TK1,0	200	–	8,3	–	30,3	–	40,2	0,31	1,0
TK1,4	200	–	5,0	–	30,3	–	40,2	0,31	1,4
TK1,8	200	–	3,3	–	30,3	–	40,2	0,31	1,8
TK2,2	200	–	2,1	–	30,3	–	40,2	0,31	2,2
SNa0,6	200	9,2	–	–	–	11,0	72,0	0,37	0,6
SNa1,0	200	3,9	–	–	–	11,0	72,0	0,37	1,0
SNa1,4	200	1,6	–	–	–	11,0	72,0	0,37	1,4
SNa1,8	200	0,4	–	–	–	11,0	72,0	0,37	1,8
SNa2,0	200	–	–	–	–	11,0	72,0	0,37	2,0

U výše uvedených receptur byly roztoky aktivátorů smíseny se struskou v plastové misce, míchání probíhalo ručně a množství vody přidané do směsi bylo voleno tak, aby byl dodržen stejný vodní součinitel pro daný aktivátor, tj. 0,40 pro NaOH a KOH a 0,31 pro TNa a TK.

Při použití Portilu A jako aktivátoru byla nejprve struska smíchána se sušeným křemičitanem sodným, který byl dávkován tak, aby hmotnost SiO₂ v křemičitanu činila 3 % z hmotnosti strusky. Poté byl k této směsi přidán roztok hydroxidu sodného o takové koncentraci, aby výsledný silikátový modul aktivátoru byl 0,6; 1,0; 1,4; 1,8 a 2,0. U silikátového modulu 2,0 nebyl přidán roztok hydroxidu sodného, pouze voda. Receptury jsou označeny jako SNa0,6; SNa1,0; SNa1,4; SNa1,8 a SNa2,0. Vodní součinitel se byl těchto směsí 0,37.

Dále byly připraveny pasty smícháním ocelářské strusky Třinec, fluidního popílku Tisová ložového mletého nebo filtrového a vody. Fluidní popílek byl dávkován v množství 10, 20, 30 a 50 % z hmotnosti strusky. Jako referenční směsi byly připraveny pasty pouze z popílku a vody. Vodní součinitel při použití ložového popílku byl 0,35, při použití filtrového popílku 0,50 až 0,56. Směs obsahující pouze filtrový popílek a vodu měla vodní součinitel 0,70. Vodná součinitel zde byl počítán jako poměr hmotnosti vody a suchých složek, tj. strusky a popílku. Receptury jsou označeny jako L10, L20, L30, L50, L (ložový popílek) a F10, F20, F30, F50, F (filtrový popílek), jejich složení je uvedeno v tabulce 9.

Tabulka 9 Složení směsí ocelářské strusky a fluidního popílku pro přípravu 3 trámečků o rozměrech 2×2×10 mm.

Receptura	Struska [g]	Ložový popílek [g]	Filtrový popílek [g]	Voda [g]	w [-]
L10	200	20	–	70	0,35
L20	175	35	–	77	0,35
L30	175	53	–	74	0,35
L50	150	75	–	80	0,35
L	–	200	–	79	0,35
F10	200	–	20	110	0,50
F20	175	–	35	105	0,50
F30	175	–	53	125	0,55
F50	150	–	75	126	0,56
F	–	–	200	140	0,70

4.3. Příprava zkušebních vzorků

Zkušebními vzorky pro zkoušky pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku byly trámečky o rozměrech 2×2×10 mm. Čerstvá směs byla nalita do silikonových forem a zhutněna na vibračním stole. Poté byla zakryta PE sáčkem, aby nedocházelo k úniku vlhkosti a nadměrnému smrštění. Po 2 až 4 dnech byly vzorky odformovány a uloženy ve vodě o teplotě 20±2 °C.

Vzorky pro stanovení výkvětovitosti byly připraveny nalitím čerstvé směsi do plastového kelímku a zhutněním na vibračním stole. Po 2 až 4 dnech byly zkušební vzorky z kelímku vyjmuty a umístěny volně na vzduchu v laboratoři při teplotě 20±2 °C a relativní vlhkosti 45±5 %.

4.4. Přehled prováděných zkoušek

4.4.1. Pevnost v tahu za ohybu a v tlaku

Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku zkušebních vzorků alkalicky aktivované strusky a směsi strusky a fluidního popílku byly stanoveny na zkušebních tělesech o rozměrech 2×2×10 mm. Zkoušky byly prováděny dle normy ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti. Pro stanovení pevností alkalicky aktivované strusky české ani evropské normy neexistují. Pevnosti byly stanoveny na 2 až 6 vzorcích od každé směsi po 7, 14, 28 a 60 dnech uložení ve vodě.

4.4.2. Kalorimetrie

Sledování průběhu hydratace ocelářské strusky aktivované různými druhy aktivátorů bylo prováděno pomocí vícemístného isoperibolického kalorimetru. Do reakčních nádobek z pěnového polystyrenu o objemu 200 ml bylo naváženo 300 g směsi, která byla zhutněna poklepem. Nádobky byly umístěny do termoizolačního obalu z polyuretanu a do směsi bylo vsunuto teplotní čidlo připojené k interface počítače. Teplotní změny probíhající v čerstvých pastách vlivem chemických reakcí byly měřeny po dobu 40 hodin, měření bylo prováděno při laboratorní teplotě $25,5 \pm 0,5$ °C.

4.4.3. Výkvětovost

Vizuální posouzení nežádoucího vzniku výkvětů bylo provedeno na vzorcích, které byly po odformování uloženy volně na vzduchu o dobu 60 dní.

4.4.4. Rastrovací elektronová mikroskopie

Mikrostruktura vybraných zkušebních vzorků byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA II LSU.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou popsány výsledky zkoušek pevnosti v tahu za ohybu, v tlaku a záznam kalorimetrického měření. Dále jsou zde uvedeny fotografie zkušebních vzorků a jejich vyhodnocení z hlediska nežádoucího vzniku výkvětů. U vybraných vzorků byly pořízeny snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu pro studium jejich struktury.

5.1. Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu

5.1.1. Ocelářská struska aktivovaná hydroxidem sodným

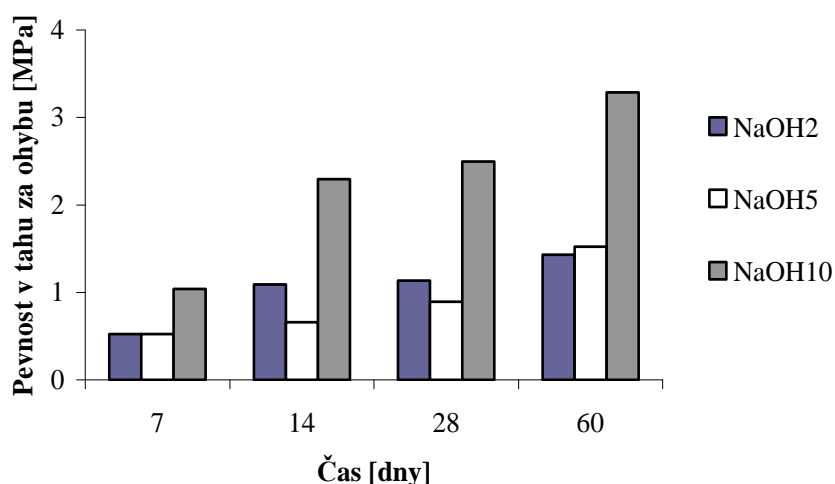
Naměřené hodnoty pevností v tahu za ohybu a v tlaku ocelářské strusky aktivované roztokem hydroxidu sodného, jsou uvedeny v tabulce 10 a 11, graficky jsou znázorněny na obrázku 9 a 10.

Tabulka 10 Pevnosti v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované hydroxidem sodným

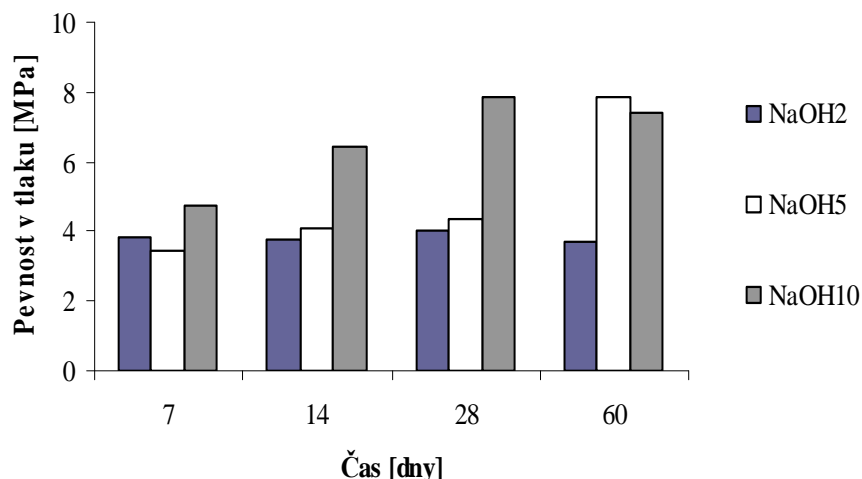
Čas [dny]	NaOH2	NaOH5	NaOH10
7	0,53	0,53	1,04
14	1,09	0,66	2,30
28	1,14	0,89	2,49
60	1,43	1,52	3,29

Tabulka 11 Pevnosti v tlaku ocelářské strusky aktivované hydroxidem sodným

Čas [dny]	NaOH2	NaOH5	NaOH10
7	3,80	3,44	4,73
14	3,79	4,11	6,44
28	4,03	4,38	7,83
60	3,71	7,88	7,41



Obrázek 9 Pevnost v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované hydroxidem sodným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.



Obrázek 10 Pevnost v tlaku ocelářské strusky aktivované hydroxidem sodným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.

U směsí obsahujících 2 a 5 % NaOH z hmotnosti strusky jsou hodnoty pevností v tahu za ohybu přibližně shodné a pohybují se od 0,5 MPa po 7 dnech do 1,5 MPa po 60 dnech zrání. Přibližně dvojnásobné hodnoty byly naměřeny u směsi obsahující 10 % NaOH z hmotnosti strusky, po 60 dnech zrání pevnost v tahu za ohybu dosáhla 3,3 MPa.

