



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLU

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI VYUŽITÍ ODPADNÍCH SLÉVÁRENSKÝCH PÍSKŮ

POSSIBILITIES OF USING WASTE FOUNDRY SAND

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Filip Kopecký

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2013



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

Zadání diplomové práce

Císlo diplomové práce: **FCH-DIP0760/2012** Akademický rok: **2012/2013**
Ústav: Ústav chemie materiálu
Student(ka): **Bc. Filip Kopecký**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálu (N2820)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálu (2808T016)
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Konzultanti:

Název diplomové práce:

Možnosti využití odpadních slévárenských písku

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše.

Zmapování regionálních producentů slévárenských písku a soz vzorku.

Analýzy přivezených vzorku, návrhy možností zpracování.

Příprava vzorku, testování, vyhodnocení experimentu, zpracování dat, tvorba závěrečné práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

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

Bc. Filip Kopecký
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančár, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Z hlediska neustále narůstající výroby všech kovových materiálů vyráběných ve slévárnách roste i produkce použitých slévárenských písků. Slévárenské písky, které zbudou po odformování a po jejich několikerém využití je již není možné vrátit zpět do výroby, se v současnosti deponují a v lepších případech jsou klasifikovány jako posypové materiály.

Tyto druhotné suroviny jsou produkovány v poměrně velkých objemech. Proto je vhodné hledat jejich efektivní využití. Jednou z těchto možností je využití ve stavebnictví. Díky jejich složení a vlastnostem lze uvažovat o možnostech alkalické aktivace těchto materiálů nebo jejich využití jako přídavek do alkalicky aktivovaných systémů či jako součást žáromateriálů.

ABSTRACT

Considering increasing manufacture of metallic materials made in foundries increases also production of waste foundry sands. Foundry sands that remain after moulding and can not be reused in the prouction process anymore are usually not recycled nowadays and in the better cases they are clasified as a fill materials.

These secondary raw materials are produced in relatively big amounts. Thats why is aproprate to search for their effective reuse. One of the possibilities is using of this materials in buliding industry. Thanks to their constitution and properties we can consider the possibilties of an alkaline activation, additional source to alkalit activated systems or like part of refractories.

Klíčová slova

Geopolymer, geopolymerace, alkalická aktivace, vodní sklo, hydroxid draselný, hydroxid sodný, alkalicko – křemičitá reakce, metakaolín, slévárenské písky

Keywords

Geopolymer, geopolymeration, alcaline activation, sodium – silica glass, pottasium hydroxide, sodium hydroxide, alcaline – silicate reaction, matakaoline, foundry sands

KOPECKÝ, F. *Možnosti využití odpadních slévárenských písků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych vyjádřit poděkování vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Opravilovi Ph.D. za odborné rady a pomoc při vypracování diplomové práce. Dále bych rád poděkoval projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, CZ.1.05/2.1.00/01.0012 za jehož podpory tato diplomová práce vznikla.

Obsah

ÚVOD	7
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
1.1 Slévárenské písky	8
1.1.1 Recyklace slévárenských písků	8
1.1.2 Struktura slévárenských písků	10
1.2. Zrnitost	13
1.3. Mletí a drcení	14
1.3.1. Hlavní typy drtičů a mlýnů.....	14
1.4. Cement	16
1.4.1. Složení.....	16
1.4.2. Výroba cementu	17
1.4.3. Hydratace cementu	19
1.4.4. Základní druhy cementů.....	19
1.5. Geopolymerní systémy.....	21
1.5.1. Historie	21
1.5.2. Příprava geopolymérů	22
1.6. Kaolin	24
1.7. Metakaolin.....	24
1.8. Alkalická aktivace	25
1.9. Alkalické aktivátory	26
1.9.1. Vodní sklo	26
1.10. Alkalicko-křemičitá reakce	28
1.11. Popílký	30
1.11.1. Úletový popílek z klasického způsobu spalování	31
1.11.2. Úletový popílek z fluidního způsobu spalování	31
1.12. Stanovení ekotoxicky	33
1.12.1 Testy prováděné na terestrálních (suchozemských) organismech	33
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1. RTG prášková difrakce	35
2.2. TG DTA Metoda	36
2.3. Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA).....	36
2.4. Výsledky analýz odpadního slévárenského písku	37
2.4.1. RTG prášková difrakce	37
2.4.2. TG-DTA a EGA analýza.....	38
2.5. Mletí na vibračním mlýnu	39
2.6. Stanovení granulometrie pomocí laserové difrakce	40
2.7. Výsledky analýzy velikosti částic	41
2.7. Příprava zkušebního materiálu	42
2.8. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku	43
2.9. Stanovení ekotoxicity	44
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	45
3.1. Vysvětlivky	45
3.2. Použité suroviny	45
3.3. Odpadní slévárenské písky s cementovým pojivem	46
3.3.1. Směsi odpadního slévárenského písku a cementu.....	46
3.3.2. Směsi odpadního slévárenského písku a cementu s přísávkem speciálně upraveného křemene	48
3.4. Využití odpadního slévárenského písku v alkalicky aktivovaných systémech s metakaolinem Mefisto L05	52

3.4.1 Směsi obsahující odpadní slévárenský písek v základním stavu	52
3.4.2. Směsi obsahující mletý odpadní slévárenský písek	54
3.4.3. Směsi obsahující kombinaci odpadního slévárenského písku mletého a nemletého	56
3.5. Využití odpadního slévárenského písku v alkalicky aktivovaných systémech s metakaolinem Mefisto K05	58
3.5.1 Směsi obsahující odpadní slévárenský písek v základním stavu	58
3.5.2. Směsi obsahující mletý odpadní slévárenský písek	60
3.5.3. Směsi obsahující kombinaci odpadního slévárenského písku mletého a nemletého	62
3.6. Odpadní slévárenské písky s alternativním pojivem.....	64
3.6.1. Směsi odpadního slévárenského písku a fluidního popílku	64
3.6.2. Směsi odpadního slévárenského písku, fluidního popílku a speciálně upraveného křemene	66
3.7. Stanovení ekotoxicity na kořincích cibule kuchyňské (alliumcepa).....	70
4. ZÁVĚR.....	72
5. POUŽITÁ LITERATURA.....	74

ÚVOD

Díky neustále se zvětšující lidské populaci a jejímu vývoji roste i spotřeba materiálů a surovin, které jsou z velké většiny dále nerecyklovatelné a zůstávají jako odpady průmyslových výrob. Zejména u anorganických odvětví (např. slévárenský a stavební průmysl) jsou tyto materiály produkovány v řádech tisíců tun ročně. S růstem výroby je spojeno zvyšování těžby vstupních surovin a i zvýšení produkce následných odpadů bez dalšího využití. Tyto odpady jsou pak deponovány na speciálních skládkách. Vzniká tak několik problémů ekonomického rázu jako jsou náklady na uskladnění a mnoho dalších problémů zejména ekologického ražení. Je jasné, že zásoby všech surovin jsou omezené a jejich náhrada recyklovatelnými zdroji je nezbytná.

Těžba mnohých surovin pro průmyslovou výrobu narušuje přírodní ráz krajiny a ohrožuje místní ekosystémy. Vzniká tak snaha o zdokonalování technologických postupů při výrobě, snižování energetických nároků a snižování emisí CO₂. Proto se jako další možnost nabízí využití odpadů jako druhotných surovin.

Se zvyšující se těžbou přírodních surovin vzniká také problém dostupnosti a omezenosti zdrojů jednotlivých surovin. Díky tomu se globálně přechází k využívání druhotných surovin, ve stále se zvětšujícím měřítku. Mnoho druhotných surovin vykazuje dobré vlastnosti, za podstatně nižší náklady, než běžné materiály. Právě tento fakt je hybnou silou rozvoje využívání druhotných surovin. V některých případech by mohlo užívání druhotných surovin vytlačit těžbu a výrobu surovin primárních. Toto je však zatím pouze hudba budoucnosti. Z hlediska ekologického a hlavně i ekonomického se jedná o velmi zajímavý směr, díky němuž by se mohli zásoby přírodních bohatství zachovat pro příští generace. Tím by se výrazně snížilo průmyslové zatížení planety, nemluvě o úspoře prostoru, který je k uskladnění odpadů potřebný a neustále se zvětšuje. Nejvýznamnějším odbytištěm druhotných surovin je momentálně stavebnictví, kde se tyto suroviny využívají už léta, např. přidávání strusky při výrobě cementů.

Jednou z takovýchto druhotných surovin by se mohl stát i odpadní slévárenský písek. Doposud se využívá jako forma pro slévárenské účely a po jeho několikanásobné recyklaci je deponován a v nejlepším případě už slouží pouze jako posypový materiál.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Slévárenské písky

Slévárenské písky jsou zrnité světle zbarvené horniny, které jsou buď přímo, nebo po úpravě vhodné k výrobě slévárenských forem a jader. Hlavními požadavky na slévárenské písky jsou dostatečná žáruvzdornost, pevnost (závisí na kvalitě a kvantitě vazné složky) a vhodná zrnitost (velikost středního zrna a pravidelnost zrnění). Přírodní slévárenské písky jsou vzhledem ke své variabilitě stále častěji a více nahrazovány syntetickými písky, tj. písky křemennými, do kterých se vmíchává stanovené množství vazné příměsi (většinou bentonit).

Ložiska slévárenských písků doprovázejí jednak na všech ložiskách sklářské písky (méně kvalitní surovina), dále se vyskytují samostatně v dalších oblastech české křídové pánve (cenomanské pískovce orlicko-žďárské oblasti, často glaukonitické - přirozené písky). Menší význam mají eolické písky (Polabí a Dolnomoravský úval) a písky pliocénních sedimentů Chebské pánve, místní význam mají písky fluvialní (Lžín), glacigenní (Palhanec) a další. Mimo to se ve slévárenství užívá i písků, vznikajících jako odpad při plavení kaolinů (Krásný Dvůr).

Slévárenské písky se pro formování používají ve směsích s bentonity, vodním sklem atd. Po průchodu žárovým procesem se jejich vlastnosti mění do té míry, že je nelze ve větším měřítku opakovaně užít. V řadě zemí i v ČR se provádí výzkum s cílem zvýšit podíl recyklovaného písku v nových směsích.¹¹

1.1.1 Recyklace slévárenských písků

Slévárenské výroby jsou stejně jako jiné průmyslové odvětví doprovázeny vznikem různých vedlejších produktů, které jsou většinou nežádoucí. Jsou to emise, znečištěná voda, či tuhý odpad, který je potřeba upravit, recyklovat, zužitkovat či zlikvidovat.

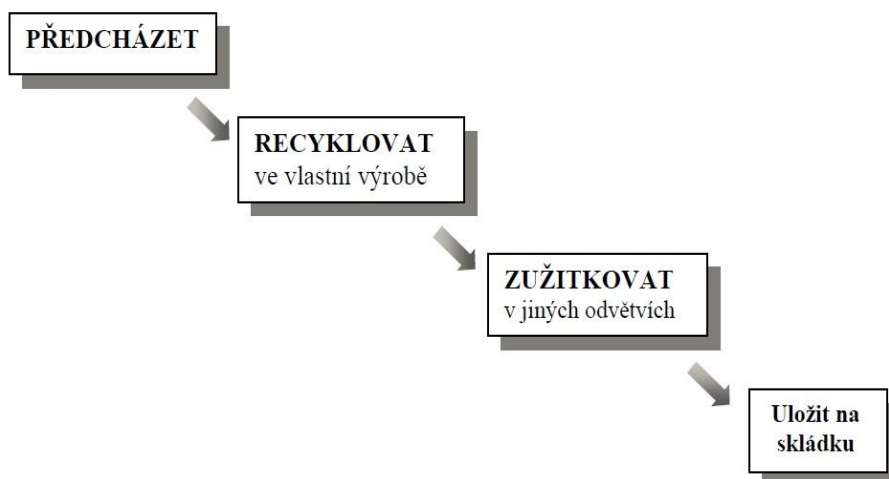
Dle statistických údajů WFO (World foundryman association) je při výrobě 1 tuny dobrých odlitků produkována 1 tuna odpadních materiálů. Česká republika vyrábí ročně cca 500 000 tun odlitků. Struktura těchto odpadů je uvedena v tabulce číslo 1:

Tabulka č. 1:

Procentuální struktura odpadních materiálů²

POUŽITÝ FORMOVACÍ MATERIÁL	65 – 90 %
VYZDÍVKA Z PECÍ	2 – 10 %
STRUSKA Z TAVENÍ	1 – 7 %
PRACH A KALY	2 – 6 %
OSTATNÍ ODPADY	1 – 5 %

Z výše uvedené tabulky je patrné, že největší část tvoří použité formovací a jádrové směsi. Proto je jejich recyklace a zužitkování hlavní prioritou. Základní filosofie nakládání s odpady je uvedena na obrázku č. 1.²



Obr. č. 1
Základní filosofie nakládání s odpady²

1.1.1.1 Předcházení vzniku odpadní směsi

Předcházení nebo alespoň minimalizace vznikajících odpadních směsí lze uskutečnit zásahy do vlastní technologie výroby forem. Jedním ze základních postupů je snížení stěny formy umístěním více odlitků do formovacího rámu.

Také zamezením mísení směsí, například mísení bentonitové formovací směsi s jádrovou směsí obsahující organické pojivo. Používání při výrobě pokud možno minimální počet rozdílných technologií a u rozdílných technologií se snažit o použití technologií kompatibilních. Při výrobě forem a jader využít jiný proces než je proces chemického vytvrzování.²

1.1.1.2 Regenerace formovacích směsí

Regenerací se rozumí recyklace ve vlastní výrobě. Kdy jejím smyslem je odstranění zbytků pojiva a jiných nečistot tak aby mohlo být ostřívo opětovně použito ve výrobním procesu. Regenerace formovacích směsí představuje technologický proces zpětného získání podstatné části ostřiva z použité směsi.

Použitá směs představuje vysoce chemicky nehomogenní disperzní soustavu, zrno ostřiva takovéto směsi je obaleno filmem pojiva, které se v závislosti na stupni tepelné expozice nachází buď ve stavu původním (polykondenzovaná pryskyřice, gel kyseliny křemičité s dalšími produkty vytvrzovací reakce, dehydratovaný jíl) nebo až ve stavu úplného tepelného znehodnocení (koksové zbytky organických pojiv, křemičité sklo, politizovaná vrstva jílu).

Je-li tedy smyslem regenerace odstranění zbytků pojiv a dalších příměsí ze zrn ostřiva, můžeme tento proces příznivě ovlivnit už výběrem vhodné technologie. Použitý slévárenský písek (ostřívo) nelze nikdy regenerovat na naprosto stejný fyzikální nebo chemický stav odpovídající původnímu ostřivu. Ostřívo po interakci s pojivem a po tepelné expozici nemůže mít kvalitu nového ostřiva.

Výsledkem regenerace není ostřivo původní kvality, ale regenerát (ostřivo kvalitativně pozměněných vlastností), který lze použít při další výrobě forem a jader jako plnohodnotnou náhradu za nový písek.

Při volbě vhodného regeneračního postupu je třeba vycházet z celé řady důležitých faktorů jak ekonomických tak ekologických (náklady na regeneraci, množství vznikajících odpadů z regenerace a jejich následné zpracování, čištění odpadních vod).

Rozeznávají se v podstatě tři základní formy regenerace a to regenerace mechanická, tepelná a mokrá.²

1.1.1.3 Zužitkování v jiných odvětvích

Největší možnosti v této oblasti nabízí stavební průmysl, který je schopen zpracovat velkoobjemové odpady na bázi silikátů. Formovací směs z tohoto pohledu představuje jemné kamenivo, které může být použito při výrobě stavebních hmot, výstavbě komunikací, úpravě zdevastovaných ploch, profilování terénu atd.

Omezení způsobu druhotného zužitkování jsou dána buď technickými kritérii pro daný stavební materiál, nebo limity stanovenými legislativou pro ochranu životního prostředí. Základem environmentálních kritérií jsou obecně vlastnosti výluhů odpadů a obsah organických sloučenin. Použitá formovací směs obvykle těmto limitním hodnotám odpovídá, překročení limitů se může vyskytnout u materiálů s vysokým obsahem organických pojiv a při použití speciálních přísad (např. uhlíkaté přísady do bentonitových směsí).

Odpadní slévárenské písky mají uplatnění při výrobě portlandského cementu hlavně jako korekční složka pro úpravu chemického složení surovinových směsí a tím vlastně i cementářského slínku. Pro přípravu malt a betonů je u odpadních slévárenských písků většinou na závadu příliš úzký interval distribuce částic a jemnost, takže se doporučuje náhrada běžného drobného kameniva pouze do 20 – 30 % s následným doplněním pískem hrubší frakce. Vyšší jemnost odpadních slévárenských písků ve srovnání s běžně těženými pískem není na závadu v pórobetonu.

Písky jsou před použitím do pórobetonové směsi jemně mlety, takže použití jemnějších slévárenských písků představuje možnost zkrácení doby mletí a tedy snížení energetické náročnosti tohoto procesu. Velmi jemná frakce písku (zrna pod 4 µm) se uplatňuje v maltách a betonech jako mikrokamenivo, vyplňující prostor mezi až o řád hrubšími zrny cementu, což zvyšuje u těchto kompozitů vodonepropustnost a odolnost proti chemické korozi.²

1.1.2 Struktura slévárenských písků

Základní složkou je ostřivo, které představuje až 98 % objemu směsi. Nejčastěji používaným ostřivem je jakostní křemenný písek (SiO₂), dodávaný v prané a tříděné formě. Při výrobě těžkých odlitků našel v českých slévárnách poměrně značné uplatnění chromit díky svému vyššímu ochlazovacímu účinku a žárovzdornosti, jeho cena je však ve srovnání s křemenným pískem zhruba desetinásobně vyšší. V menší míře jsou používána i jiná ostřiva – zirkon, olivín, lupek, chrommagnezit aj.

Složkou, která zpevňuje formu, je pojivo, které je k ostřivu přidáváno v množství 1 – 10 % v závislosti na typu pojivového systému. Směs může dále obsahovat vodu a další přísady na zlepšení vlastností.

Jako nejčistší z těchto technologií vychází směs s anorganickým pojivem (alkalickým silikátem). Bentonitová směs (písek + bentonit + voda) je v zásadě velmi čistá a její použití nezpůsobuje žádné problémy s hygienou práce ani eventuálním druhotným zužitkováním směsi. Ve slévárnách litiny jsou však do těchto směsí přidávány uhlíkaté přísady na zlepšení povrchu odlitku. Při jejich tepelné destrukci však dochází k vývinu některých škodlivých organických látek – odtud naměřený vyšší obsah fenolu, polycyklických aromatických uhlovodíků.²

1.1.2.1 Směsi s jílovými pojivy

Nejpoužívanějším jílovým pojivem je bentonit (montmorillonitický jíl s obsahem montmorillonitu $\text{NaAl}_3\text{MgSi}_8\text{O}_2(\text{OH})_4$), který díky svým schopnostem vázat vodu umožnil formování na syrovo. Bentonitová směs je nejpoužívanější směsí pro výrobu forem v sériové výrobě – 60 až 70 % odlitků z litin a oceli do 400 kg je vyráběno do tohoto typu forem.

Bentonitová směs je směsí oběhovou – po vytlučení odlitku, rozbití hrud, odstranění kovových částic, promísení a nezbytném „oživení“ (přídavkem vody, bentonitu, nového písku, popřípadě uhlíkatých přísad, které jsou ve slévárnách litiny přidávány pro zlepšení povrchu) se směs znovu vrací do oběhu.²

1.1.2.2 Chemicky spojené směsi

Směsi vytvrzované chemickou reakcí pojiva a tvrdidla nejsou tak jednoduchým způsobem recyklovatelné. Před jejich dalším použitím je nejprve třeba odstranit ze zrn písku zbytky pojiva a produktů vytvrzování, které brání chemické reakci při použití nového pojiva, vysoká koncentrace pojiva navíc způsobuje nežádoucí nárůst vývinu plynů (plynové vady odlitků).²

1.1.2.2.1 Směsi s anorganickými pojivy

Pojivem je vodní sklo – alkalický křemičitan ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a pevnost formě dává chemická reakce pojiva s tvrdidlem buď přiváděným z vnějšku (CO_2 proces) u směsí samotvrdnoucích jsou tvrdidlem především estery různé báze. Vzhledem k tomu, že se produkty vytvrzování alkalických silikátů (gel kyseliny křemičité) vyznačují vysokou adhezí (přilnavostí) ke křemennému zrnu, je jejich odstraňování obtížnější než u dále uváděných systémů s umělými pryskyřicemi.²

1.1.2.2 Směsi s organickými pojivy (umělými pryskyřicemi)

Jsou v současné době nejpoužívanějšími pojivovými systémy pro výrobu jader, především furanové a fenolformaldehydové pryskyřice se používají pro výrobu celých forem. Jejich výhody jsou především v ekonomice – rychlost přípravy forem/jader a jejich výborná jakost (projevující se následně i dobrou kvalitou odlitků) mají bezprostřední příznivý dopad na výrobní náklady. Tyto ekonomické výhody jsou však doprovázeny nepříznivými dopady na hygienu pracovního prostředí ve slévárnách a ochranu životního prostředí obecně. Při použití organických pryskyřic vzniká 30 – 40 % většinou toxických produktů ve formě plynů nebo pevných zbytků tepelné destrukce, značná část produktů destrukce zůstává v upotřebené „odpadní“ směsi. Vývoj posledních let byl zaměřen na snížení obsahu volných monomerů (fenol, formaldehyd, furfurylalkohol) a obsah pojiva ve směsi se podařilo snížit na polovinu.²

Tabulka č. 2:

Přibližné složení použitých formovacích směsí s rozdílnými pojivy (mg/kg)²

Složka	Bentonitová směs	Směs s organickým pojivem	Směs s anorganickým pojivem
Ba	35 - 118	2,4 - 5,5	n.d.
Cr	1,7 - 13,5	1,2 - 7,2	<5
Fe	2950 - 21000	640 - 16300	530 - 1700
Zn	1,5 - 1450	1,6 - 49	<10 - 30,0
Cd	0,03 - 6,7	0,01 - 0,03	0,02
Pb	1,6 - 390	0,4 - 2,1	1,3
Cu	4,7 - 5,0	2,7 - 4,4	<1,5 - 6,0
Ni	<2,5 - 20,0	0,3 - 8,5	2,5 - 8,3
Mn	76 - 78	22 - 79	25 - 34
As	0,2 - 2,1	0,2 - 1,8	<0,5 - 0,51
Fenol	1,1 - 29,6	0,1 - 14	0,03
Celkem PAH 1,0	1,0 - 206,6	0,1 - 8,8	<1,75

Pozn. PAH - polycyklické aromatické uhlovodíky

1.2. Zrnitost

Pro jednotlivé vlastnosti jsou stanoveny kategorie, které označují charakteristickou úroveň příslušné vlastnosti, vyjádřené buď rozsahem hodnot, nebo hodnotou limitující. Jednotlivé části se označují jako frakce. Frakce je určena dvojicí kontrolních sít. Horní kontrolní síť vymezuje maximální rozměry zrn a dolní kontrolní síť vymezuje minimální rozměry zrn. Velikost rozmezí frakce se zapisuje ve formátu d/D.

Rozlišuje se tkzv. široká frakce, kdy poměr otvorů sít je větší než 2 a úzká frakce s poměrem menším nebo rovno 2. Podíl zrn, která propadnou dolním kontrolním sítím, se označují jako podsítné. Podíl zrn, která zůstanou na horním síti, jsou nadsítné. Velikost zrn se stanovuje podle velikosti nejmenšího kontrolního síti, jímž zrno ještě projde.

Nejčastější metodou stanovení je síťový rozbor spočívající v postupném určení propadů. Pokud jsou v množině zrn zastoupeny všechny velikosti, označuje zrnitost jako plynulá. Pokud zrna určité velikosti chybí, je zrnitost označována jako přetržitá.

Modul zrnitosti je dalším způsobem vyjádření zrnitosti. Hodnotí v rámci dané frakce zrnitost jedním číslem charakterizujícím jeho celkovou jemnost či hrubost. Je definován jako setina součtu všech celkových zbytků v procentech nalezených v procentech nalezených na určité sadě sít. Je třeba s hodnotou modulu zároveň uvádět i použitou sestavu sít. Někdy je modul zrnitosti označován jako Abramsův modul.

Objemová hmotnost zrn je poměr hmotnosti zrn vzorku ku objemu, který vzorek zaujímá včetně dutin a pórů v jednotlivých zrnech. Avšak bez mezery mezi zrny. Nezávisí na velikosti zrn. Objemová hmotnost je charakterizována materiálem, ze kterého jednotlivá zrna vznikla. Úzce souvisí s chemickým složením a mikrostrukturou.¹⁷

1.3. Mletí a drcení

Rychlost mnoha procesů, jak chemických tak fyzikálních závisí na velikosti mezifázového povrchu. Povrch pevné fáze se zvětšuje většinou rozmělnováním. Rozmělnováním se většinou rozumí zmenšování rozměrů tuhých částic a tím zvětšení celkového povrchu částic. Změní se i velikosti rozdělení částic.

Rozmělnování je jedna z nejnákladnějších operací v průmyslu neboť při ní dochází k velké spotřebě elektrické energie. Vhodný drtič nebo mlýn lze zvolit jen na základě mlecích pokusů. Mezi pojmy drcení a mletí nelze stanovit exaktně definovanou hranici. V praxi se vychází obvykle z velikosti zrn nebo částic v získávaném produktu.

Podle charakteru zdrobňované suroviny a požadavků na produkty volíme způsoby drcení a mletí. Zdrobňované materiály jsou v pracovním prostoru drtičů a mlýnů rozmělnovány tlakem, stříhem, úderem, ohybem a kombinacemi těchto namáhání. Zdrobňování může být prováděno za sucha nebo za mokra. Mletí za sucha se volí tehdy, když následující technologická operace se nemůže uskutečnit mokrou cestou.

1.3.1. Hlavní typy drtičů a mlýnů

1.3.1.1. Čelist'ové drtiče

Čelist'ové drtiče se používají pro hrubé a střední drcení tvrdých a houževnatých surovin. Materiál je drcen tlakem, lámáním nebo roztíráním v prostoru mezi pevnou a pohyblivou částí. Hlavními typy čelist'ových drtičů jsou dvojvzpěrný a jednovzpěrný čelist'ový drtič. Nejčastěji se používají dvojvzpěrné.

Hornina nacházející se v drtičím prostoru je zdrobňována v průběhu pohybu pohyblivé čelisti proti pevné části. Šířka výpustné štěrbině se může v určitém rozsahu měnit, což umožňuje získávat produkt požadované zrnitosti.

1.3.1.2 Kuželové drtiče

Využití je pro hrubé, střední i jemné drcení velmi pevných a obtížně drtitelných hornin. V kuželových drtičích je materiál zdrobňován mezi otáčejícím se drtičím kuželem a nepohyblivým drtičím pláštěm. Podle tvaru drtičího kužele se kuželové drtiče dělí na ostroúhlé a tupoúhlé. Tupoúhlé drtiče mají větší počet otáček než drtiče ostroúhlé. Drcení probíhá nepřetržitě po celou dobu otáčky.

1.3.1.3. Kladivové, odrazové a válcové drtiče

Kladivové a odrazové drtiče drtí materiál prudkými údery kladiv nebo drtičích lišt. Zrna se drtí v místech své nejmenší soudržnosti, tedy podle štěpných ploch, různých trhlin a puklin. K přednostem těchto drtičů patří vysoký stupeň drcení a poměrně malá hmotnost

a rozměry. Nevýhodou se jeví zejména vysoké opotřebení drtících lišt a odrazových desek. Použití se nachází při hrubém, středním i jemném drcení.

Válcové drtiče zdrobňují materiál mezi dvěma proti sobě se otáčejícími válci. Povrch válců může být hladký, rýhovaný, ozubený nebo ostnatý. Mají jednoduchou konstrukci a jsou provozně spolehlivé. Nevýhodou je poměrně malý stupeň drcení.

1.3.1.4. Kulové mlýny

Nejčastěji jsou ve tvaru bubnu nebo válce. Uvnitř jsou z části zaplněny volnými mlecími tělesy. Materiál je padajícími a převalujícími se koulemi rozemílán úderem, tlakem a roztíráním. Aby bylo mletí účinné, musí být mlecí tělesa vynášena dostatečně vysoko. Uplatňují se především při mokré mletí nerostných surovin. Mlecí náplň kulových mlýnů bývají obvykle koule, ale používají se i mlecí tělesa jiného tvaru, např. válečky nebo krychličky. Kde nesmí být rozemílané suroviny znečišťovány železným otěrem, se místo ocelových koulí používají mlecí tělesa z pazourku, tvrdého porcelánu nebo korundu.

1.3.1.5 Kolové a kotoučové mlýny

Kolové mlýny se používají pro suché i mokré mletí. Jednoduchá konstrukce nenáročná na údržbu a obsluhu. Kotoučové mlýny jsou vhodné k mletí středně až obtížněji melitelných materiálů.¹⁸

1.4. Cement

Cement je hydraulické pojivo, pálené nad mez slinutí, které po smíchání s vodou v důsledku hydratačních procesů a reakcí tuhne a tvrdne a po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost jak na vzduchu, tak i ve vodě. Musí vyhovět požadavkům normy ČSN EN 197 – 1. Dle této normy jsou cementy rozděleny do pěti skupin na portlandský cement, portlandský cement směsný, vysokopeční cement, pucolánový cement a směsný cement. V současnosti se u nás vyrábějí cementy tří pevnostních tříd – 32,5, 42,5 a 52,5. Číslo udává pevnost příslušného cementu v tlaku po 28 dnech hydratace vyjádřené v MPa. Má-li cement vyšší počáteční pevnosti, je připojeno za písmeno R (rapid) za označením třídy.²⁸

Název cement pochází z latinského slova „caedere“, tj. tlouci. První údaje o cementu pocházejí z období okolo poloviny prvního tisíciletí př.n.l. z Řecka, Fénicie a Říma. Ve starém Římě se pro přípravu hydraulických maltovin používalo dobře vyhašeného vápna a sopečných popelů - tufů, v jižní Itálii označovaných jako *puzzolano*, resp. *pozzuoli*, nebo pemzy. V roce 1796 byl v Anglii přiznán Jamesovi Parkerovi patent na výrobu cementu, vyrobeného z „kentského“ vápence, který vykazoval vhodný obsah jílovitých složek. Patent na výrobu portlandského cementu byl přiznán v roce 1824 Johnu Aspdinovi.²⁹

1.4.1. Složení

Jednou z hlavních složek portlandského cementu je Portlandský slínek. Jedná se o produkt výpalu surovinové moučky, obsahující vhodný poměr čtyř hlavních oxidů – CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Poměr obsahu CaO, SiO₂ a Al₂O₃ v surovinové moučce je volen tak aby složení výsledné směsi po výpalu spadalo do oblasti ternárního fázového diagramu ohraničené fázemi C₃S, C₂S a C₃A. Druhá složka je síran vápenatý ve formě sádrovce (CaSO₄ · 2H₂O), hemihydrátu, anhydritu nebo jejich směsi.