U směsí obsahujících 2 a 5 % NaOH byly v průběhu 7 až 28 dní naměřeny rovněž přibližně shodné pevnosti v tlaku, a to v rozmezí 3,4 až 4,4 MPa. U směsi NaOH5 je pozorován výrazný nárůst pevnosti po 60 dnech až na 7,9 MPa, zatímco u směsi NaOH2 zůstává hodnota pevnosti přibližně stejná jako po 28 dnech. U směsi NaOH10 je pozorován nárůst pevností od 4,7 do 7,4 MPa v průběhu 7 až 60 dní.

5.1.2. Ocelářská struska aktivovaná hydroxidem draselným

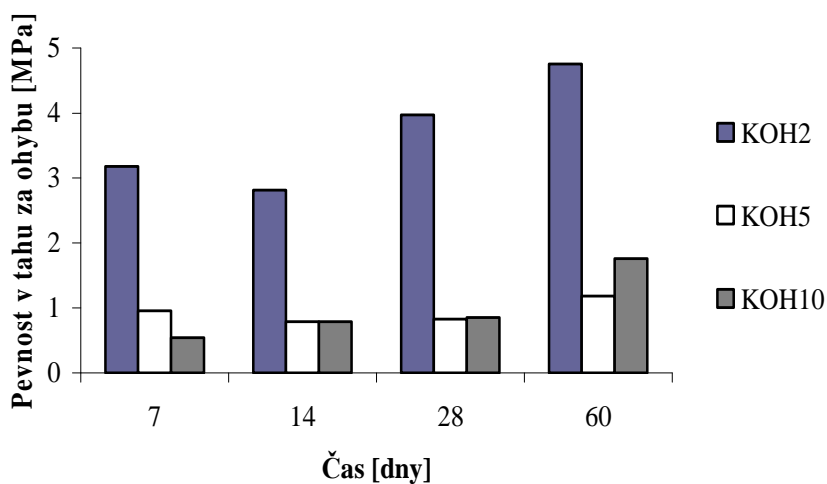
Naměřené hodnoty pevností v tahu za ohybu a v tlaku ocelářské strusky aktivované roztokem hydroxidu draselného, jsou uvedeny v tabulce 12 a 13, graficky jsou znázorněny na obrázku 11 a 12.

Tabulka 12 Pevnosti v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované hydroxidem draselným

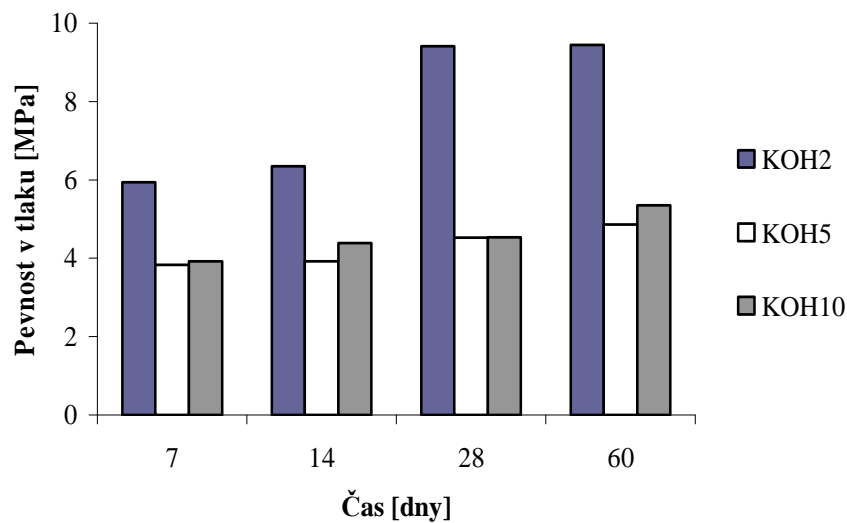
Čas [dny]	KOH2	KOH5	KOH10
7	3,18	0,96	0,54
14	2,81	0,79	0,79
28	3,97	0,83	0,85
60	4,76	1,18	1,76

Tabulka 13 Pevnosti v tlaku ocelářské strusky aktivované hydroxidem draselným

Čas [dny]	KOH2	KOH5	KOH10
7	5,94	3,83	3,93
14	6,35	3,93	4,39
28	9,40	4,53	4,54
60	9,44	4,86	5,35



Obrázek 11 Pevnost v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované hydroxidem draselným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.



Obrázek 12 Pevnost v tlaku ocelářské strusky aktivované hydroxidem draselným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.

Ačkoliv směs KOH2 obsahuje nejméně aktivátoru, její pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku jsou výrazně vyšší než u dalších dvou směsí. Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu se u této směsi pohybují od 2,8 do 4,8 MPa, pevnost v tlaku od 6,0 do 9,4 MPa. U směsí KOH5 a KOH10 jsou naměřené pevnosti přibližně shodné, pohybují se v rozmezí 0,5 až 1,8 MPa v tahu za ohybu a 3,8 až 5,3 MPa v tlaku.

5.1.3. Ocelářská struska aktivovaná tekutým sodným vodním sklem a hydroxidem sodným

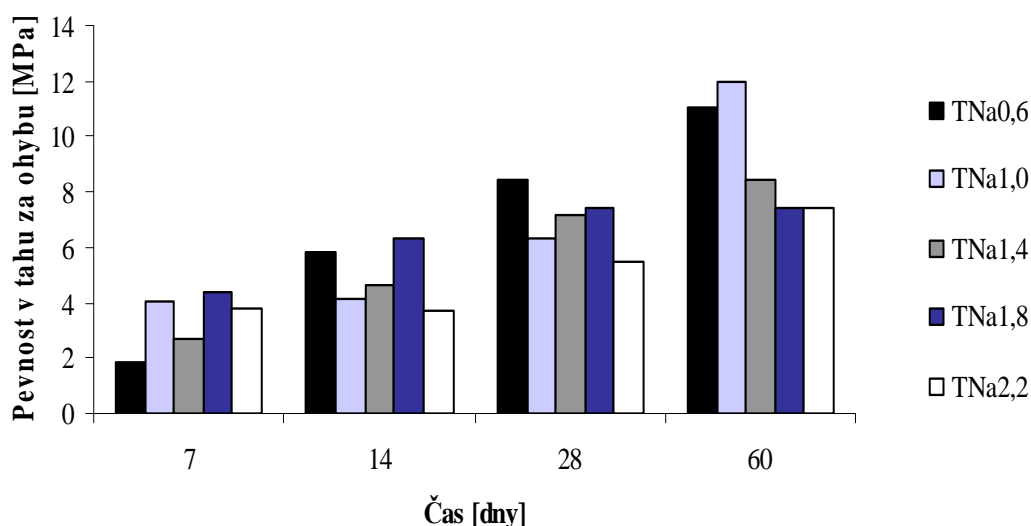
Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku ocelářské strusky aktivované roztokem křemičitanu sodného, jehož silikátový modul byl upraven pomocí roztoku hydroxidu sodného na hodnotu 0,6 až 2,2, jsou uvedeny v tabulce 14 a 15, graficky jsou znázorněny na obrázku 13 a 14.

Tabulka 14 Pevnosti v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované tekutým sodným vodním sklem a hydroxidem sodným.

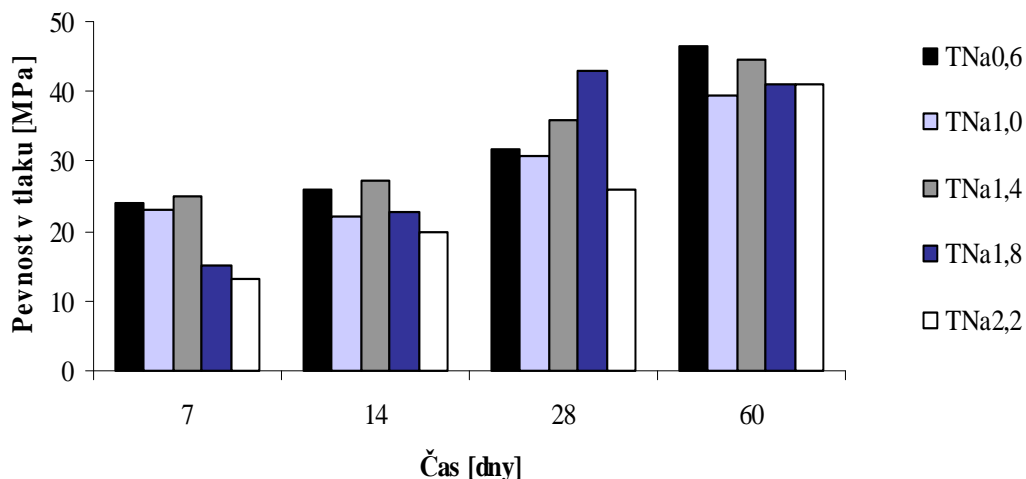
Čas [dny]	TNa0,6	TNa1,0	TNa1,4	TNa1,8	TNa2,2
7	1,84	4,04	2,67	4,39	3,80
14	5,81	4,12	4,66	6,30	3,75
28	8,44	6,36	7,14	7,46	5,51
60	11,04	12,01	8,44	7,46	7,46

Tabulka 15 Pevnosti v tlaku ocelářské strusky aktivované tekutým sodným vodním sklem a hydroxidem sodným.

Čas [dny]	TNa0,6	TNa1,0	TNa1,4	TNa1,8	TNa2,2
7	24,16	23,07	25,10	15,19	13,00
14	25,99	22,16	27,40	22,91	19,88
28	31,70	30,63	36,06	42,92	26,05
60	46,46	39,31	44,62	40,99	40,93



Obrázek 13 Pevnost v tlaku ocelářské strusky aktivované tekutým sodným vodním sklem a hydroxidem sodným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.



Obrázek 14 Pevnost v tlaku ocelářské strusky aktivované tekutým sodným vodním sklem a hydroxidem sodným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.

Pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku se v průběhu zrání zvyšují u všech směsí, nelze ovšem vysledovat žádnou závislost na složení aktivátoru. Maximální hodnoty pevnosti v tahu za ohybu byly po 28 dnech naměřeny u směsi TNa0,6, a to 8,4 MPa, po 60 dnech dosáhla maximální pevnosti 12,0 MPa směs TNa1,0. Pevnosti v tlaku se po 28 dnech pohybovaly v rozmezí 26,0 MPa u směsi TNa2,2 až 43,0 MPa u směsi TNa1,8. Po 60 dnech zrání byla naměřena minimální pevnost v tlaku 39,3 MPa u směsi TNa1,0 a maximální pevnost v tlaku 46,5 MPa u směsi TNa0,6.

5.1.4. Ocelářská struska aktivovaná tekutým draselným vodním sklem a hydroxidem draselným

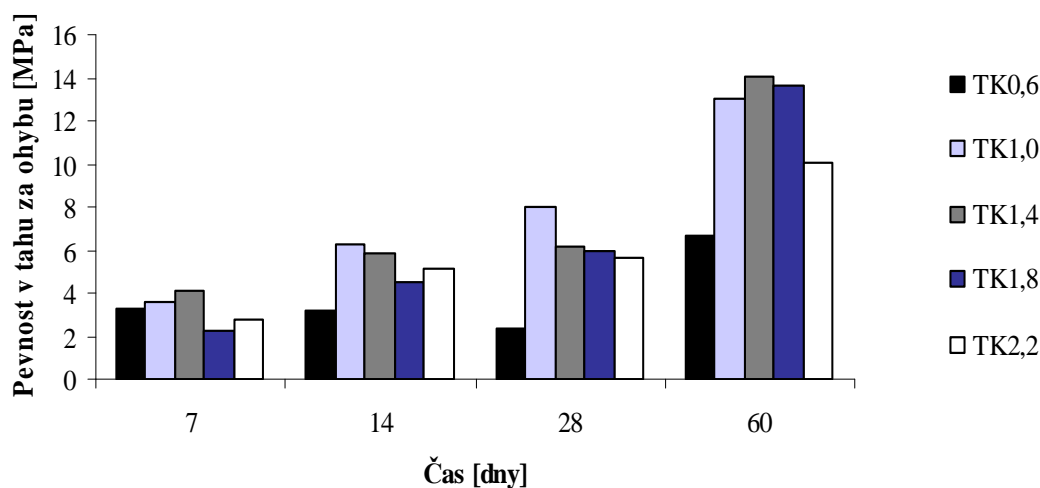
Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku ocelářské strusky aktivované roztokem křemičitanu draselného, jehož silikátový modul byl upraven pomocí roztoku hydroxidu draselného na hodnotu 0,6 až 2,2, jsou uvedeny v tabulce 14 a 15, graficky jsou znázorněny na obrázku 15 a 16.

Tabulka 16 Pevnosti v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované tekutým draselným vodním sklem a hydroxidem draselným.

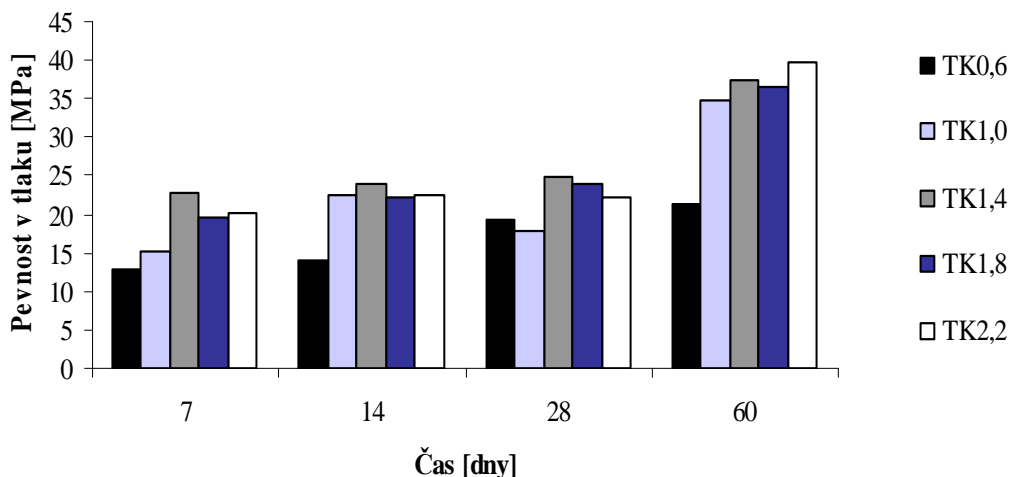
Čas [dny]	TK0,6	TK1,0	TK1,4	TK1,8	TK2,2
7	3,32	3,55	4,11	2,27	2,79
14	3,13	6,22	5,83	4,47	5,15
28	2,34	8,01	6,20	5,90	5,68
60	6,67	13,01	14,08	13,61	10,09

Tabulka 17 Pevnosti v tlaku ocelářské strusky tekutým draselným vodním sklem a hydroxidem draselným.

Čas [dny]	TK0,6	TK1,0	TK1,4	TK1,8	TK2,2
7	12,96	15,22	22,89	19,56	20,04
14	13,96	22,52	24,04	22,32	22,51
28	19,31	17,86	24,86	23,97	22,09
60	21,30	34,70	37,32	36,44	39,60



Obrázek 15 Pevnost v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované tekutým draselným vodním sklem a hydroxidem draselným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.



Obrázek 16 Pevnost v tlaku ocelářské strusky aktivované tekutým draselným vodním sklem a hydroxidem draselným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.

Ani u této skupiny receptur nelze pozorovat vliv silikátového modulu na pevnostní charakteristiky materiálu. Pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku narůstají u všech směsí v průběhu 28 dní velmi pozvolna, ale po 60 dnech zrání je patrný skokový nárůst. Maximální hodnoty pevnosti v tahu za ohybu byly po 28 dnech naměřeny u směsi TK1,0, a to 8,0 MPa, po 60 dnech dosáhla maximální pevnosti 14,1 MPa směs TK1,4. Pevnosti v tlaku se po 28 dnech pohybovaly v rozmezí 17,9 MPa u směsi TK1,0 až 24,9,0 MPa u směsi TK1,4. Po 60 dnech zrání byla naměřena minimální pevnost v tlaku 21,3 MPa u směsi TK0,6 a maximální pevnost v tlaku 39,6 MPa u směsi TK2,2.

5.1.5. Ocelářská struska aktivovaná pevným sodným vodním sklem a hydroxidem sodným

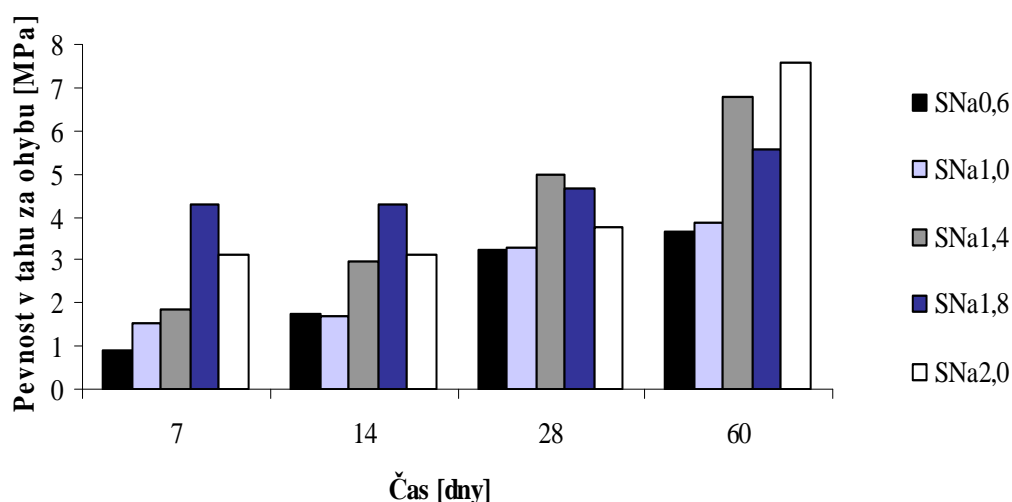
Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku ocelářské strusky aktivované sušeným křemičitanem sodným a roztokem hydroxidu sodného jsou uvedeny v tabulce 18 a 19, graficky jsou znázorněny na obrázku 17 a 18.

Tabulka 18 Pevnosti v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované sušeným sodným vodním sklem a hydroxidem sodným.

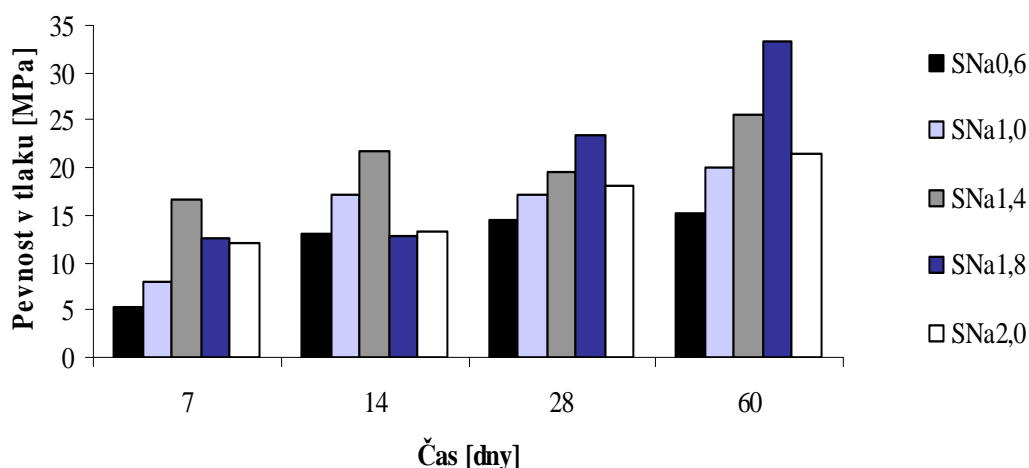
Čas [dny]	SNa0,6	SNa1,0	SNa1,4	SNa1,8	SNa2,0
7	0,88	1,55	1,87	4,31	3,12
14	1,76	1,72	2,99	4,28	3,14
28	3,23	3,29	4,98	4,69	3,77
60	3,64	3,88	6,81	5,57	7,56

Tabulka 19 Pevnosti v tlaku ocelářské strusky aktivované sušeným sodným vodním sklem a hydroxidem sodným.

Čas [dny]	SNa0,6	SNa1,0	SNa1,4	SNa1,8	SNa2,0
7	5,23	7,90	16,70	12,46	12,05
14	13,03	17,21	21,71	12,69	13,18
28	14,56	17,12	19,58	23,43	18,21
60	15,11	20,10	25,52	33,25	21,53



Obrázek 17 Pevnost v tahu za ohybu ocelářské strusky aktivované sušeným sodným vodním sklem a hydroxidem sodným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.



Obrázek 18 Pevnost v tlaku ocelářské strusky aktivované sušeným sodným vodním sklem a hydroxidem sodným po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.

Silikátový modul použitého aktivátoru byl 0,6 až 2,0. Dosažené hodnoty pevností v tahu za ohybu i v tlaku jsou obecně nižší než u strusky aktivované tekutými křemičitany. Důvodem je vyšší vodní součinitel, který byl u směsí se sušeným křemičitanem sodným 0,40, zatímco při aktivaci strusky tekutými křemičitany byl vodní součinitel 0,31. Množství záměsové vody bylo voleno tak, aby byla dosažena přibližně stejná zpracovatelnost všech směsí a zároveň aby byl vodní součinitel v rámci jedné skupiny receptur shodný. Použitý sušený křemičitan sodný Portil A byl nejprve smíchán se struskou a k této směsi byl nalit roztok hydroxidu sodného. Portil A se ve vodě rozpouští velmi pomalu, na povrchu částic dochází k adsorpci vody a směs tak rychle ztrácí zpracovatelnost. Z tohoto důvodu byly některé vzorky nedostatečně zhutněné. Značná poréznost vzorků při nedokonalém zhutnění negativně ovlivnila jejich mechanické vlastnosti. Po 28 dnech zrání byla dosažena maximální pevnost v tahu za ohybu 5,0 MPa u směsi SNa1,4, po 60 dnech 7,6 MPa u směsi SNa2,0. Nejvyšší hodnoty 28. denních pevností v tlaku byly naměřeny po 28 dnech u směsi SNa1,8 a dosahovaly průměru 23,4 MPa. Po 60 dnech zrání byla maximální pevnost v tlaku 33,3 MPa naměřena u směsi SNa1,8.

5.1.6. Směs ocelářské strusky a fluidního ložového popílku

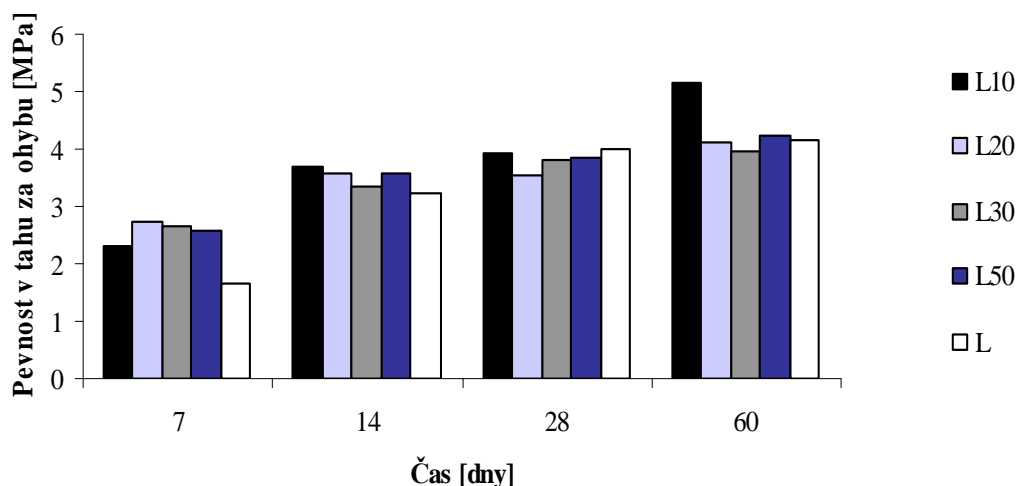
Tabulky 20, 21 a obrázky 19 a 20 znázorňují vývoj pevností směsi ocelářské strusky, fluidního ložového popílku a vody označené L10 až L50. Receptura označená L je pouze fluidní ložový popílek smíchaný s vodou. Vodní součinitel těchto směsí byl 0,35.

Tabulka 20 Pevnosti v tahu za ohybu směsi ocelářské strusky a fluidního ložového popílku.

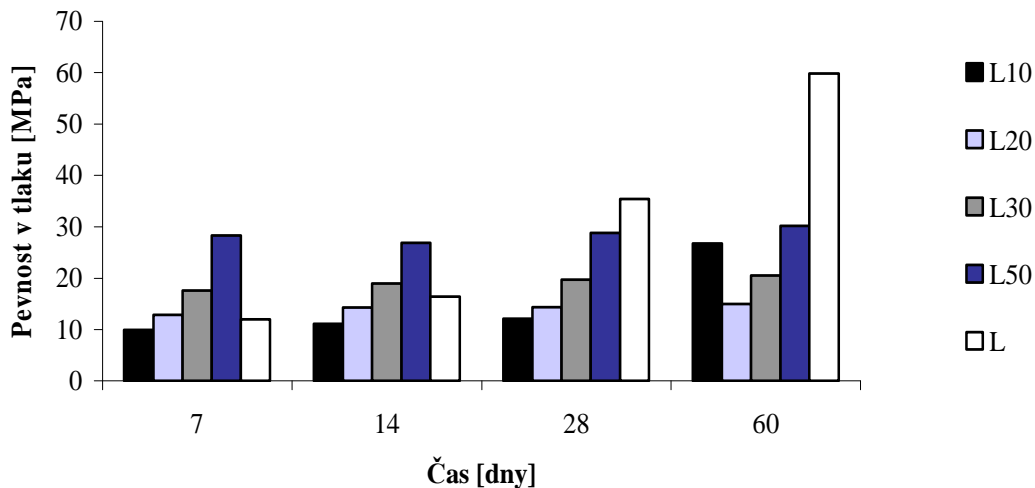
Čas [dny]	L10	L20	L30	L50	L
7	2,32	2,74	2,64	2,59	1,65
14	3,68	3,56	3,36	3,56	3,23
28	3,93	3,54	3,81	3,86	3,99
60	5,14	4,12	3,96	4,22	4,14

Tabulka 21 Pevnosti v tlaku směsi ocelářské strusky směsi ocelářské strusky a fluidního ložového popílku.

Čas [dny]	L10	L20	L30	L50	L
7	9,90	12,86	17,60	28,28	11,97
14	11,13	14,27	19,00	26,88	16,41
28	12,17	14,37	19,73	28,85	35,41
60	26,72	14,95	20,51	30,19	59,84



Obrázek 19 Pevnost v tahu za ohybu směsi ocelářské strusky a fluidního popílku ložového po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.



Obrázek 20 Pevnost tlaku směsi ocelářské strusky a fluidního popílku ložového po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.

U pevností v tahu za ohybu docházelo v průběhu zrání pouze k mírnému nárůstu, maximální hodnoty se pohybovaly od 2,7 MPa po 7 dnech (L20) po 5,1 MPa po 60 dnech (L10). Pevnosti v tlaku se téměř ve všech případech zvyšovaly s dávkou popílku ve směsi. U směsi ocelářské strusky a popílku nedocházelo k výraznému nárůstu během zrání. Pevnost v tlaku směsi L50 se pohybovaly od 26,9 do 30,2 MPa. Naopak, u směsi popílku s vodou označené jako L dochází k výraznému nárůstu pevnosti v tlaku od 12 MPa po 7 dnech po 59,9 MPa po 60 dnech zrání.

5.1.7. Směs ocelářské strusky a fluidního filtrového popílku

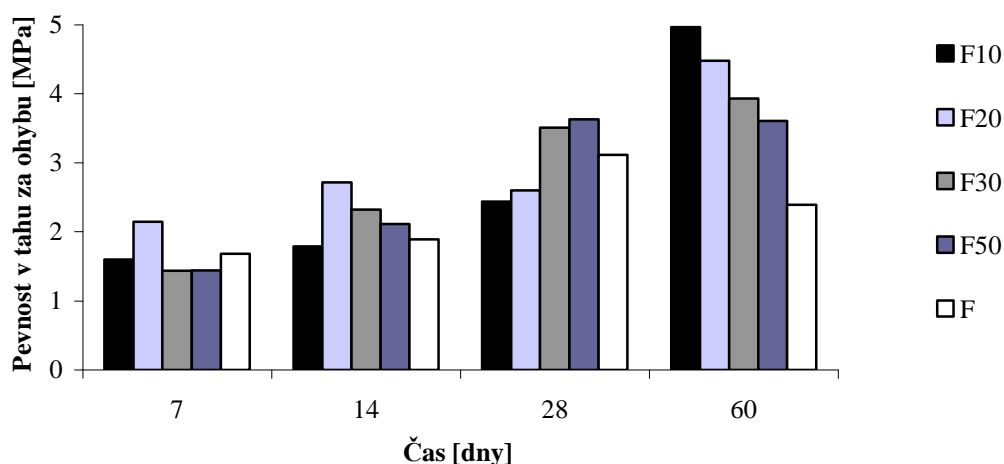
Naměřené hodnoty pevností v tahu za ohybu a v tlaku směsi ocelářské strusky a fluidního filtrového popílku a dále popílku s vodou uvádí tabulky 22, 23, graficky jsou znázorněny na obrázku 21 a 22.

Tabulka 22 Pevnosti v tahu za ohybu směsi ocelářské strusky směsi ocelářské strusky a fluidního filtrového popílku.