Surovinová moučka se může skládat z vápence, který do směsi vnáší CaO, z jílu nebo z lupku, který vnáší SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ a případných korekčních přísad pro dosažení správných poměrů oxidů. Některé přírodní křemičité vápence obsahují SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ v takovém poměru, že je možné z nich portlandský slínek pálit pouze po drobných korekcích. Korigujícími surovinami jsou zpravidla takové látky, které upravují obsah některého hydraulického oxidu. V takovém případě lze jako korekční přísady použít písek (SiO₂), bauxit (Al₂O₃) a oxid železitý (Fe₂O₃). Po optimalizaci poměru hlavních oxidů je potřeba korigovat příměsi a nečistoty v surovinách, vedoucích v průběhu výpalu k tvorbě více či méně žádaných fází, které mohou v některých případech ovlivnit hydratační vlastnosti vyráběného portlandského slínku.

Portlandský slínek je komplexní více fázový materiál a jeho vlastnosti nezáleží pouze na chemickém složení výchozí surovinové moučky, ale také na technologii slinování. Hydraulické vlastnosti jsou také ovlivňovány kromě fázového složení velikostí krystalů. Je mnoho faktorů ovlivňujících mikrostrukturu portlandského slínku. Fázové složení slínku vyrobených v různých pecích se může lišit, protože výchozí surovinové moučky nemají nikdy identické parametry.³⁰

1.4.2.1 Výroba slínku

Jedná se o komplexní technologii, která převádí výpalem směs surovin na kalcium-silikátové a kalcium-aluminátové/feritové fáze. Z hlediska složení je výsledný portlandský slínek vycházející z rotační pece směsí dvou krystalických fází a nečistot jako je periklas (MgO) mrtvě vypálené vápno (CaO) a sírany alkalických kovů.³⁰ Slínek se vypaluje v cementářských pecích, které lze rozdělit na rotační, které jsou nejčastěji používané. Mají vysoký výkon, kvalitní výpal slínku a jsou použitelné pro mokrý i suchý způsob výroby cementu. Šachtové, které mají malý výkon a obtížné řízení výpalu čímž poskytují slínek horší kvality. A ostatní např. slinovací rošty, pece pro výpal ve vzhledu apod.

Rotační pece jsou v podstatě ocelové válce vyložené žárovzdornou vyzdívkou. Délka pecí je při suchém způsobu výroby (s výměníkem tepla) 60 až 100 m, maximálně 130 m, při mokrému způsobu výroby 100 až 180 m, maximálně 230 m. Průměr pecí je 3 – 7 m, pec má sklon 3 – 7° a otáčí se kolem osy s frekvencí 1 až 2 otáčky za minutu. Výkony rotačních pecí se pohybují v rozmezí asi 500 – 4000 tun slínku za den. Během výpalu slínek prochází celou délkou pece a postupuje v ní různými tepelnými pásmy:

- sušícím (do 200 °C),
- předehřívacím (200 – 800 °C),
- kalcinačním (dekarbonatizačním, 800 – 1200 °C),
- exotermickým (1300 °C),
- slinovacím (až 1400 – 1450 °C s poklesem na 1300 °C),
- chladícím (1100 – 1000 °C).²⁸

Aby došlo ke stabilizaci silikátových fází v jejich reaktivních formách, je třeba slínek po vypálení ve slinovací zóně rotační pece velmi rychle ochladit a tak zmrazit fáze v jejich vysokoteplotní formě. Významný vliv na hydraulické vlastnosti slínku má jeho mikrostruktura po ochlazení. Dva portlandské slínky o stejném chemickém složení mohou mít různou mikrostrukturu a tedy i velmi rozdílné vlastnosti.

Role Al_2O_3 a Fe_2O_3 spočívá ve snížení teplot nutných pro výpal portlandského slínku. Aluminátové a feritové fáze se v průběhu slinování taví. Pokud je obsah taveniny příliš vysoký, může dojít k jejímu uvolňování ze silikátových fází, k usazování na vnitřní stěně a následně k poškození žárovzdorné vyzdívkou. Změnou poměru Al_2O_3 lze modifikovat hydraulické vlastnosti vzniklého slínku.

Další krok spočívá v přimílání optimálního množství síranu vápenatého (převážně ve formě energosádrovce, který podstatně čistší než přírodní sádrovec). Koncentrace síranových iontů poté ovlivňuje kinetiku reakce s trikalciem-aluminátem a hydroxidem vápenatým za tvorby ettringitu s následným rozdílným retardačním efektem. Ettringit tvoří na povrchu hydratujících zrn dočasně relativně stabilní ochrannou vrstvu zabraňující další hydrataci. V průběhu hydratace dojde v případě optimálního obsahu sádrovce k vyčerpání SO_4^{2-} iontů v roztoku a ettringit se pak stane nestabilní složkou a z části rekrystalizuje na monosulfoaluminát.

1.4.3. Hydratace cementu

Chemické reakce, které probíhají při hydrataci portlandského cementu, jsou velmi komplexní. Dosud nejsou známy veškeré detaily chemických procesů, které způsobují změnu čerstvé pasty z portlandského cementu a vody v tvrdou pevnou hmotu, ale lze použitím chemicky modifikujících přísad ovlivňovat kinetiku hydratace cementu. Hydratace se rozděluje na 5 fází – smíchání s vodou, indukční perioda, začátek tvrdnutí, tvrdnutí a zpomalení hydratace.

Prvním stádiem je smíchání s vodou. V průběhu tohoto stádia jsou z různých fází portlandského cementu uvolňovány ionty do roztoku. Proces rozpouštění je poměrně rychlý a hydratace je exotermická.

V indukční periodě rychle vzrůstající hodnota pH a koncentrace Ca^{2+} iontů v záměsové vodě snižuje spolu s hydráty vytvořenými na povrchu částic rozpustnost fází portlandského slínku. Vývoj tepla se značně zpomalí. V průběhu tohoto stadia se vytvoří malé množství CSH gelu.

Dalším stádiem je počátek tuhnutí. Hydratace je na konci indukční periody aktivována snížením koncentrace Ca^{2+} v roztoku precipitací portlanditu. Vývoj tepla se zrychlí (z počátku mírně). Hydratované silikátové a aluminátové fáze portlandského slínku začínají mezi částicemi vytvářet vazby, následkem čehož pasta tuhne. V průběhu indukční periody dojde tvorbou ettringitu k vyčerpání SO_4^{2-} iontů. To se stane většinou 9 – 15 hodin od smíchání cementu s vodou. Hydratační produkty utvořené v průběhu prvních stádií jsou označovány jako vnější produkty, protože rostou ze zrn cementu ven, do mezer mezi nimi.

Při zpomalení hydratace jsou zrna jednotlivých fází slínku pokryta vrstvou hydrátů, která je silnější. Molekuly vody obtížněji pronikají touto vrstvou k nehydratovaným částicím slínku. Hydratace se zpomaluje, protože je z větší části kontrolována rychlostí difuze molekul vody vrstvou nově zformovaných hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfni hmoty, která se označuje jako vnitřní produkt.

Hydratace portlandského cementu je ukončena buďto ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nehydratovaná fáze, nebo když voda již nemůže proniknout k nezkratovaným částicím, případně již není v systému k dispozici volná voda.³⁰

1.4.4. Základní druhy cementů

Vyráběných druhů cementů je celá řada. Jednotlivé druhy se od sebe liší vstupními surovinami, obsaženými v surovinové směsi) a tím pádem složením slínku (a průběhem procesu tvrdnutí), pomocnými látkami, které se přidávají ke slínku při mletí cementu apod. Odlišnosti v chemickém a mineralogickém složení mají za následek odlišnosti ve vlastnostech různých druhů cementů. Z hlediska používání cementů ve stavebnictví se cementy dají rozdělit na cementy pro obecné použití a cementy speciální.

Cementy pro obecné použití definuje v současnosti technická norma ČSN EN 197-1. Pod označením „cement pro obecné použití“ se mají na mysli cementy „tradiční a osvědčené“, které jsou dlouhodobě vyráběny a používány. Tato norma uvádí celkem 27 jmenovitých cementů pro obecné použití (označovaných jako CEM), které jsou rozděleny do pěti hlavních skupin cementu:

- CEM I Portlandský cement
- CEM II Portlandský cement směsný
- CEM III Vysokopecní cement
- CEM IV Pucolánový cement
- CEM V Směsný cement

Za druhovým označením cementu, vyznačeným římskou číslicí I–V se dále uvádí hodnota normalizované pevnostní třídy. V současnosti se u nás vyrábějí cementy tří pevnostních tříd 32,5, 42,5 a 52,5. Číslo znamená pevnost příslušného cementu v tlaku po 28 dnech hydratace, zkoušenou podle ČSN EN 196-1. Má-li cement vysoké počáteční pevnosti, připojuje se za označení třídy ještě písmeno R (tzv. rychlovačný cement), cementy s normální rychlostí tuhnutí se označují písmenem N. U vysokopecních cementů CEM III je navíc podle ČSN EN 197-4 možno vyrábět také cementy s nízkou počáteční pevností s označením L.

Mezi speciální cementy se zahrnují cementy se speciálními vlastnostmi, jakož i cementy s odlišným mechanismem tvrdnutí. Např.: silniční cement má limitovaný obsah C_3A ve slínku (pod 8 %) a pevnost v tahu za ohybu minimálně 6,5 MPa. Mele se na měrný povrch maximálně 350 až 370 $m^2 \cdot kg^{-1}$. Síranovzdorný cement se používá pro prostředí s vysokou koncentrací síranových iontů (musí mít obsah C_3A pod 3,5 %). Hlinitanový cement se od roku 1984 u nás nesmí se používat pro konstrukční účely, protože časem u něj dochází díky konverzi hydrohlinitanů vápenatých ke změně struktury, která se stává poréznější a ztrácí pevnost. Používá se pro výrobu žárobetonů nebo jako přídavek do některých suchých maltových směsí.²⁹

1.5. Geopolymerní systémy

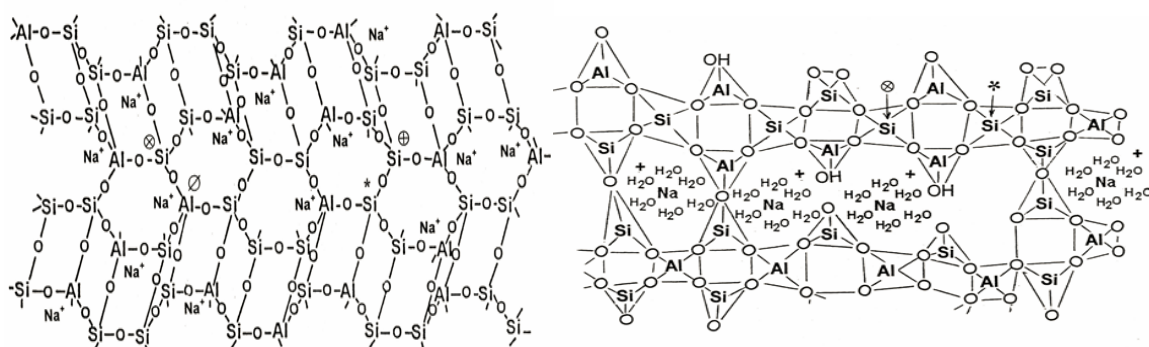
1.5.1. Historie

Už od starověku se používaly cihly připravované z popele a vápna, nebo později pucolán vzniklý sopečnou činností. Tento typ stavební hmoty se již velice podobal modernímu, který byl v roce 1824 patentován Josephem Aspdinem. Na počátku dvacátého století se začíná vědecký svět zabývat tzv. alkalicky aktivovanými cementy. S postupem výzkumu v této oblasti se v USA začal objevovat termín chemicky vázaná keramika. Pojem chemicky vázaná keramika (CBCs - chemically bonded ceramics) se vztahuje především na způsob vzniku vazeb při chemické reakci mezi kapalnou a pevnou fází za nízkých teplot, oproti tavným nebo slinovací procesům.³

V moderní době se první náznaky využití alkalicky aktivovaného geopolymery objevují od 30. let minulého století, kdy byla testovaná vysokopecní struska, alkalizovaná NaOH nebo KOH, jako přídavek do portlandského cementu. První experimenty alkalické aktivace byly publikovány v roce 1940 belgickým vědcem Purdonem. V roce 1957 řešil Viktor Glukhovskij problém alkalicky aktivované strusky a na přelomu 60. a 70. let vytvořil alkalicky aktivované sloučeniny nazývané gruntocementy.⁴ Možnostmi využití alkalické aktivace alumosilikátových látek se později zabývala celá řada autorů.

K průlomem došlo v roce 1972 kdy Michele Davidovits založil institut CORDI Geopolymere zabývající se vývojem geopolymerních systémů a v letech 1976-1979 navrhl Davidovits nový pojem "geopolymer" (téměř 20 let po Gluchovského pojmu "gruntosilikat", "gruntocement geocement"). Podle Davidovitsovy definice: "Geopolymer je látka, která vzniká anorganickou polykondenzací tzv. geopolymerací" (v důsledku alkalické aktivace alumosilikátových látek). Na základě svých výzkumů vytvořil Davidovits strukturní model geopolymery (v tomto případě pro typ polysialate-siloxo vytvořený alkalickou aktivací metakaolinu). Ve svém modelu předpokládá v podstatě monolitický polymer podobný organickým polymerům. Dle jeho předpokladu byly jednotlivé části vázány iontovou vazbou. Další pokrok ve studiu mikrostruktury produktů alkalické aktivace - geopolymerace, zejména výsledky studia metodami termické analýzy, Hg porozimetrie, měřením izoterem BET a MAS NMR spektroskopii (Si, Al a zejména Na) vedly k určité revizi tohoto pohledu. Na základě těchto výsledků navrhl Barbosa upravený model.⁵

První aplikace geopolymery byla ve stavebnictví v letech 1972-1976, kde byl geopolymer nanášen na dřevotřískové desky, a tím byla zvýšena jejich ohnivzdornost. Dále byl pro oblast stavebnictví vyvinut geopolymerní cement Pyrament, který byl použit pro opravu letištní plochy v Los Angeles. Pro aeronautiku a vozy Formule 1 byly vyvinuty kompozity geopolymery a karbonových vláken. Tyto kompozitní materiály jsou využívány v tepelně namáhaných částech monopostu, např. výfukových systémů. V roce 2004 patentovala firma Porsche výfukové potrubí, které obsahuje nosič katalyzátoru z geopolymery. Tyto materiály lze označit za materiály šetřící životní prostředí, neboť při jejich přípravě je vznik emisí CO₂ snížen o více než 50 %. Také vlastnosti geopolymerních matric při stabilizaci/solidifikaci nebezpečných a radioaktivních odpadů ukazují výhody oproti současným energeticky náročnějším způsobům stabilizace/solidifikace odpadů metodami vitrifikace nebo cementace. Úspěšně byla poloprovozně odzkoušena technologie stabilizace/solidifikace odpadů z těžby uranu v Německu, v oblasti Vizmutu.³



Obr. č.:4

Pohled na strukturu geopolymery podle Davidovitse (vlevo) a Gluchovského (vpravo)

1.5.2. Příprava geopolymérů

Název geopolymer v první řadě popisuje způsob přípravy materiálu (GEOsyntéza) a dále pak využívá analogického přirovnání výsledného produktu k běžně používanému materiálu, jakým jsou plasty (POLYMER). Jako geopolymery jsou označovány anorganické polymerní materiály. Pohybují se na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály.³ Jsou to tedy materiály, které obsahují křemík a hliník a bývají označovány jako polysialáty. Podle stávajících výzkumů ve světě se sestávají z řetězců tetraedrů SiO_4 a AlO_4 . Vykazují proti klasickým materiálům řadu předností. Geopolymery připravené například pro stavebnictví dosahují několikanásobně vyšší pevnost než běžně používaný beton, jsou vysoce žáruvzdorné, mají vysokou odolnost proti působení chemikálií a ovzduší.⁶

Empirický vzorec geopolymery je $(M_n\{-(\text{Si-O})_z\text{-Al-O}\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O})$ kde M je K, Na či Ca, n je stupeň polykondenzace a z je 1,2,3 nebo více než 3. Základem geopolymerní sítě jsou tetraedry SiO_4 a AlO_4 spojené O můstky. Na^+ , K^+ nebo Ca^{2+} slouží k vyrovnání negativního náboje na Al.