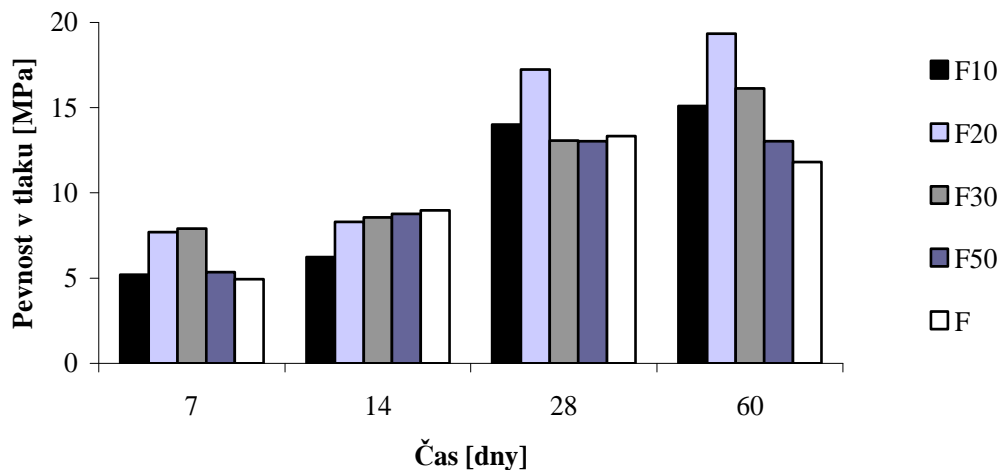
Čas [dny]	F10	F20	F30	F50	F
7	1,60	2,15	1,44	1,44	1,68
14	1,79	2,72	2,33	2,12	1,89
28	2,44	2,60	3,51	3,63	3,12
60	4,97	4,48	3,93	3,61	2,39

Tabulka 23 Pevnosti v tlaku směsi ocelářské strusky směsi ocelářské strusky a fluidního filtrového popílku.

Čas [dny]	F10	F20	F30	F50	F
7	5,19	7,70	7,90	5,35	4,94
14	6,24	8,30	8,55	8,75	8,99
28	14,01	17,24	13,08	13,03	13,33
60	15,10	19,35	16,13	13,02	11,80



Obrázek 21 Pevnost v tahu za ohybu směsi ocelářské strusky a fluidního popílku filtrového po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.



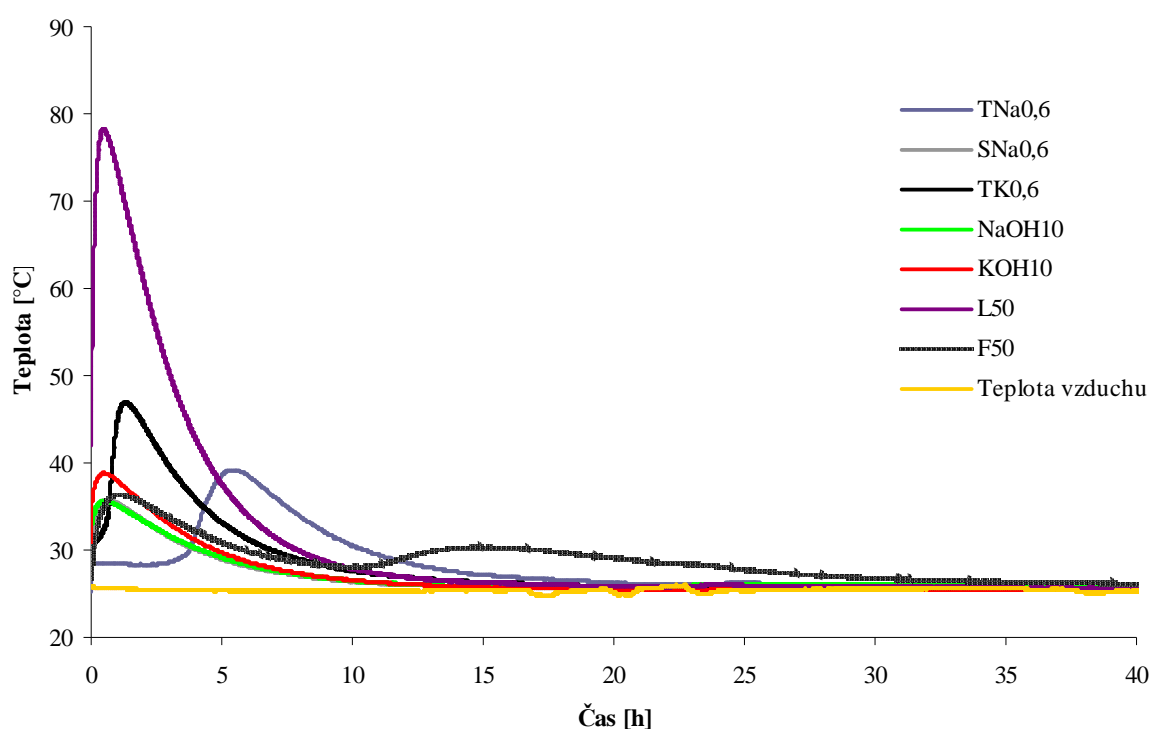
Obrázek 22 Pevnost v tlaku směsi ocelářské strusky a fluidního popílku filtrového po 7, 14, 28 a 60 dnech zrání.

Filtrový popílek je podstatně jemnější než popílek ložový a výrazně ovlivňuje reologické chování těchto směsí. S vyšší dávkou popílku bylo nutné zvýšit množství záměsové vody, vodní součinitel se u směsí F10 až F50 pohyboval od 0,50 do 0,56. Směs fluidního popílku a vody měla vodní součinitel 0,70. Vysoký vodní součinitel negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu. U směsi F20 byly naměřeny maximální pevnosti v tlaku 17,2 MPa po 28 dnech a 19,3 MPa po 60 dnech zrání. Pevnosti v tahu za ohybu dosáhly maximální hodnoty 5,0 MPa u směsi F10 po 60 dnech zrání.

5.2. Kalorimetrie

Na obrázku 23 je uveden záznam kalorimetrického měření směsí TNa0,6; SNa0,6; TK0,6; NaOH10, KOH10, L50 a F50. Z každé skupiny receptur byly vybrány směsi obsahující největší podíl aktivátoru či popílků z hmotnosti strusky. Měření probíhalo při laboratorní teplotě $25,5 \pm 0,5$ °C po dobu 40 hodin. U směsí SNa0,6; TK0,6; NaOH10, KOH10 a L50 je pozorovatelný pík v průběhu prvních 90 minut po namíchání. Jeho výška se u jednotlivých směsí značně liší, nejvýraznější je u směsi L50 a nejméně patrný je u receptur SNa0,6 a NaOH10. Kalorimetrické křivky těchto dvou směsí se překrývají.

U alkalicky aktivovaných strusek dochází během hydratace k rozpouštění skelné fáze a tvorbě nových hydratačních produktů, zejména CSH gelu. U směsi TNa0,6 jsou tyto reakce mírně zpožděné, pík se objevuje až po ca 5 hodinách po namíchání. Směsi TNa0,6; SNa0,6 a TK0,6 obsahují shodné množství křemičitanů v aktivátoru (3 % z hmotnosti strusky) a mají stejný silikátový modul ($M_S = 0,6$). Vzhledem k vyšší molární hmotnosti K_2O v srovnání s Na_2O obsahuje směs TK0,6 hmotnostně více alkálií než TNa0,6 a SNa0,6, což se projevilo i vyšším reakčním teplem.



Obrázek 23 Záznam kalorimetrického měření průběhu hydratace vybraných směsí.

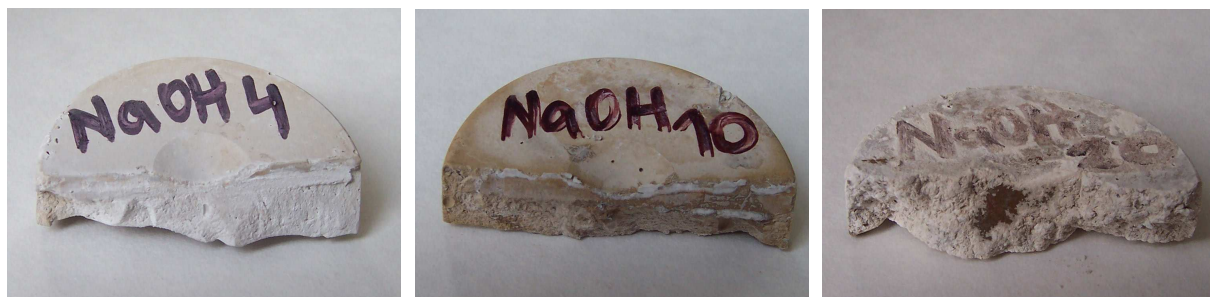
U receptury L50, tj. směsi strusky, fluidního ložového popílku a vody dochází během prvních 40 minut k hydrataci volného vápna obsaženého v popílku za vzniku hydroxidu vápenatého, dále dochází k reakci anhydritu za vzniku ettringitu. Obě jsou výrazně exotermní reakce, teplota zde dosahuje téměř 80 °C. U receptury F50, tj. směsi strusky, fluidního filtrového popílku a vody se objevují píky dva, první během 90 minut, druhý, velmi široký pík mezi 10. a 25. hodinou po namíchání. Teploty naměřené u směsi F50 jsou výrazně nižší ve srovnání s L50. Chemické i fázové složení fluidního filtrového a ložového popílku se značně

liší, filtrový popílek obsahuje méně volného vápna a anhydritu, což se projevuje jeho nižší reaktivitou. Dalším faktorem ovlivňující průběh hydratace je vodní součinitel, který byl vyšší u směsi s filtrovým popínkem (0,70) než v receptuře s ložovým popínkem (0,35). Vyšší obsah záměsové vody znamená nižší obsah popínku ve směsi, což se projevuje nižším hydratačním teplem.