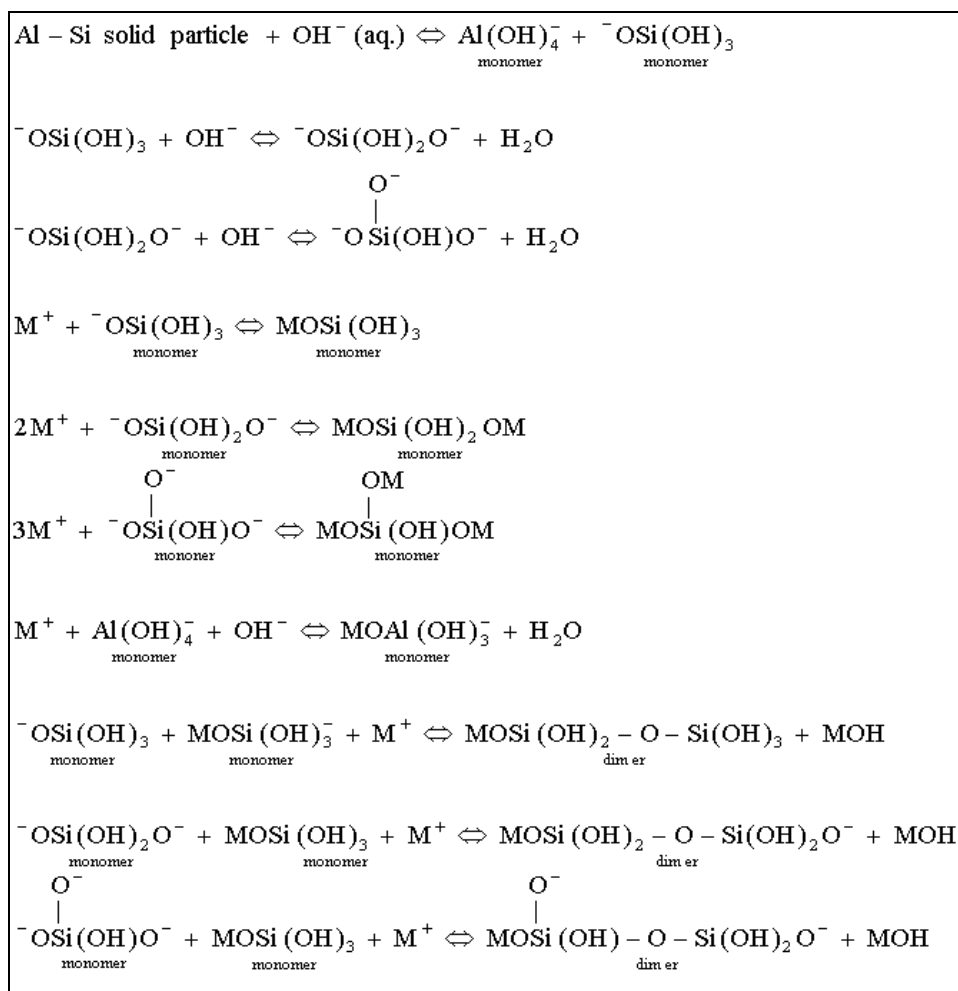
Pravé geopolymery jsou definovány jako alkalické aluminosilikáty bez obsahu vápenaté složky připravované nejčastěji alkalickou aktivací metakaolinu roztokem hydroxidu sodného (draselného) a/nebo vodním sklem. Reakcí za nezvýšené teploty vzniká amorfni trojrozměrná mikrostruktura, v níž jsou silikátové a aluminátové tetraedry vzájemně nepravidelně vázány polykondenzací přes kyslíkový můstek (prekursory zeolitů). Hliník je v koordinaci 4, negativní náboj tetraedru $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ je kompenzován hydratovaným kationem alkalického kovu.⁷ Tato reakce byla označena jako geopolymrace.

Proces geopolymeryzace vzniká rozpuštěním Al a Si z hlinitano-křemičitých materiálů v zásaditém roztoku jako hydratovaná reakce produktu s NaOH nebo KOH, z toho důvodu se formuje gel o složení $[\text{M}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$. Gel po krátké časové prodlevě začne tvrdnout na geopolymer. Pochopení rozpuštění přírodního Al-Si minerálu v alkalickém roztoku je podstatné pro pochopení geopolymeryzační reakce.

Geopolymerní systém má počet stupňů volnosti daný vlastním chemickým uspořádáním. Jedinečné aluminosilikátové uspořádání je jasně dáno poměry Al/Si vzrůstajícími od 1:1 v polysialátu přes 1:2 v polisiliat siloxo až k 1:3 v polisiliat disiloxo. Neceločíslný prostřední poměr mezi 1:1 a 1:3 představuje různé kombinace základních jednotek.⁸

Při přípravě geopolymery vzniká daleko menší množství CO₂, než při přípravě portlandského cementu.³ Geopolymerací lze přeměnit řadu odpadních surovin na plnohodnotné geopolymerní materiály s vysokou pevností, odolností proti ohni, kyselinám a bakteriím.

Geopolymerní materiály mají určitou podobnost se skelným materiálem i portlandským cementem, spektra NMR alumosilikátových skel a geopolymery jsou podobná. Oba materiály mají podobné trojrozměrné uspořádání. Stejně jako portlandský cement i geopolymerní materiál odolává po zatvrdnutí působení vody. Ale narušitel od cementu voda při tvrdnutí zůstává v geopolymery a slouží zde jako nosič alkalického aktivátoru. K přípravě geopolymery zpravidla není potřeba vysokých teplot. Pucolánová aktivita metakaolínu je mimořádně vysoká a proto se jeví jako vhodný pro přípravu geopolymery.



Obr. č.:5

Navržený mechanismus rozpuštění a další kondensace alumino-silikátových materiálů⁷

1.6. Kaolin

Kaolin je reziduální nepřemístěná bělavá hornina sedimentárního původu, hlavní složkou jsou jílovité složky s největším zastoupením kaolinitu. Kaolinit je velice hojný jílový minerál. Tvoří destičky o velikosti 0,1 – 3 a tloušťce asi 0,005 μm . Jejich hexagonální tvar je dobře viditelný elektronovým mikroskopem. Stejně chemické složení mají divit a nackrit jež se vyskytují zřídka.¹⁹ Kaolin je charakteristický svojí plastičností při těžbě a sypkostí při vyschnutí. Je široce rozšířeným minerálem. Hlavními oblastmi těžby kaolinu jsou ve Spojených státech, Anglii, Německu a Brazílii.

Vzniká zvětráváním neboli kaolinizací hornin bohatých na živec, zejména draselný. A to v podmínkách teplého a vlhkého klimatu. Dalším způsobem vzniku kaolínů je hydrotermální rozklad podobných hornin. Primární kaoliny byly rozrušeny a přepraveny. Vznikla tak druhotná ložiska kaolinu nebo kaolinických písků. Díky své korozivzdornosti dává kompozitům lepší chemickou odolnost. Dehydroxylace začíná při teplotě 550° C.

Chemický vzorec je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Hlavními složkami kaolinu jsou Al_2O_3 a SiO_2 s vázanými hydroxidy. Minoritními částmi mohou být K_2O , MgO , CaO , TiO_2 a sloučeniny Fe. Kaolín je hydrofilní a dobře se disperguje. Zpracování je technologicky velice náročné. Zpracování za mokra se používá pro výrobu pigmentu, náplní a speciálních aplikací. Zpracování za sucha nachází použití pro výrobu keramiky, kde se vyžaduje vysoká čistota kaolinu.¹²

1.7. Metakaolin

Metakaolin je pucolán vyrobený výpalem kaolínů, kaolinitických jílu apod. v teplotním rozmezí cca 600–900°C. Pucolány jsou křemičité nebo hlinitokřemičité materiály, které získávají pojivé vlastnosti reakcí s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za přítomnosti vlhkosti. Ve vysoké koncentraci je také obsažen v kalcinovaném kaolinu. Jeho výroba je spojena nižšími emisemi CO_2 . Momentálně jsou tři hlavní oblasti využití metakaolinu v oboru stavebních hmot. Jako přídavek k vápnu, kdy metakaolin zvyšuje pevnosti vápenných omítek. V betonech nahrazuje částečně cement, zvyšuje korozivzdornost vázáním $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Metakaolin z jemně vytříděné zrnitostní frakce se využívá v geopolymerech (například umělý kámen, pískovec) a u protipožárních nátěrů, pěn a směsí. Další použití je v obkladových a stavebních prvcích, malířských nátěrech s vazbou přes alkalické hydroxidy a křemičitany, při výrobě upravených silikátových surovin, v tepelně upravovaných směsích a výrobcích (žárovzdorné materiály, lehčiva). Perspektivní je využití metakaolinu také v přípravě vysoce hlinitých sloučenin a směsí, pro barviva, pigmenty a speciální plnidla. V dnešní době může být zajímavé využití metakaolinu při úsporách tepelné energie (pro jednožárový výpal).

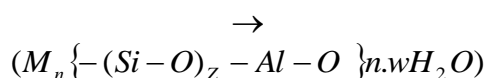
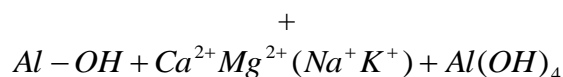
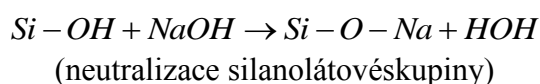
1.8. Alkalická aktivace

Alkalická aktivace je složitý proces vedoucí ke vzniku produktu odlišného od portlandského cementu zejména mikrostrukturou, která způsobuje vysokou odolnost proti působení agresivních látek. Významný vliv na výsledné mechanické vlastnosti má druh a koncentrace použitého alkalického aktivátoru. Funkce alkalicky aktivovaného alumosilikátového pojiva je založena na reakci, která probíhá mezi aluminosilikátem (vysokopeční granulovanou struskou) a sodnou nebo draselnou sloučeninou, která buď sama obsahuje, nebo její hydrolyzou vzniká, hydroxylový anion. Při reakci alumosilikátové látky v silně alkalickém prostředí dochází především k rozrušení Si-O-Si vazeb. Dalším podstatným rysem této reakce je průnik atomů Al do původní Si-O-Si struktury. Vznikají alumosilikátové gely (zeolitické prekurzory).

Jejich složení lze vystihnout vzorcem $(M_n\{-(Si-O)_z-Al-O\}_n \cdot wH_2O)$ kde M je K, Na či Ca, n je stupeň polykondenzace a z je 1,2,3 nebo více než 3. V závislosti na výchozích látkách a podmínkách reakce mohou vznikat i C-S-H a C-A-H fáze. Při těchto reakcích (polykondenzačního charakteru) může vznikat i sekundární H_2O .⁵ Podle charakteru výchozích surovin a podmínek reakce se mohou vytvářet amorfni (gelové) nebo částečně amorfni nebo krystalické látky. V procesu alkalické aktivace hraje značnou roli koncentrace pevné látky. Ve značně zředěných suspenzích (w větší než 1-10) vznikají převážně krystalické produkty typu zeolitů (analcim, hydrosodalit a další). Tento postup je využíván pro syntézu umělých zeolitů. Při vyšší koncentraci pevné fáze v suspenzi (w nižší než 1) se vytvářejí převážně amorfni produkty.



(rozrušení vazeb Si-O-Si v silně alkalickém prostředí)



(kde M je K, Na či Ca, n je stupeň polykondenzace a z je 1,2,3 nebo více než 3).

1.9. Alkalické aktivátory

Mají výsledný vliv na mechanické vlastnosti geopolymerů, dobu reakce a zpracovatelnost, kdy druh a koncentrace aktivátoru určuje tyto vlastnosti. Poněvadž se při reakci alkalického aktivátoru se struskou vyvíjí reakční teplo, je možno sledovat průběh reakce jeho měřením (kalorimetricky). Jako aktivátory se používají vodní skla (sodné i draselné), hydroxidy sodný a draselný, uhličitany sodné a draselné. V některých případech se používají i jejich kombinace.