5.3. Výkvětovost

Fotografie všech vyrobených vzorků jsou na obrázcích 24 až 30. Lze pozorovat, že výkvěty se vytváří na povrchu vzorků s vysokým obsahem alkálií. Výkvěty jsou tvořeny zejména o rozpustnými uhličitany alkalických kovů, které se vznikají vlivem karbonatace alkalických sloučenin a krystalizují na povrchu vzorku. Jedná se sice jen o estetickou vadu, zároveň to ale značí, že v aktivátoru jsou alkalické ionty přítomny v nadbytku, a pouze jejich malá část se podílí na tvorbě hydratačních produktů a vytváří tak strukturu zatvrdlého materiálu.

U strusky aktivované roztoky NaOH vznikají výkvěty při použití 5 a 10 % NaOH, při aktivaci hydroxidem draselným jsou výkvěty pozorovatelné až při 10 % KOH z hmotnosti strusky. Na obrázcích 24 a 25 jsou směsi N/KOH 2, 5 a 10 označeny jako Na/KOH 4, 10 a 20. U směsí aktivovaných draselnými aktivátory k tvorbě výkvětů dochází při vyšší koncentraci draselných iontů než při použití sodných aktivátorů, důvodem je větší iontový poloměr a tím omezená pohyblivost draselných iontů.



Obrázek 24 Fotografie vzorků NaOH2, NaOH5 a NaOH10



Obrázek 25 Fotografie vzorků KOH2, KOH5 a KOH10.

U strusky aktivované tekutým křemičitanem sodným, jehož silikátový modul byl upraven roztokem hydroxidu sodného na hodnoty 0,6 až 2,2, dochází k tvorbě výkvětů při silikátovém modulu 0,6 a 1,0. Při použití pevného křemičitanu sodného se výkvěty vytvořily na povrchu všech vzorků kromě toho se silikátovým modulem 2,0. U strusky aktivované tekutým křemičitanem draselným se výkvěty vytvořily pouze u směsi s nejvyšším podílem alkálií, tj. při silikátovém modulu 0,6. V případě směsi strusky a fluidního ložového a filtrového popílku nebyly žádné výkvěty pozorovatelné.



Obrázek 26 Fotografie vzorků TNa0,6; TNa1,0; TNa1,4; TNa1,8 a TNa2,2.



Obrázek 27 Fotografie vzorků SNa0,6; SNa1,0; SNa1,4; SNa1,8 a SNa2,2.



Obrázek 28 Fotografie vzorků TK0,6; TK1,0; TK1,4; TK1,8 a TK2,2.



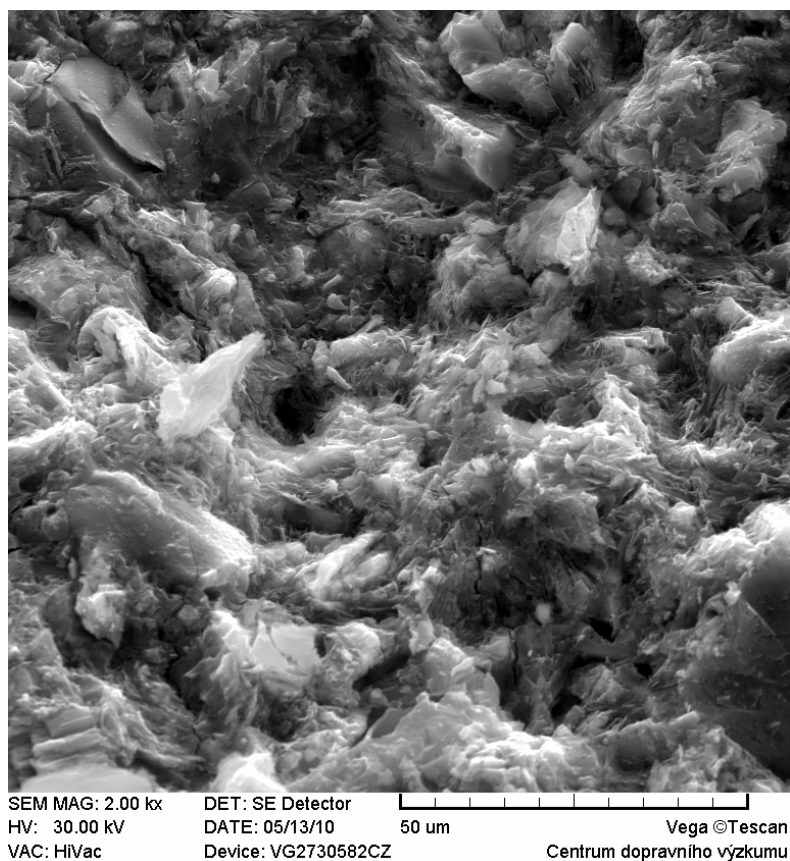
Obrázek 29 Fotografie vzorků L10, L20, L30 a L50.



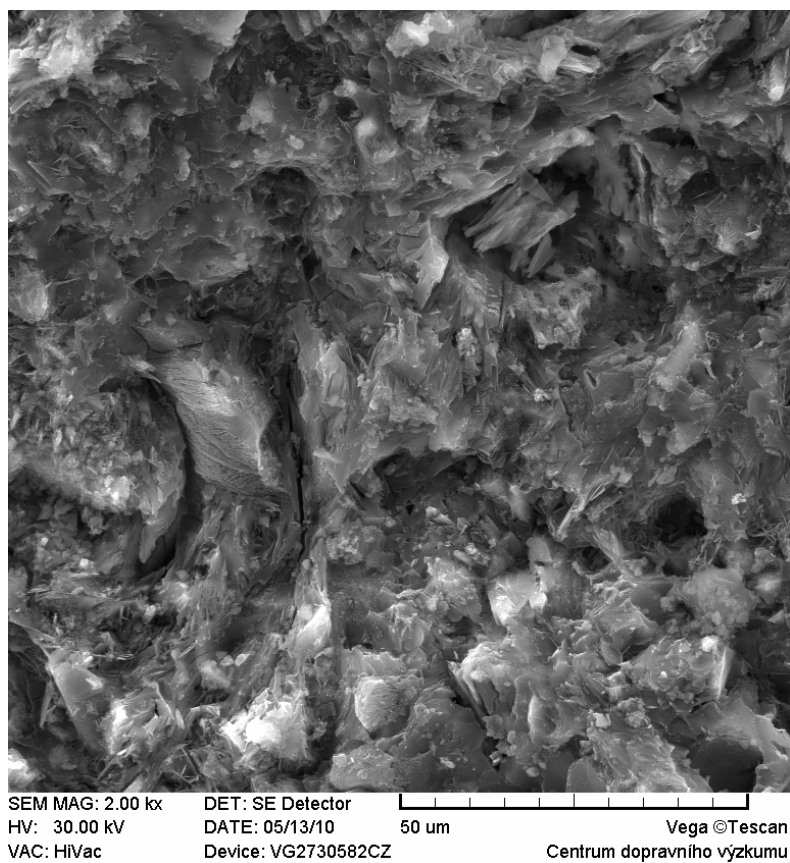
Obrázek 30 Fotografie vzorků F10, F20, F30 a F50.

5.4. Rastrovací elektronová mikroskopie

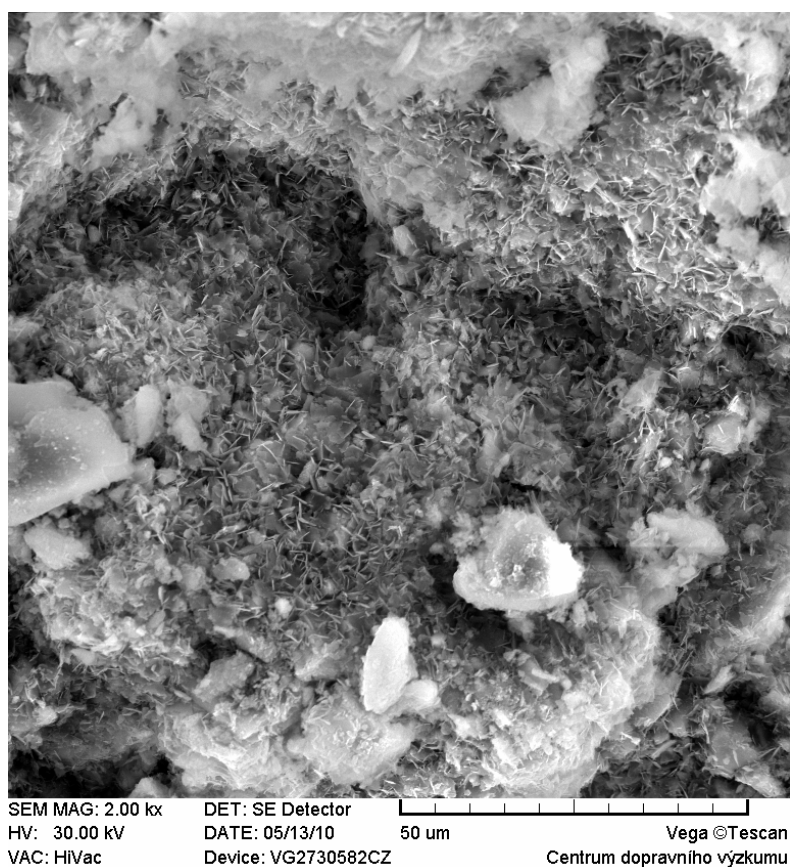
Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu uvedené na obrázcích 31 až 37 byly pořízeny u směsí TNa1,4; SNa1,4; NaOH10, KOH10, L50, F a F50. Pro možnost porovnání morfologie jednotlivých vzorků, jsou všechny obrázky ve zvětšení 2000×.



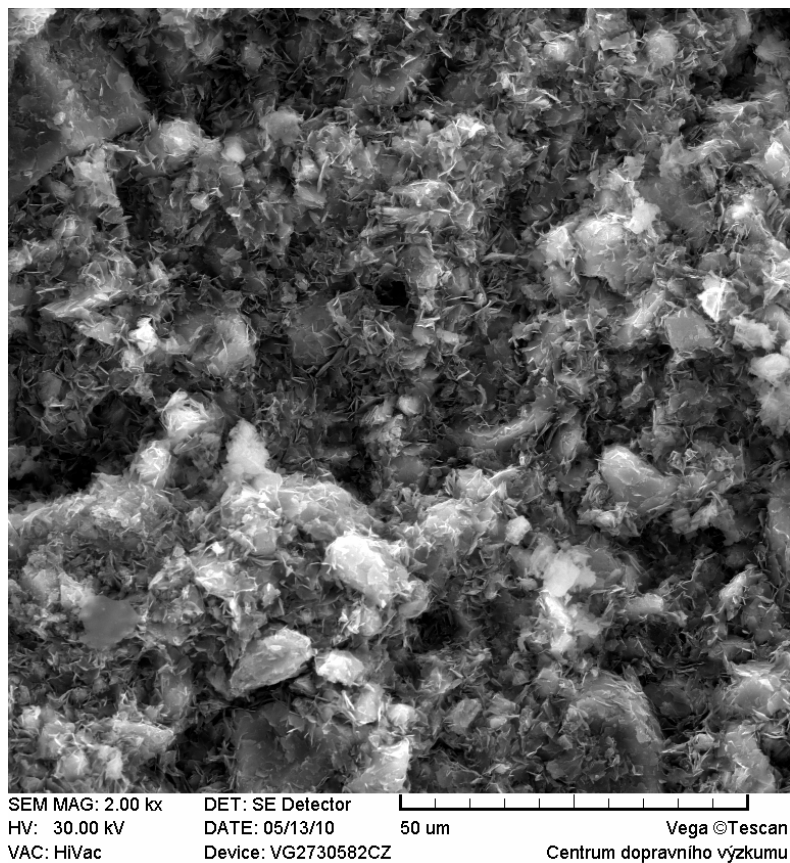
Obrázek 31 Záznam SEM analýzy vzorku TNa1,4.



Obrázek 32 Záznam SEM analýzy vzorku SNa1,4.



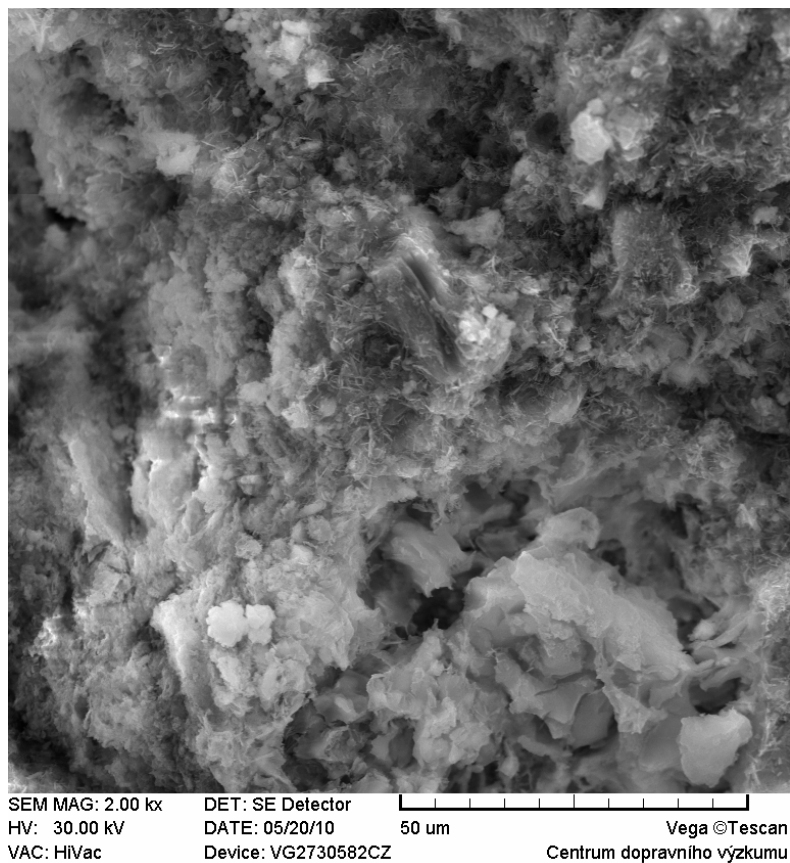
Obrázek 33 Záznam SEM analýzy vzorku NaOH10.



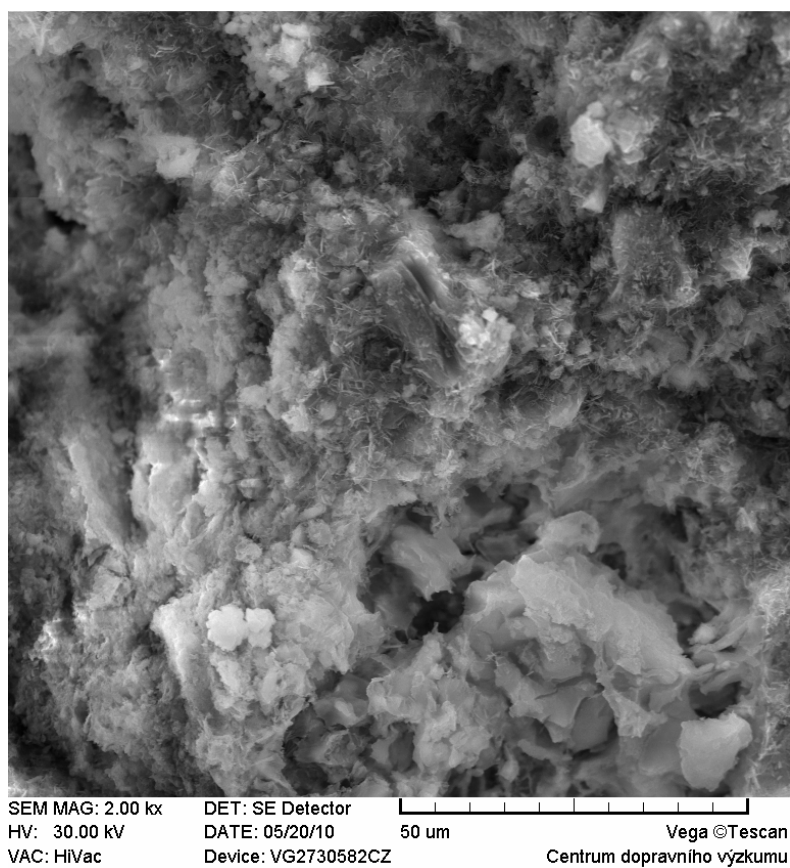
Obrázek 34 Záznam SEM analýzy vzorku KOH10.



Obrázek 35 Záznam SEM analýzy vzorku L50.



Obrázek 36 Záznam SEM analýzy vzorku F.



Obrázek 37 Záznam SEM analýzy vzorku F50.

6. ZÁVĚR

V této práci byl sledován vliv složení alkalického aktivátoru na vlastnosti ocelářské strusky z Třineckých oceláren. Dále byly studovány vlastnosti směsi ocelářské strusky a fluidního ložového a filtrového popílku z elektrárny Tisová bez přídavku alkálií. Tyto experimenty studovaly možnosti ocelářské strusky jako reaktivního mikrokameniva v systémech na bázi fluidních popílků coby pojiv. Byla použita struska s vysokým obsahem krystalické fáze, která není vhodná pro přípravu směsných cementů, a z toho důvodu je tento materiál bez zásadního využití deponován.

Pro alkalickou aktivaci byly použity roztoky hydroxidu sodného a draselného, dále křemičitany sodné i draselné, jejichž silikátový modul byl upraven pomocí roztoků hydroxidů sodných a draselných na hodnoty 0,6 až 2,2. Dávkování směsného aktivátoru bylo nastaveno tak, aby množství křemičitanů přítomných v aktivátoru činilo 3 % z hmotnosti strusky. Při použití samotných hydroxidů činila dávka hydroxidu sodného/draselného 2, 5 a 10 % z hmotnosti strusky. Množství popílku činilo 10 až 50 % z hmotnosti strusky.

U připravených směsí byly stanoveny pevnosti v tahu za ohybu, v tlaku a pomocí kalorimetru byl sledován teplený průběh hydratačních reakcí. Dále byl u všech směsí sledován vliv výkvětů a u vybraných vzorků byly pořízeny snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu.

Pevnosti v tahu za ohybu závisí na přítomnosti mikrotrhlin, velikosti a distribuci pórů, obecně na míře nehomogenity materiálu. Vzhledem k malým rozměrům zkušebních těles 2×2×10 mm dosahovaly naměřené hodnoty značné variability, získané průměrné hodnoty jsou tedy spíše orientační. Maximální pevnost v tahu za ohybu byla naměřena u strusky aktivované roztokem křemičitanu a hydroxidu sodného a dosahovala po 28 dnech 8 MPa a po 60 dnech zrání 12 MPa.

Na pevnosti v tlaku má vliv řada faktorů, zejména množství aktivátoru, složení aktivátoru a vodní součinitel. Vysoce alkalické roztoky mají plastifikační efekt, pro dosažení stejné zpracovatelnosti bylo tedy u různých směsí použito různé množství záměsové vody. Nejnižší vodní součinitel 0,31 měly strusky aktivované tekutými alkalickými křemičitany, jejichž silikátový modul byl upraven přídavkem příslušného hydroxidu. To se také pozitivně projevilo na naměřených pevnostech v tlaku, které u strusky aktivované roztokem křemičitanu a hydroxidu sodného dosahovaly 39 MPa po 28 dnech a 47 MPa po 60 dnech zrání. U strusky aktivované roztokem křemičitanu a hydroxidu draselného byly naměřené pevnosti o něco nižší, po 28 dnech 25 MPa, po 60 dnech 40 MPa.

V případě použití aktivátoru z pevného sodného skla se sodným louhem bylo nutné přidat více záměsové vody, vodní součinitel byl v tomto případě 0,37. To je způsobeno potřebou pevného skla přejít do roztoku, který se dále podílí na alkalické aktivaci. U strusky aktivované sušeným křemičitanem sodným, jehož silikátový modul byl upraven roztokem hydroxidu sodného, bylo dosaženo pevnosti v tlaku 23 MPa po 28 dnech a 33 MPa po 60 dnech zrání vzorků.

Struska aktivovaná roztoky hydroxidu sodného či draselného dosahovala velmi nízkých pevností, nelze ani pozorovat nárůst pevností s vyšší koncentrací alkálií v aktivátoru. Vodní součinitel těchto směsí byl 0,40. Maximální naměřená pevnost v tlaku byla 9 MPa u strusky aktivované 2 % KOH.