Hydroxid sodný, zastaralým názvem Natron, nebo louh sodný, je zásaditá anorganická sloučenina. V pevném stavu je ve formě peciček. Ve vodném roztoku jsou molekuly hydroxidu sodného plně disociovány na sodné ionty a hydroxylové anionty. Vzhledem k tomu je velmi silnou zásadou. Má široké použití ve všech průmyslových odvětvích. Vyrábí se elektrolýzou roztoku chloridu sodného

Hydroxid draselný je jako hydroxid sodný silnou zásadou. Má i podobné vlastnosti a použití.⁹

1.9.1. Vodní sklo

Vodní sklo je koloidní roztok alkalických silikátů proměnlivého stechiometrického složení ve vodě. Jsou v poměru $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ v rozmezí od 1,2 do 4. Výroba probíhá sklářskou technologií, neboť jde o tavení směsi křemičitého písku a sody v autoklávu při teplotě 1400 °C. Koncentrované roztoky jsou viskozní a velice alkalické. Při vyschnutí na vzduchu vytváří tvrdou sklovitou hmotu s pojivovými vlastnostmi. Ve vodě je dobře rozpustné proto nemá hydraulické vlastnosti. Proto toto pojivo nelze požit v případě trvalého styku s vodou. Vodní sklo je součástí některých stavebních hmot jako jsou struskoalkalické betony, křemičitoalkalické betony a žáruvzdorné hmoty.⁹

Rozměry částic vodního skla se pohybují v rozmezí 1 -500 nm a lze je ověřit pozorováním Tyndalova efektu nebo mikroskopicky. Při hodnocení koloidních vlastností vodního skla je nutno sledovat dva stavy. Vodní sklo jako disperzní soustavu (sol) a vodní sklo jako přechodovou soustavu (gel). Soly jsou charakterizovány jako soustavy obsahující částice, mezi nimiž je velký počet ohraničených povrchů. Soly lze rozdělit na fázově disperzní soustavy a molekulární koloidy. Vodní sklo patří mezi fázově disperzní soustavy. Částice představují samostatnou fázi oddělenou disperzním prostředím. Velký povrch fázového rozhraní se vyznačuje velkou povrchovou energií a tím značnou termodynamickou nestabilitou. Soustavu lze malým zásahem destabilizovat a převést přes přechodovou formu gelu až na pevnou látku. Při hodnocení koloidních vlastností vodního skla sledujeme tři základní charakteristiky: solvataci, rozměr částic a náboj. Částice obecně získávají elektrický náboj iontovou adsorpcí nebo elektrolytickou disociací. Dochází k vytvoření difúzní elektrické dvojvrstvy. Vodní sklo patří mezi izostabilní soly, jejichž solvátová vrstva je tvořena jak z iontů, tak i z molekul rozpouštědla. Solvátová vrstva koloidních částic vodního skla má dvě složky, vnitřní pevně vázanou vrstvu, která vykonává s částicí Brownův pohyb, a vnější difúzní vrstvu. Ve vodním skle se tedy vyskytuje voda ve třech formách. Jednak volná voda v intermicelárním prostoru, dále voda vázaná ve vnější difúzní vrstvě lyosféry a voda pevně vázaná ve vnitřní vrstvě lyosféry.⁵

1.9.1.1. Vodní skla sodná

Vodní skla sodná se vyrábí jako tavenina v podstatě nezměněným způsobem od von Fuchsova objevu výroby v roce 1818. Získaná tavenina po ochlazení poskytuje sklovitou hmotu, která je za normálních podmínek ve vodě nerozpustná. K výrobě je třeba použít zvýšené teploty a tlaku, což se v průmyslové praxi provádí v rotačních nebo též stacionárních autoklávech. Do autoklávu se nadávkuje množství sodnokřemičité frity dle kapacity autoklávu a potřebné množství vody. Autokláv je natlakován vodní parou na tlak cca 0,6 MPa. Po několika hodinách je rozvařování skla skončeno, a zbytkovým tlakem je obsah autoklávu přetlačen do zásobníku na vodní sklo. Dále může být vodní sklo dekantováno, filtrováno.

Alternativní technologický postup je metoda hydrotermální, která zahrnuje reakci křemičitého písku s vysoce alkalickým roztokem hydroxidu sodného. Pro reakci se užívají míchané vertikální autoklávy vyrobené z oceli odolné koncentrovaným roztokům alkálií. Rozpouštění písku se provádí rovněž vodní parou o tlaku 1 – 2 MPa. Při použití běžných křemičitých písků je možno touto technologií dosáhnout pouze molárního poměru $m = 2,0 - 2,5$. Při náhradě písku kvalitní surovinou dostatečně jemnou a s vysokým měrným povrchem jako je např. dialomit nebo tripolit je možno dosáhnout molární poměr až 3,22. Suroviny pro hydrotermální postup je nutno pečlivě volit, neboť pro některé aplikace (chemický a tukový průmysl) se musí dodržet velmi nízké obsahy sloučenin železa, hliníku a těžkých kovů.⁵

1.9.1.2. Vodní skla draselná

Vodní skla draselná se vyrábí takřka shodným technologickým postupem jako sodné vodní sklo. Nejrozšířenější je postup draselnokřemičité frity. Zpracování draselnokřemičité frity se provádí ve shodném zařízení jako rozvařování sodnokřemičité frity, pouze za nižšího tlaku (do 0,4 MPa), popř. na beztlakových autoklávech. Existují rovněž technologické postupy realizující přímou syntézu draselného vodního skla z křemičité suroviny a hydroxidu draselného. Jako křemičité suroviny je možno využít krystalický křemen, tedy přírodní surovinu nebo zpracovat oxid křemičitý amorfni syntetický, v řadě případů odpadající z některých výrob. Přímá syntéza ve většině případů vyžaduje oxid křemičitý s velkým měrným povrchem. Další možností je využití iontoměničů. Vodní sklo sodné se po naředění zpracuje na katexové koloně na sol oxidu křemičitého, který se po zahuštění nechá reagovat s roztokem hydroxidu draselného. Dealkalizace vodního skla probíhá na katexové koloně v H^+ cyklu po naředění vodního skla sodného na obsah 4-6 hmotn.% SiO_2 . Po zahuštění se sol nechá reagovat za teploty cca 60 °C s hydroxidem draselným buď v roztoku, nebo v pevném stavu.¹⁰

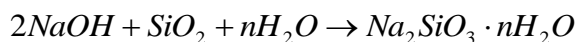
1.10. Alkalicko-křemičitá reakce

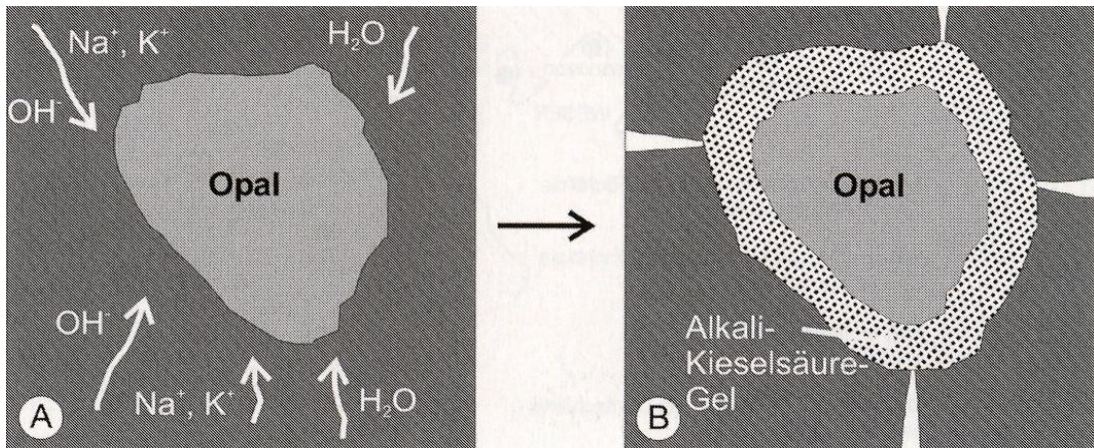
Alkalicko-křemičité reakce jsou známy přibližně od roku 1940, kdy bylo v USA poprvé zjištěno poškození betonových stavebních dílů, které bylo zpětně označeno za reakci mezi alkáliemi cementu a určitým kamenivem.

Každé kamenivo obsahující oxidy křemičité se v silně alkalickém roztoku rozpouští. Rychlost reakce se však liší v závislosti na stavu vytvořené struktury. Krystalický kvarcit reaguje například tak pomalu, že během stavebně technické doby životnosti může být označen jako inertní. Ve smyslu zde pojednávaných škodlivých alkalicko-křemičitých reakcí je významné pouze kamenivo s amorfními oxidy křemičitými. Ale i v této skupině kameniva existují významné rozdíly v reaktivitě. V suchých vnitřních prostorách je zpravidla vlhkost vzduchu tak malá, že se zde vzhledem k chybějící vlhkosti alkalicko-křemičitá reakce téměř nevyskytuje. Naproti tomu ve venkovních prostorách je prakticky nemožné této reakci zabránit ani cíleným snižováním vlhkosti.

Alkalicko-křemičitá reakce je jednou z chemických reakcí, které probíhají v betonu. Alkalicko – křemičitou reakcí se rozumí komplex fyzikálně chemických reakcí mezi částicemi reaktivního SiO_2 , obsaženého v kamenivu a alkalickými roztoky v betonu. Při těchto reakcích vzniká alkalicko-křemičitý gel, který zvětšováním objemu způsobuje vysoké tlaky vedoucí k roztržení struktury betonu. Vlivem dodání alkálií z vnějšího prostředí se podmínky pro reakci zlepšují. Množství gelu utvořeného v betonu závisí na množství a typu SiO_2 a koncentraci alkalických hydroxidů. Přítomnost gelu však nemusí vždy znamenat nebezpečí a také nemusí být nezbytně indikací destruktivní alkalicko – křemičité reakce.

Alkalicko-křemičité reakce probíhají během delšího časového období. Alkálie prosakují z uvolněných pórů postupně také již vytvořenou vrstvou gelu a dále reagují s amorfním oxidem křemičitým v jádru kameniva. Současně se mohou z gelu znovu uvolňovat alkalické hydroxidy, které jsou rovněž k dispozici pro pokračování reakce. Jsou tři nezbytné faktory, které ovlivňují přítomnost alkalicko – křemičité reakce v betonu a to reaktivní forma SiO_2 v kamenivu, vysoce alkalické prostředí ve struktuře pórů a dostatečná vlhkost. Bez těchto tří faktorů nemůže reakce proběhnout. Alkalicko – křemičitým reakcím se dá zabránit i přidáním mikrosilik do směsi. Mikrosilika jsou minerální příměs, která vzniká jako odpad některých hutnických provozů. Vyznačuje se velkým měrným povrchem (17 000 až 30 000 m^2/kg) a dobrými pucolánovými vlastnostmi.¹¹





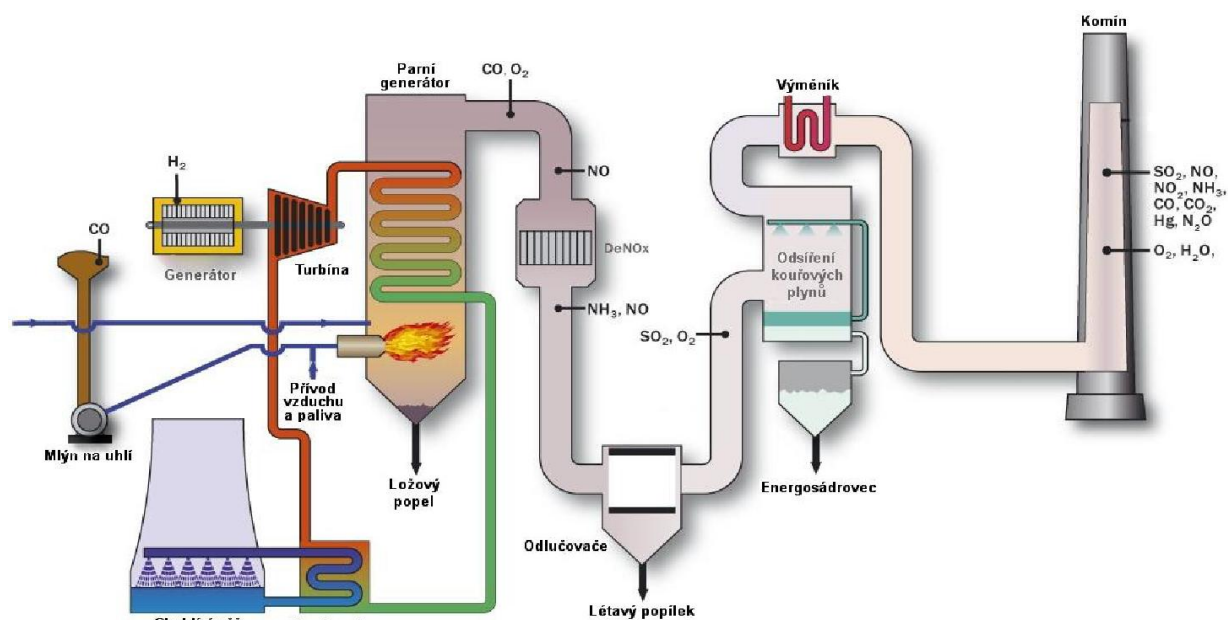
Obr. č.:6
Vliv alkalicko - křemičité reakce na korozi betonu¹¹

1.11. Popílky

Termín popílky je často využit na popsání jakýchkoliv jemných částic zachycených v pecích. Množství popílku získaného z pecí se může pohybovat od tuny denně po několik tun za minutu. Vlastnosti a složení záleží způsobu spalování a druhu paliva. Barva popílků záleží na obsahu Fe_2O_3 a uhlíku. Hlavním faktorem je nespálené uhlí, které je zodpovědné za šedé až černé zbarvení výsledného produktu.²⁵

V tepelných elektrárnách, které vyrábějí elektrickou energii spalováním mletého uhlí, vzniká velké množství vedlejších produktů. Největší podíl zauímají létavé popílky jako tuhé minerální zbytky.²¹ Jedná se o nejjemnější frakci o zrnitosti 0-1 mm a nízkou sytkou hmotností (500 – 750 kg/m³ ve volně sypaném stavu). Jsou to popílky z vysokoteplotního spalování (tzkv. klasický způsob spalování) a popílky z fluidního spalování. Problémem pro použití obou typů je značná variabilita jejich chemických, fyzikálně chemických, mechanických i ekologických vlastností způsobená kvalitou uhlí typem kotlů, poměry při spalování a dalšími podmínkami jejich vzniku. Oba typy popílků se uplatňují ve výrobě maltovin, pórobetonu, betonu a betonových výrobků, v suchých směsích v cihlářské výrobě, při výrobě umělého kameniva apod.²²

Důležitou vlastností popílků je jejich pucolánová reakce. Je definovaná jako reakce oxidu křemičitého SiO_2 a hlinitého Al_2O_3 z popílku s hydroxidem vápenatým $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vzniku kalciumsilikátových a kalciumaluminátových hydratačních produktů. Podle Venuata se pucolánová reakce začíná projevovat okolo 28 dne při podmínkách normálního zrání, přičemž pevnosti získané na vzorcích betonů s přídatkem popílků byly podstatně vyšší po 90. dnech normálního zrání. Jednou z nevýhod použití popílků je snížení pevnosti v raném období, kde je požadován rychlý nárůst pevnosti.²⁶



Obr. č.:7

Schéma vzniku popílku při spalování uhlí

1.11.1. Úletový popílek z klasického způsobu spalování

Popílký z klasického způsobu spalování paliva při teplotách cca 1400 – 1600 °C se vyznačují vysokým obsahem křemene. Jedná se o jemnozrný prach složený převážně z roztavených skelných částic kulovitého tvaru s hladkým povrchem, jejichž podíl je z pravidla vyšší než 50 % a výrazně tak ovlivňuje reaktivitu popílků s vápnem (cementem) a vodou. Obsahují jako hlavní složku až 80% sklené fáze a do 20% mullitu. Obsah síry obvykle přesahuje 1%. Vzhledem k jeho jemnosti, rozložení velikosti částic a reaktivitě (pucolánové aktivitě) se klasický úletový popílek používá do stavebních materiálů spojovaných cementem k vylepšení jejich technologických vlastností a k nahrazení pojiva. Používán ve vysokém objemu je schopný dosáhnout excelentní zpracovatelnosti.²⁴

Popílek sám o sobě není hydraulický. Je-li však smíšen s hydroxidem vápenatým, reaguje a vytváří stejné produkty jako při reakci cementu s vodou. Tato reakce se liší dle typu a druhu popílku. V popílku, který byl skladován delší dobu ve vlhku může být porušen pucolánový účinek. Nejlépe se uplatňují popílký, jejichž jemnost je přibližně shodná s jemností cementu.²⁶

Základními požadovanými technickými parametry jsou nízká hodnota ztráty sušením (pod 1 %), ztráta žíháním (pod 4 %), obsah SiO₂ nejméně 40 %, obsah celkové síry do 3 % a chloridů do 0,1 %.²²

1.11.2. Úletový popílek z fluidního způsobu spalování

Termín „fluidní spalování“ je značně široký. Obecně je možno pod tento termín zařadit každou oxidační reakci uskutečněnou ve fluidní vrstvě. Užší význam spalování je vždy chápán v souvislosti s hořením hmoty paliva, přičemž finálním účelem je přeměna chemické energie paliva v energii tepelnou a celý spalovací proces je řízen za účelem dosažení nejpříznivější účinnosti této energetické přeměny. Technologie spalování ve fluidní vrstvě byla vyvinuta ve 30. letech v chemickém průmyslu. Její principy se nyní široce aplikují i pro tzv. čisté spalování uhlí. V zásadě existují fluidní ohniště atmosférická a tlaková. Atmosférická jsou buď s bublinovou, nebo s cirkulující fluidní vrstvou.

V průmyslových zemích je provozu okolo 200 těchto jednotek. Atmosférická fluidní ohniště se běžně využívají v uhelných elektrárnách s výkonem bloku do 165 MWe. V Japonsku a v USA jsou ve výstavbě jednotky o výkonu až 350 MWe. Tlaková fluidní ohniště jsou v pokročilém stádiu vývoje. Aplikují principy bublinové i cirkulující fluidní vrstvy.

Mleté palivo s přísadou vápence případně dolomitu se spaluje ve fluidním loži při teplotě 850 °C. Zde vznikají vedlejší produkty v podobě ložového popele a popílků z elektrofiltrů. Výsledným produktem je pak směs popela z původního paliva, nezreagovaného odsířovacího činidla (vápna s případnými zbytky vápence), síranu vápenatého, produktů reakce popelovin s vápnem a nespáleného paliva.²¹ Používá-li se jako sorbentu dolomitický vápenec obsahují tuhé zbytky vyšší obsah oxidu hořečnatého. Nízká teplota fluidního spalování potlačuje tvorbu oxidů dusíku a řadí se do technologie čistého uhlí.

Vzhledem k tomu, že teploty spalování jsou při fluidních procesech nižší než při klasickém spalování, je nezreagovaný CaO přítomen ve formě tzv. měkce páleného vápna. Je tedy reaktivní. Pro fluidní popílký je též charakteristické nízký obsah taveniny.

Vlastnosti popela z fluidního lože a úletového popílku se výrazně liší jak ve fyzikálních vlastnostech (granulometrie, měrný povrch, hustota apod.), tak v chemickém a mineralogickém složení. Fluidní popílky obsahují vyšší množství měkce páleného reaktivního vápna (15 – 35 %) a mají poměrně vysoký obsah SO_3 (7 – 18 %), jenž může v poživu způsobit vznik ettringitu.²¹

Popílky můžeme dělit podle hydraulicity na aktivní a neaktivní. Rozdělení aktivních složek je na hydraulické amorfnní (amorfnní bazické struktury s vysokým obsahem Al_2O_3), hydraulické krystalické (hlinitany), nehydraulické (CaO , MgO , anhydrid). Neaktivními složkami jsou nespálené uhlí, struska s vysokým podílem SiO_2 a krystalické složky (křemen, mullit).²³

1.12. Stanovení ekotoxicky

Ekotoxicita může být odhadnuta použitím dvou přístupů. Specificky chemického přístupu a přístupu založeného na toxicitě. V prvním případě jsou pro odhad toxicity porovnány výsledky chemických analýz s kritérii jakosti nebo prahovými hodnotami. Při druhém přístupu se ekotoxicita stanovuje přímo biologickými tety. Biologické zkoušky zahrnují vlivy všech znečišťujících látek, včetně těch, které nejsou brány na zřetel nebo detekovány při chemických rozborech. Testy ekotoxicky mohou být použity k identifikaci potenciálních nebezpečných vlastností odpadů na životní prostředí pro účely klasifikace nebo pro hodnocení expozičního scénáře místního rizika. Klasifikační systém, založený na hodnocení skutečných vlastností by měl být nezávislý na expozičním scénáři.

Pro provedení testů je třeba získat laboratorní vzorek dostatečné velikosti a v souladu s požadavky použitých normalizovaných biologických metod. Měla by být dodržována speciální pravidla k zabránění kontaminace laboratorních vzorků materiálem vzorkovacích zařízení. Je zakázán přídavek konzervačních prostředků, které by zpomalily chemickou a biologickou aktivitu. Vhodné výluhy by měli být skladovány při teplotě 4°C ve vhodných nádobách. Ekotoxikologické testy se musí zahájit bezprostředně po přípravě vhodného výluhu a ne později než 72 hodin po přípravě vodného výluhu.

Testy se provádějí na odpadech, které mají původně nebo po předpravě velikost částic menší než 4 mm. Proto musí být laboratorní vzorek proséván a drcen. Nesmí však být jemně rozemlet.

1.12.1 Testy prováděné na terestrálních (suchozemských) organismech

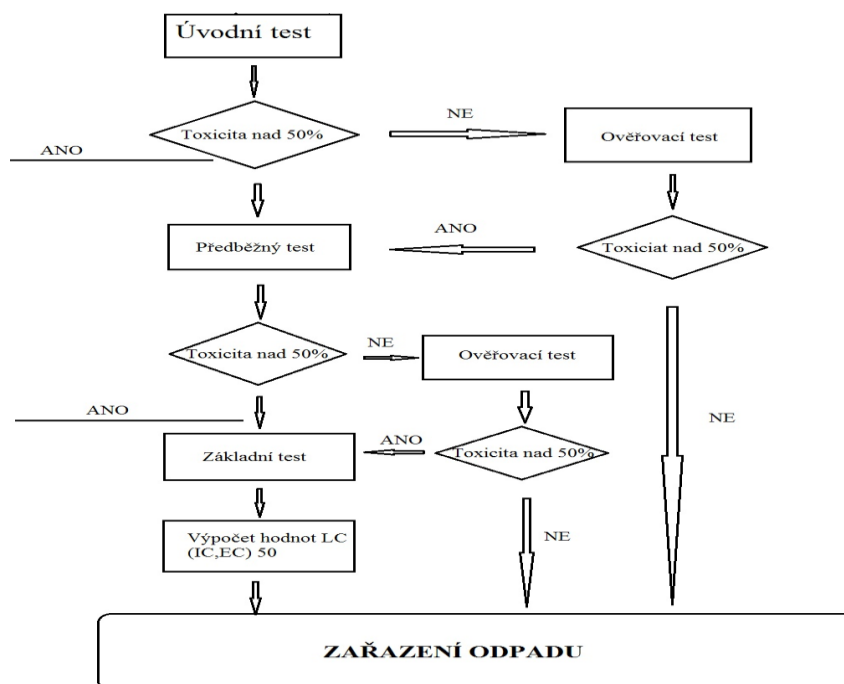
Vyžaduje se použití inertního ředícího média. Musí dovolit přežití a dobrý vývoj organismů během doby provádění testu. Příprava média by měla být reprodukovatelná, aby umožnila srovnání výsledků testů ekotoxicky. Stanovení ekotoxicity je prováděno jednotnými metodami na předepsaných organismech (příloha č. 1 a č. 3 k vyhlášce č. 376/2001 Sb /2/):

- a) *Poecilia reticulata* nebo *Brachydanio rerio* (doba působení 96 hod),
- b) *Daphnia magna* (doba působení 48 hod),
- c) *Raphidocellis subcapitata* (*Selenastrum capricornutum*) nebo *Scenedesmus subspicatus* (doba působení 72 hod),
- d) *Sinapis alba* (semeno), (doba působení 72 hod).¹³

Ekotoxicita se stanovuje pomocí testů akutní ekotoxicity, kterým je podroben vodný výluh (testovaný vzorek). Testy ekotoxicity vodného výluhu (testovaného roztoku) se provádějí na všech testovacích organismech postupem, jak je znázorněn na postupovém diagramu testů ekotoxicity.

Testy ekotoxicity se zahajují úvodním testem. Úvodnímu testu je vystaven testovaný roztok připravený z neředěného vodného výluhu odpadu. Do testu se nasazují organismy v počtech, odpovídajících požadavkům pro předběžné testy daným metodikami pro jednotlivé

testovací organismy. Ověřovací testy se provádějí s nejméně trojnásobným množstvím organismů proti počtům organismů požadovaným při základních testech.¹⁶



Obr. č.:8
 Postupový diagram textů ekotoxicity¹⁶

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části jsou popsány metody, přístroje a vyhodnocení analýz odpadního slévárenského písku. Dále pak metody a přístroje pro přípravu vzorků.

2.1. RTG prášková difrakce

RTG prášková difraktografie je analytická metoda na stanovení fázového složení látek krystalického charakteru. Principem je dopad monochromatického RTG záření na krystaly, kdy dochází k rozptylu záření a následné interferenci, tj. difrakci. V práškovém (polykrystalickém) vzorku jsou jednotlivé krystality orientovány náhodně. Ve velkém množství malých krystalků se budou vyskytovat všechny směry natočení rovin vzhledem k dopadajícímu záření. Ve směrech kde je splněna Braggova podmínka dojde k difrakci záření.

Rentgenová difrakce je schopna analyzovat pouze krystalické komponenty, poněvadž tyto materiály nejsou tvořeny pouze krystalickými složkami, může být stanovení v některých případech obtížné a nepřesné.

Braggova podmínka:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Kde λ je vlnová délka rentgenového záření, n je celé číslo, d_{hkl} je vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a θ je úhel difrakce rentgenového záření.



Obr. č.:9
Přístroj pro RTG práškovou difraktografii

2.2. TG DTA Metoda

Diferenční termická analýza sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních a chemických vlastností zkoumaného vzorku. Metoda je založena na měření rozdílu teplot zkoumaného a srovnávacího vzorku při kontinuálně (zpravidla lineárně) vzrůstající teplotě. Referenční vzorek musí být inertní a stabilní v měřeném intervalu teplot. Teplotní rozdíl ΔT se zaznamenává graficky jako teplotní resp. časová závislost $\Delta T = f(T)$ resp. $\Delta T = f(t)$ nazývaná jako křivka přímého ohřevu. Křivka $\Delta T = f(T)$ pak vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci.

Polohy extrémů na křivkách DTA umožňují látku nebo aktivní součást vzorku identifikovat a množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla dovoluje kvantitativní závěry.

Principem termogravimetrické analýzy je měření hmotnostních změn navážky vzorku při kontinuálním tepelném zatěžování.

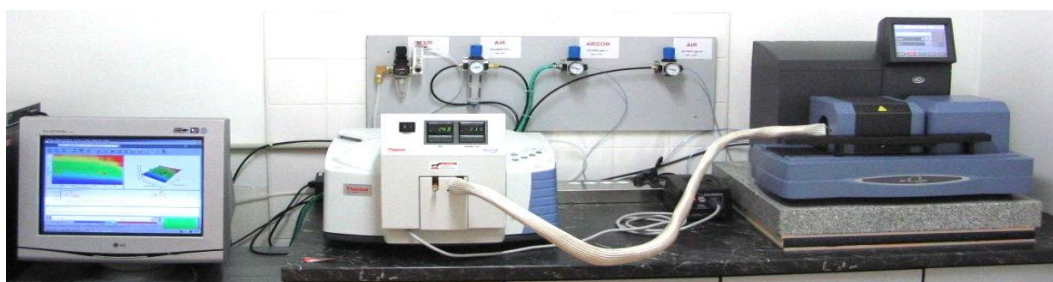
Termogravimetrie je metoda, která umožňuje sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti navážky vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob). V prvním případě se sleduje závislost aktuální hmotnosti na teplotě nebo čase, tedy $m = m(T)$, resp. $m = m(t)$, tzv. termogravimetrické křivky.

Stanovení kvantitativního zastoupení složek vzorku lze posoudit z velikosti hmotnostních změn Δm a příslušných teplotních intervalů. Využití izotermické gravimetrie, která sleduje závislost hmotnosti v čase při konstantní teplotě, umožňuje hodnotit kinetiku probíhajících pochodů a reakcí a následně stanovit mechanismus většinou rozkladného procesu.¹⁴ Metoda byla použita současně s metodou EGA, uspořádání experimentu je v kapitole 2.1. na obrázku 6.

2.3. Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA)

Při tepelném rozkladu látek vznikají jejich plynné produkty, které jsou podstatným zdrojem informací o povaze testovaných materiálů. Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA – Efluenční plynová analýza) určuje plynné složky, stanovuje i chemické složení plynných směsí. TGA se používá v kombinaci s různými spektrometry nebo chromatografy.

Plynné produkty rozkladných procesů, které jsou ve vzorku tepelně indukovány, byly přes vyhřívanou kapiláru přiváděny do měřicí cely infračerveného spektrometru. Zde byla stanovena jejich kvalita a teplotní interval, ve kterém se tyto plyny uvolňují.¹⁵

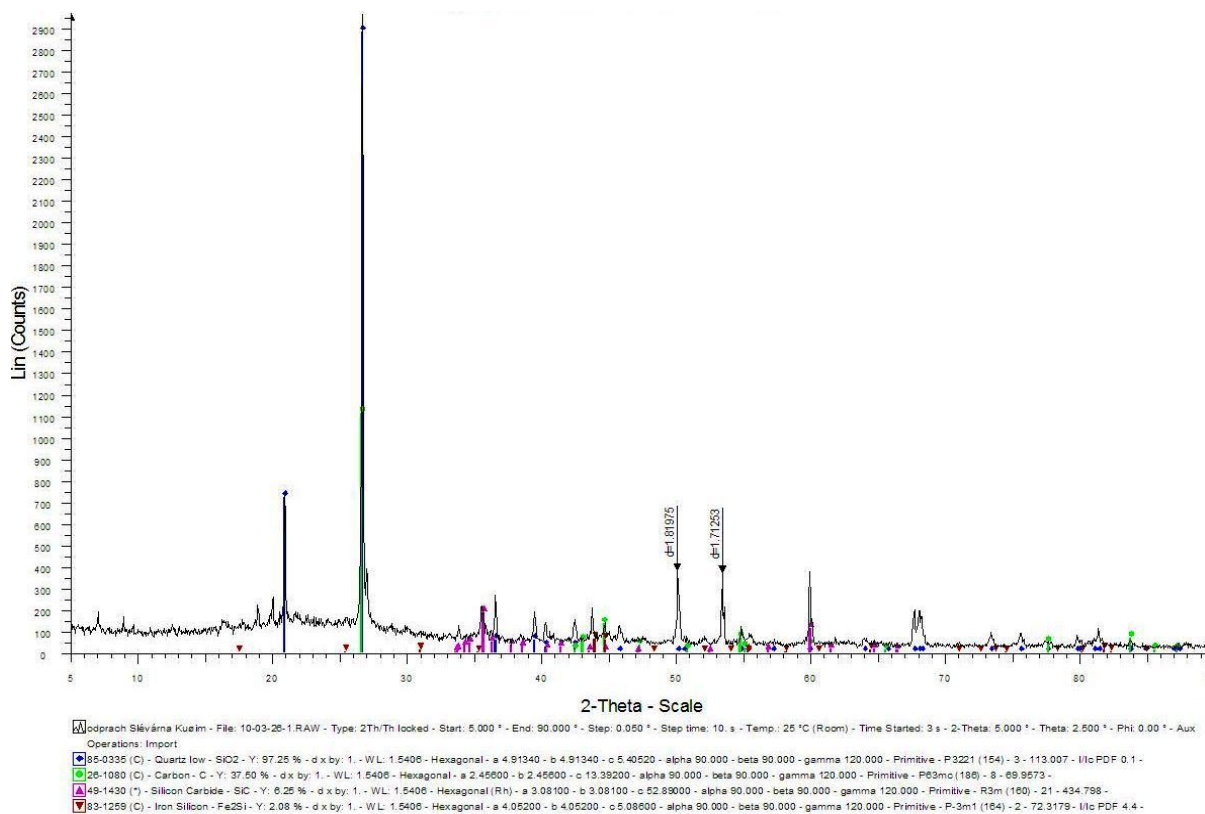


Obr. č.:10
Uspořádání termické analýzy

2.4. Výsledky analýz odpadního slévarenského písku

Tato kapitola shrnuje výsledky analýz přivezeného odpadního slévarenského písku, který byl podroben RTG práškové difrakci, TG – DTA a EGA analýze.