Z naměřených pevnostních charakteristik vyplývá, že při použití vhodného alkalického aktivátoru je ocelářská struska Třinec vhodná pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů.

Při použití sodných aktivátorů dochází na povrchu materiálu k tvorbě výkvětů, jejichž množství je nejvyšší při nízkém silikátovém modulu, tj. při nejvyšší koncentraci alkálií. V případě aktivace draselnými aktivátory je výskyt výkvětů podstatně nižší, bohužel jsou nižší i dosahované pevnosti. Při aplikaci alkalicky aktivované strusky jako pojiva je nutno tento faktor zohlednit.

U směsí ocelářské strusky a fluidního popílku se mechanické vlastnosti velmi liší dle druhu použitého popílku. Ložový popílek je velmi reaktivní, což je dáno vyšším obsahem volného CaO a anhydritu. S rostoucím přídatkem jemně mletého ložového popílku ve směsi narůstají hodnoty pevností v tlaku. Při použití 50 % ložového popílku z hmotnosti strusky bylo dosaženo pevnosti 30 MPa po 60 dnech zrání.

Poměrně jemný filtrový popílek zvyšuje nároky na množství přidávané vody do směsi, což je způsobeno také jeho složením a charakterem částic. Při použití 50 % popílku z hmotnosti strusky byl vodní součinitel směsi 0,56, zatímco u směsi s ložovým popílkem 0,35. Vysoká potřeba záměsové vody u směsí s filtrovým popílkem se negativně projevuje na pevnostech zatvrdělého materiálu. Maximální pevnosti v tlaku byly naměřeny při použití 20 % filtrového popílku z hmotnosti strusky a dosahovaly přibližně 19 MPa po 60 dnech normálního zrání. Vyšších pevností by bylo pravděpodobně možné dosáhnout přídatkem vápenného hydrátu.

Ve směsi fluidního popílku a ocelářské strusky je hlavní pojivovou složkou vznikající ettringit a nezreagovaný portlandit, struska zde vystupuje jako reaktivní mikrokamenivo. Vzhledem k možným změnám mikrostruktury fluidních popílků v průběhu zrání je třeba u těchto směsí ověřit dlouhodobou stálost.

7. LITERATURA

- [1] SHI, C., KRIVENKO, P., ROY, D. Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, London, 2006.
- [2] TALLING, B., KRIVENKO P. Blast Furnace Slag – The Ultimate Binder, In: Waste Materials Used in Concrete Manufacturing, New Jersey, Noyes Publications, 1997, pp. 235-289
- [3] DAVIDOVITS, J. Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries, World Resource Review, Vol. 6, No 2, pp 263-278, 1994.
- [4] DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. In: First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, SRIBM, Kiev State Technical University, 1994.
- [5] PURDON, A. O. The action of alkalis on blast furnace slag. J Soc. Chem. Ind. 1940, 59:191–202.
- [6] GLUCHOVSKY, V. D., PACHOMOV V. A. Šlakočočolnyje cementy i betony, Budivel'nik, Kijev, 1978.
- [7] PAVLENKO S. I., KULAGIN A. Development and Use of Fine Cementless Slag Concrete from Secondary Mineral Resources in Russia, 3rd International Symposium Non Traditional Cement and Concrete, Brno, 2008, 554-559.
- [8] DAVIDOVITS J. Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites. SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center; 1979. p. 151–154.
- [9] ROY, Della M. Alkali-activated cements. Opportunities and challenges. Cement and Concrete Research, 1999; 29: 249–54.
- [10] ZUDA, L., PAVLIK, Z., ROVNANIKOVA, P., BAYER, P., CERNY, R. Properties of alkali activated aluminosilicate material after thermal load, International Journal of Thermophysics, 2006, vol. 27, no 4, pp. 1250-1263.
- [11] BILEK V., URBANOVA M., BRUS J., KOLOUSEK D. Alkali-Activated Slag Concrete – Development for Practical Use, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 2006, 391-402.
- [12] ŠULC, R., SVOBODA, P. Vliv množství popílku ve směsi Popbetonu® na některé vlastnosti Popbetonu®, Juniorstav 2007, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2007.
- [13] CAVALIER, G., SANDREA-DEUDON, M. Rev. Metall. 85, 1960.
- [14] GOVOROV, A. A. The Processes of Hydrothermal Hardening of Slag Dispersions, Naukova Dumka Publish., Kiev, 1976.
- [15] REGOURD M. Slags and slag cement, Concrete Technology and Design, vol. 3. London: Surrey University Press, 1986, p. 73–99.
- [16] MOTZ, H., GEISLER, J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. Duisburg, 2001.
- [17] ADOLF, Z., BAŽAN, J. Utilization of metallurgical slags as raw material basis for preparation of alkali activated materials, VŠB Ostrava, 2007.
- [18] SHI, C. Steel slag – its production, processing, characteristics and cementitious properties. Journal of Materials in Civil Engineering 16(3), 2004, 220-236.
- [19] TANGO, C. E. S, VAIDERGORIAN, E. Y. Y. Some studies on activation of blast furnace slag in cements without clinker, in Proceedings 9th ICCO, New Delhi, Vol.3, pp.101-107, 1992.
- [20] XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals, Int. J. Miner. Process. 2000, 59, 247-266.
- [21] ODLER., I. Special Inorganic Cements, E & FN Spon, London, 2000.
- [22] MALOLEPSZY, J. Activation of synthetic melilite slags by alkalis. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 4, 104-107, Rio de Janeiro, Brazil, 1986.
- [23] BIN, Q. Investigation of Alkali-Steel and BFS Slag Cements. M.Sc. Thesis, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing, P.R. China, 1988.
- [24] BAKHAREV, T., SANJAYAN, J., CHENY, Y-B. Alkali-activation of Australian slag cements. Cement and Concrete Research 29: 113 – 20, 1999.

- [25] KRIVENKO, P.V. Regularities of Formation of Structure and Properties of a Cement Stone and Slag Binders, Proceed. II National Conference on Slag Alkaline Cements, Concretes and Structures, pp. 10-16, Kiev, 1984.
- [26] BRANDŠTETR J., KRIVENKO P. Alkalické cementy a betony, SILIKA 2000, roč. 10, s. 26-28.
- [27] BRANDŠTETR J. Struskoalkalické betony, Stavivo, č. 3, 1984, 110-114.
- [28] MYSLIVEC, T. Fyzikálně chemické základy ocelářství, Praha, SNTL, 1971.
- [29] ROYAK, S. M., P'YACHEV, V.A., SHKOLNIK, Y. S. A Structure of Blast Furnace Slags and Activity, J. Tsemenz 8, 1978.
- [30] GREGG, S. J. The Surface Chemistry of Solids, Chapman and Hall Ltd., London, 1961.
- [31] BUTT Y. N., VARSHAK, B.G., MAYER, A. A. J. Stroitelnye Materialy 2, 1961.
- [32] KEIL, F., GILLE, F. Zement-Kalk-Gips 2, 229-232, 1949.
- [33] BUDNIKOV, P. P., PANKRATOV, V. L. Scientific Reports of NZZT sement 11(42), 28-32, 1961.
- [34] GLUCHOVSKY, V. D. A New Building Material, Bulletin Gosstroya, Gosstroizdat Publish., 15, 1957.
- [35] STADE, H. On the reaction of CSH with alkali hydroxides. Cement and Concrete Research, 19:802-10, 1989.
- [36] SHI, C. Early Hydration and Microstructure development of alkali activated slag cement, Proceedings 10th ICCG, Göteborg, paper 3ii099, 1997.
- [37] GLUCHOVSKI, V. D., ROSTOVSKAJA, G. S., RUMYNA, G. V., High strength slag-alkaline cements, Communications of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, vol. 3, 1980, pp. 164-168.
- [38] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PUERTAS, F., Alkali-activated slag cements: kinetic studies, Cement and Concrete Research 27, 1997, 359-368.
- [39] JOLICOEUR, C., SIMARD, M. A., SHARMAN, J. ZAMOJSKA, R., DUPUIS, M., SPIRATOS, N., DOUGLAS, E., MALHOTRA, V. M. Chemical activation of blast-furnace slag. An overview and systematic experimental investigation. Advances in Concrete Technology, Ministry of Supply and Services, Ottawa, Canada, 1992, 471-502.
- [40] COLLINS, F. G., SANJAYAN, J. G. Effect of ultra fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder. Cement and Concrete Research, 29(2), 1999, 459-462.
- [41] ANDERSSON, R., GRAM, H. E. Properties of alkali activated slag concrete. Nordic Concrete Research, 6, 1987, 7-18.
- [42] WU, Q. Effect of the ratio of water glass on properties of alkali-activated slag cement. Cement Engineering, 5, 1999, 10-11.
- [43] KRIVENKO, P. V., Alkaline cements. 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1, 1994, 11-130.
- [44] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PUERTAS, F., Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. Advances in Cement Research, 15(3), 2003, 129-136.
- [45] WANG S., SCRIVENER, K., PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. Cement and Concrete Research ,24(6), 1994, 1033-1043.
- [46] PARAMESWARAN, P. S., CHATTERJEE, A. K. Alkali activation of Indian blast furnace slag. International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 4, 1986, 86-911.
- [47] ISOZAKI, K., IWAMOTO, S., NAKAGAWA, K. Some properties of alkali activated slag cement. CAJ Review, 1986, 120-123.
- [48] VÉLÉ, I. Odsíření při vícestupňovém fluidním spalování, Energetika, roč. 38, č. 4, 1988, pp.176-181.
- [49] BRANDŠTETR, J., ŠIMEK, Z., Composition and Properties of Solid Residues of Bed Coal Combustion. In: Proceedings of the First International Conference „Alkaline Cements and Concretes“, Vol. 1, pp. 559-584, Sci. Res. Inst. of Binders, Kiev (Ukraine), 1994.
- [50] BRANDŠTETR, J. Nová druhotná surovina. Stavební materiály, 1/1998, č.1, s. 13-14.