2.4.1. RTG prášková difrakce



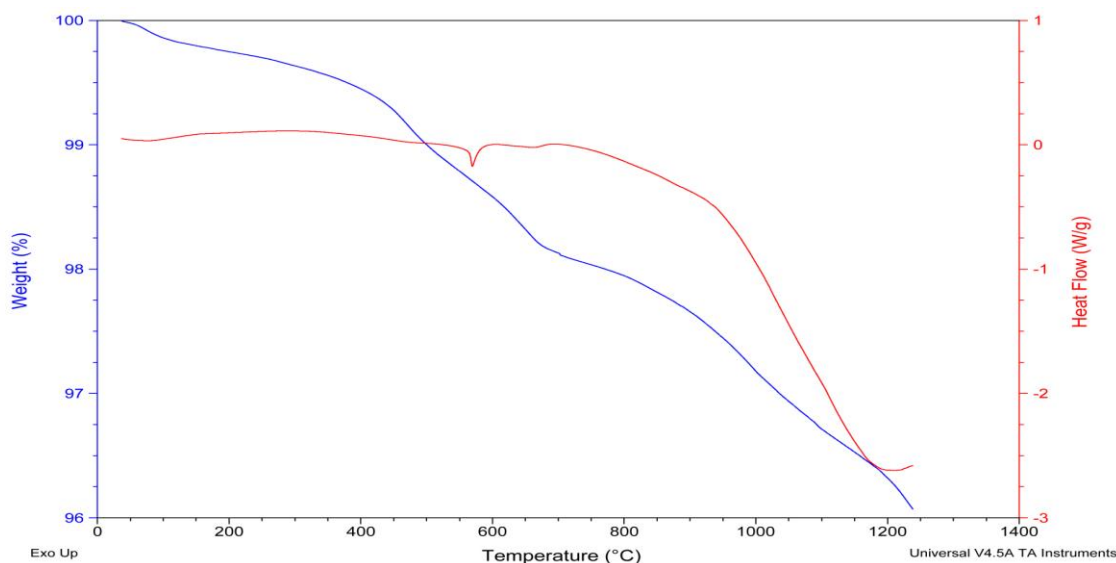
Obr. 11

Grafické znázornění záznamu z RTG práškové difrakce použitého slévarenského písku

Difraktogram na obrázku č. 11 reprezentuje fázové složení použitého slévarenského písku. Majoritní podíl (cca 85-90%) je tvořen oxidem křemičitým, dále je zda cca 5% karbidu křemíku a do 3% ferosilicia, stopově do 1 % je zastoupen uhlík vyredukovaný z litiny. Zbytek tvoří amorfni podíl, popřípadě stopové složky.²⁶

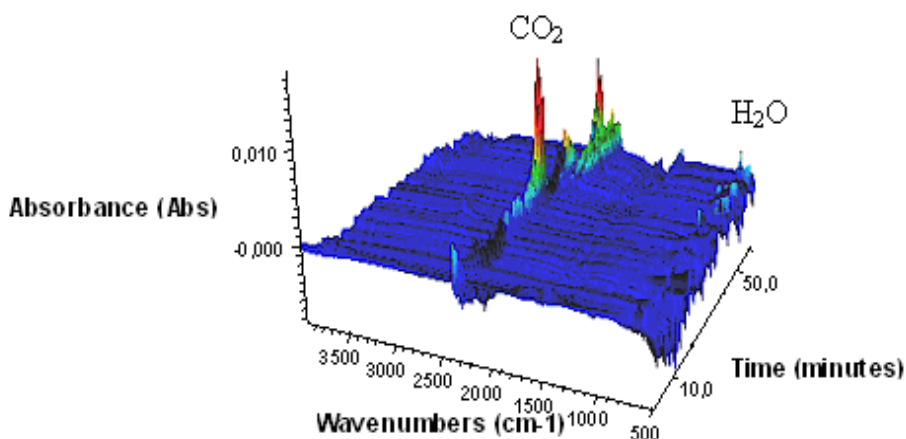
2.4.2. TG-DTA a EGA analýza

K vlastní analýze bylo do platinového kelímku naváženo ~ 45 mg vzorku, který byl rovnoměrně rozvrstven po dně kelímku a přenesen na horizontální držák vzorku. Vzorek byl zahříván rychlostí $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu $1\,250\text{ °C}$. Stanovení bylo provedeno s použitím práškového korundu jako srovnávacího vzorku (standardu). Pec termického analyzátoru byla proplachována proudem argonu o průtoku $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Fázové složení vzorku je uvedeno v kapitole 2.4.1.



Obr. 12

Grafické znázornění záznamu z TG-DTA analýzy použitého slévárenského písku



Obr. 13

Grafické znázornění záznamu z EGA analýzy použitého slévárenského písku

Z grafů na obrázcích číslo 12 a 13 lze vyčíst, že ze slévárenského písku se při 800 °C uvolnilo malé množství CO_2 (pásky okolo 2500 cm^{-1}) to dokládá i velmi málo zřetelný exoterm na obr , který dokladuje vyhoření zbytku uhlíku na CO_2 ., Další pásky patří vodě, která byla ve vzorku vázaná pravděpodobně povrchu a v pórech (postupné uvolňování).²⁶

2.5. Mletí na vibračním mlýnu

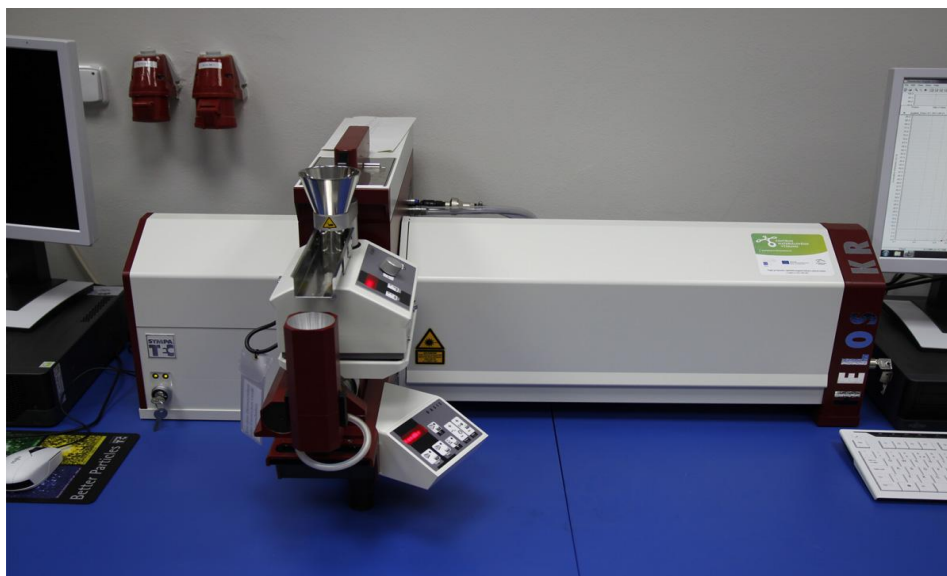
Laboratorní mlýn je určen k mletí surovin a materiálů v množství od 100 do 200 gramů hmotnosti vzorku. Mlýn mele na principu nárazu a tření. Ve skříni je volně zavěšeno na 6 pružinách vlastní mlecí zařízení skládající se z ocelové misky s mlecím prstencem a válečkem. Odstředivá síla působící na mlecí kroužky vytváří vysoký účinek tlaku, nárazu a tření. Doba mletí byla stanovena na 3 minuty, aby došlo k požadované jemnosti výchozího materiálu.



Obr. č.:14
Vibrační mlýn

2.6. Stanovení granulometrie pomocí laserové difrakce

Granulometrie byla stanovena na laserovém analyzátoru velikosti částic HELOS KR od firmy SympaTEC. Přístroj slouží ke stanovení granulometrie materiálů pomocí laserové difrakce. Přístroj je vybaven třemi objektivy, jejichž výběrem se určuje interval detekovaných velikostí. Kombinace všech objektivů umožňuje měření velikosti částic již od 0,1 mm a maximem až do 1 750 mm. Vzorky je možno měřit jak ve formě prášků tzv. suchým způsobem, tak i vzorků ve formě suspenzí způsobem mokrým. Přístroj umožňuje stanovení základního parametru každého materiálu, velikosti částic, a tím studovat vliv granulometrie na finální vlastnosti materiálu.

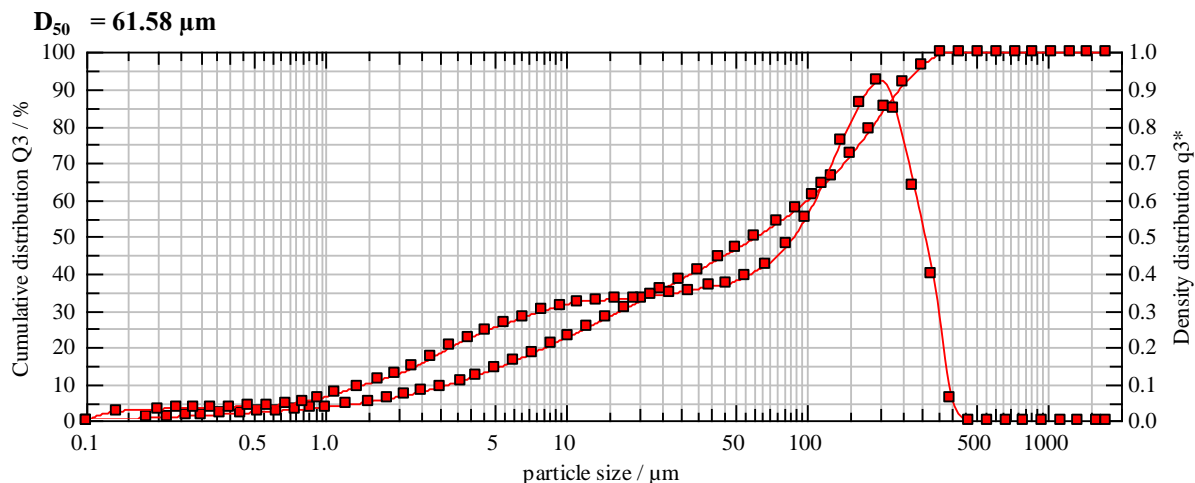


Obr. č.: 15

Laserový analyzátor velikosti částic HELOS KR

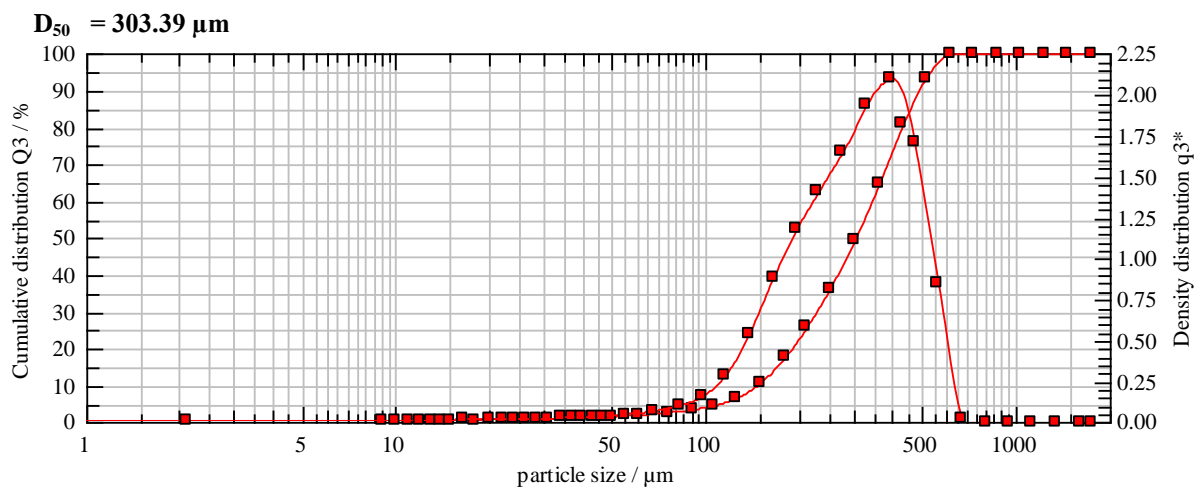
2.7. Výsledky analýzy velikosti částic

Tato kapitola shrnuje výsledky analýz přivezeného odpadního slévárenského písku, který byl podroben granulometrii na laserovém analyzátoru velikosti částic. Byly provedeny analýzy pro mletý a nemletý odpadní slévárenský písek.



Obr. č.:16

Stanovení velikosti částic mletého odpadního slévárenského písku



Obr. č.:17

Stanovení velikosti částic odpadního slévárenského písku

Z grafů na obrázcích 16 a 17 byla stanovena $D_{50} = 61.58 \mu\text{m}$ pro mletý odpadní slévárenský písek a $D_{50} = 303.39 \mu\text{m}$ pro nemletý. Pro odpadní slévárenský písek byla průměrná velikost částic (mean size) stanovena na $303.73 \mu\text{m}$ a pro mletý odpadní slévárenský písek $96,03 \mu\text{m}$.

2.7. Příprava zkušebního materiálu

Zkušební vzorky byly trámečky o velikosti 40x40x160 mm. Materiál homogenizován mícháním, poté byl přisypávána a ručně vtlačena do forem. Horní strana byla zarovnána špachtlí do roviny. Trámečky byly odformovány po 1 dni. Po vytvrdnutí byly trámečky použity na zkoušky v pevnosti ohybu a tlaku.

Formy pro zhotovení zkušebních trámčů musí být vyrobeny z oceli minimální tvrdosti podle Brinella $HB = 140$ tak, aby v nich mohla být vyrobena současně tři zkušební tělesa. Ke kovové podložce musí být formy pevně přichyceny. Při plnění se musí zabránit unikání vody mezi formou a podložkou.



Obr. č.:18

Formy pro přípravu zkušebních trámčů

2.8. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku

Připravená zkušební tělíska byla testována na přístroji DESTTEST 3310 COMPACT A od společnosti Beton System. Jedná se o komplexní zkušební pracoviště pro pevnostní zkoušky v oblasti stavebních hmot sestávající se z lisů, lamaček, trhačky skříně s hydraulickým agregátem a řídicího počítače s ovládacím panelem. Pro účely této práce byl konkrétně použit lis BS-300 prozkoušení pevností v tlaku a lamačka BS-10 pro zkoušení pevností v tahu za ohybu. Přístroj i tělíska byly v plném souladu s EN ČSN 197-1.²⁰

Tabulka č. : 3

Technické parametry lisu BS-300 a lamačky BS-10

	BS-300	BS-10
Jmenovitá zatěžovací síla [kN]	300	10
Minimální zatěžovací síla [kN]	6	0,2
Rychlost zatěžování [Ns-1]	0,3÷99,9k	5÷99,9k
Přesnost měření * [%]	±1	±1
Výška pracovního prostoru [mm]	55	55
Zdvih tlakového válce [mm]	55	55

* Od 5 % do 100 % jmenovité lisovací síly



Obr. č.:19

Přístroj pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku

2.9. Stanovení ekotoxicity

Stanovení ekotoxicity na kořincích cibule (*Alliumcepa*) bylo připraveno dle ČSN EN 12457-4 a věstníku MŽP č.4/2007 - příloha č. 1 Metodického pokynu odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů (testy toxicity na semenech vyšších rostlin).

Jako kultivační médium a zředovací voda byly připraveny roztoky solí, jejichž složení je popsáno v tabulce. Pro přípravu byla použita deionizovaná voda. Kultivační médium se sestávalo z dávkování 2,5 ml každého zásobního roztoku na litr ředící vody. Hodnota pH byla upravena na rozmezí 7,6-8,0. Úprav pH se prováděla 1M roztokem NaOH, případně HCl.

Cibule kuchyňská (*Alliumcepa*) patří do čeledi čeledi liliovitých. Jedná se o dvouletou až vytrvalou rostlinu.

Tabulka č.:4

Složení zásobních roztoků

Zásobní roztok	Chemikálie	Koncentrace zásobního roztoku [g·L ⁻¹]
ZR 1	CaCl ₂ ·2H ₂ O	117,6
ZR 2	MgSO ₄ ·7H ₂ O	49,3
ZR 3	NaHCO ₃	25,9
ZR 4	KCl	2,3

Tabulka č.:5

Alliumcepa

Testovací organismus:	<i>Alliumcepa</i>
Barva	okrově žlutá
velikost	10 – 15 mm
klíčivost	minimálně 90%
Sledovaná odezva:	Inhibice růstu kořene ve srovnání s kontrolou
Podmínky testu:	
teplota	20°C ± 2°C
doba expozice	72 hodin
počet paralelních stanovení	2 x 2 cibulky na jednu koncentraci
osvětlení	Denní osvětlení
Chemikálie:	Výluhy ternárních pojiv, zředovací voda připravená podle ISO 7346
Pomůcky a zařízení:	zkumavky, pinzeta, pipety, odměrné baňky, milimetrové měřidlo,

Průměrná délka kořene v kontrole (klíčivost 100%): 2,08 cm

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

V následujících kapitolách jsou shrnuty postupy míšení a jednotlivé složení připravovaných směsí s obsahem slévárenského písku, různých druhů pojiv. V tabulkách a grafech jsou vyobrazeny jejich výsledné pevnosti v tlaku a ohybu. Jsou zde uvedeny i výsledky ekotoxicity prováděné na kořincích cibule kuchyňské (*alliumcepa*).

3.1. Vysvětlivky

σ_{P0}	pevnost vzorku v tahu za ohybu v MPa
σ_{Pd}	pevnost vzorku v tlaku v MPa
72hIC50	Stanovení ekotoxicity po 72 hodinách
A,B,C,D,E,F	Označení jednotlivých směsí

3.2. Použité suroviny

Vodní sklo sodné	roztok křemičitanu sodného (35-36° Be)
Odpadní slévárenský písek Kuřim	podíl formovací směsi, která již není navracena do výroby
Metakaolin Mefisto L05	lupkový metakaolin
Metakaolin Mefisto K05	lupkový metakaolin
Portlandský cement	CEM 42,5 R – Mokrá
SUK	Speciálně upravený křemičitan
Fluidní popílek Tisová	Mletý fluidní ložový popílek
Destilovaná voda	

3.3. Odpadní slévárenské písky s cementovým pojivem

V této kapitole byl použit portlandský cement z Mokré jako pojivo pro přípravu směsí s odpadním slévárenským pískem. Testovací směsi byly připraveny jako řada koncentrací cementu ve směsi. Směsi tedy obsahovaly 10 %, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% a 100 % cementu. Množství surovin bylo voleno tak, aby celková směs vážila dohromady 2000 g u první směsi, poté byla celková hmotnost upravena na 1800 g.

3.3.1. Směsi odpadního slévárenského písku a cementu

Směsi byly homogenizovány v míchačce po dobu 15 minut, v jejímž průběhu byla přidávána voda pro zlepšení zpracovatelských vlastností. V tabulce č. 6 jsou uvedeny hmotnostní složení jednotlivých směsí. V tabulce č 7 jsou uvedeny výsledné pevnosti směsí, které jsou i zobrazeny graficky na obr č. 20 a 21.

Tabulka č.:6

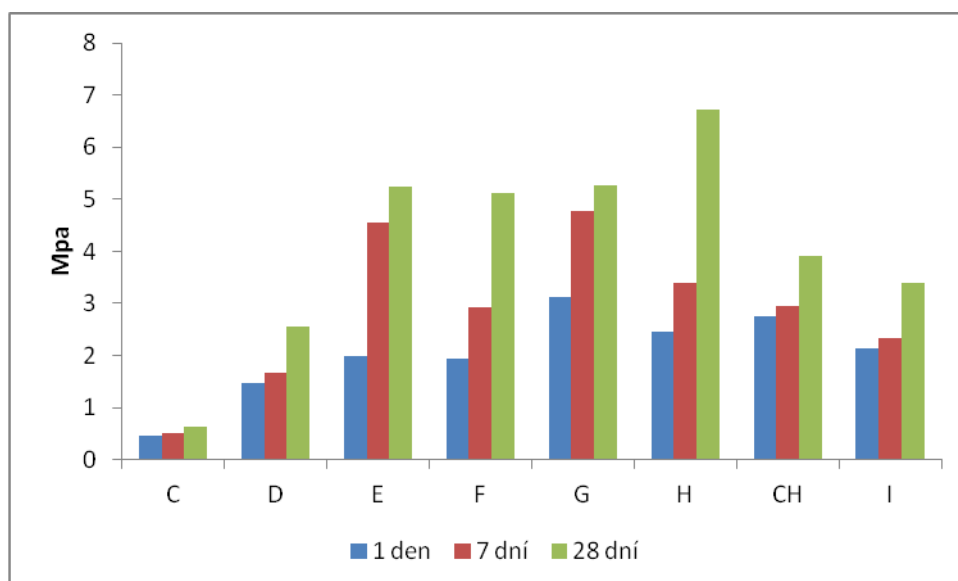
Složení směsí odpadního slévárenského písku a cementu

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	Cement CEM 42,5 [g]	Voda [ml]
A	1900	100	200
B	1440	360	200
C	1260	540	250
D	1080	720	250
E	900	900	300
F	720	1080	350
G	540	1260	400
H	360	1440	400
CH	180	1620	500
I	0	1800	600

Tabulka č.:7

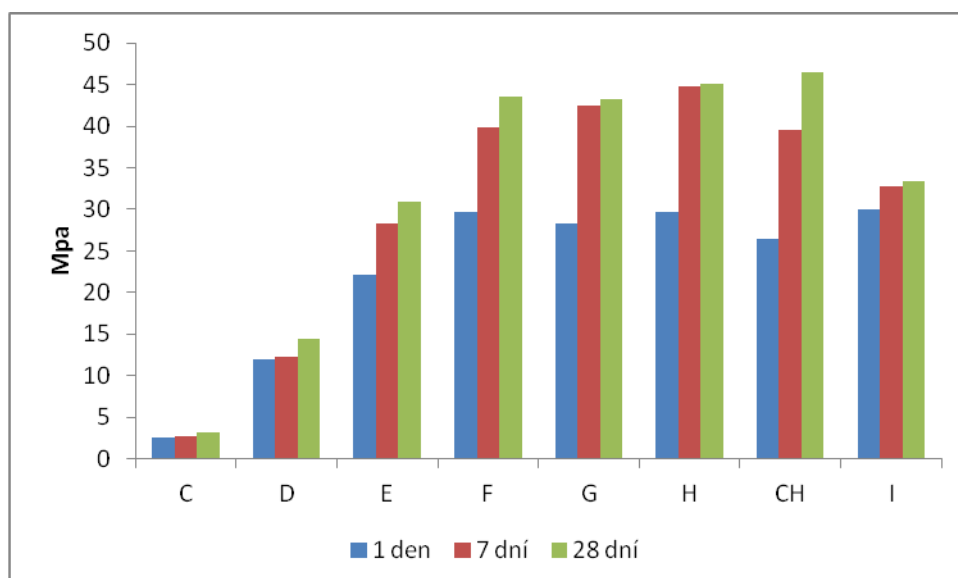
Pevnosti jednotlivých směsí obsahující portlandský cement a odpadní slévárenský písek

Vzorek	Po 1 dni		Po 7 dnech		Po 28 dnech	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-
C	0,47	2,59	0,5	2,77	0,64	3,24
D	1,47	11,98	1,66	12,2	2,56	14,45
E	2	22,16	4,55	28,35	5,24	30,85
F	1,93	29,74	2,93	39,83	5,12	43,59
G	3,12	28,33	4,78	42,46	5,26	43,28
H	2,46	29,63	3,4	44,79	6,73	45,05
CH	2,74	26,45	2,96	39,54	3,9	46,53
I	2,14	30,04	2,33	32,81	3,4	33,45



Obr. č.:20

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu u cementového pojiva



Obr. č.:21

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku u cementového pojiva

Vyhodnocení:

U pevností v tahu za ohybu a v tlaku jednotlivých směsí přetrvává trend, kdy s rostoucím počtem dnů jednotlivé pevnosti rostou. Jednotlivé pevnosti taktéž rostou se snižujícím se obsahem slévarenského písku. Jak lze vidět na obrázku č.: 20 a 21 nejvyšších hodnot dosahují směsi F, G, H a CH s obsahem 60%, 70 %, 80% a 90 % cementového pojiva, kdy nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu má vzorek H s 6,73 MPa a nejvyšší pevnosti v tlaku dosahoval vzorek CH s 46,5 MPa. Vzorek I obsahující pouze cement a vodu má viditelně menší pevnosti stejně jako vzorky obsahující pod 60 % pojiva. Vzorky A, B byly díky nízkému obsahu cementu takřka sypké a drolili se pouhým dotykem.

3.3.2. Směsi odpadního slévárenského písku a cementu s přidavkem speciálně upraveného křemene

Z vzorků s nejlepšími vlastnostmi z předchozí kapitoly byly vybrány dvě směsi. Byly zvoleny směsi s 60 % a 70 % obsahu cementu. V těchto směsích byla část odpadního slévárenského písku nahrazena speciálně upraveným křemenem (SUK). Koncentrace SUKu byla dána 10%, 15 %, 20 %, 25%, 30% a 35% hmotnostních procent do 100% odpadního slévárenského písku.

3.3.2.1. Vliv přidavku speciálně upraveného křemene na směs odpadního slévárenského písku a cementu (60%)

Směsi byly homogenizovány stejně jako v předchozí kapitole na míchačce po dobu 15 minut. V průběhu byla přidávána voda pro zlepšení zpracovatelských vlastností. V tabulce č.: 8 jsou uvedeny hmotnostní složení jednotlivých směsí. V tabulce č.: 9 jsou uvedeny výsledné pevnosti směsí, které jsou i zobrazeny graficky na obr č.: 22 a 23.

Tabulka č:8

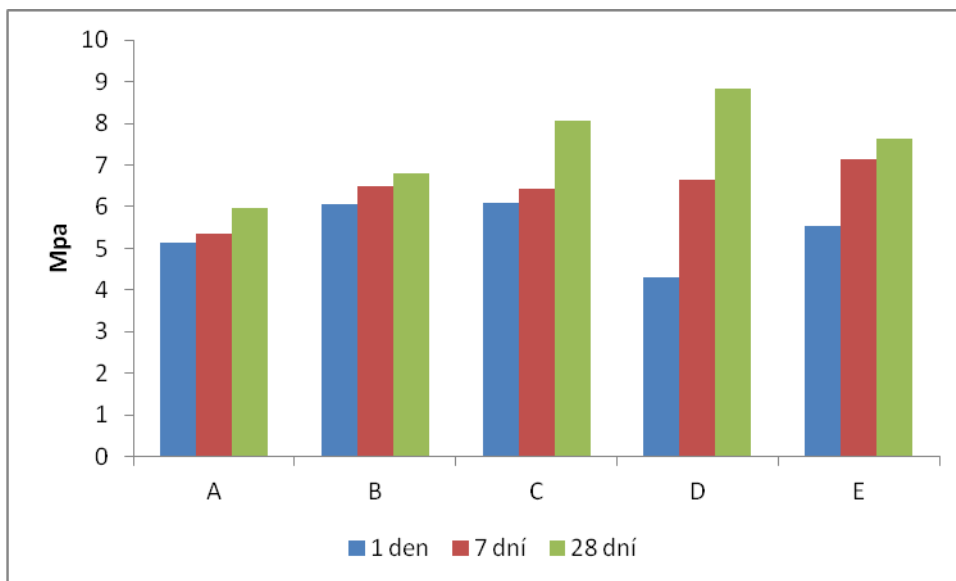
Složení směsí z odpadního slévárenského písku, cementu a speciálně upraveného křemene

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	SUK [g]	Cement CEM 42,5 [g]	Voda [ml]
A	648	72	1080	350
B	612	108	1080	350
C	576	144	1080	350
D	504	214	1080	350
E	468	252	1080	350

Tabulka č.:9

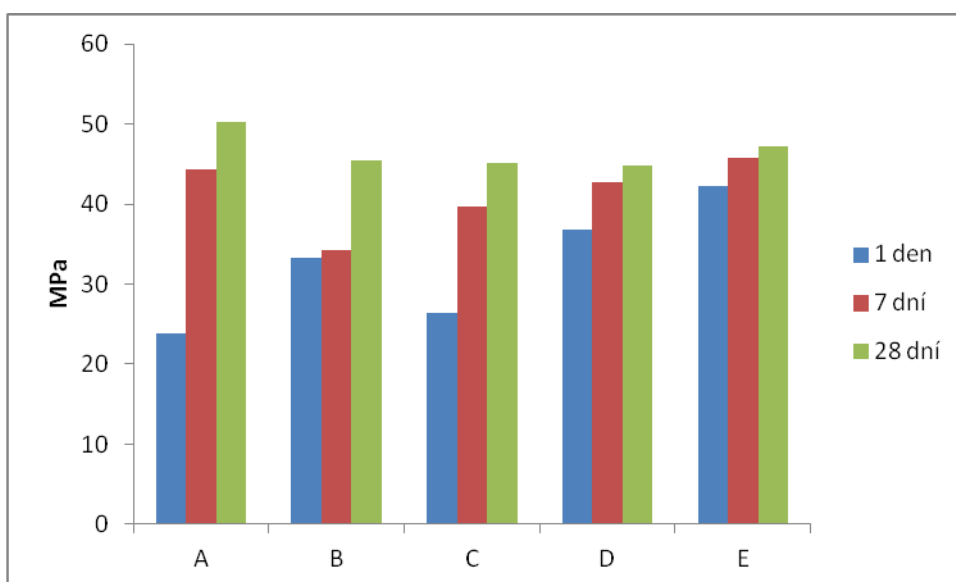
Výsledné pevnosti jednotlivých směsí obsahující portlandský cement, odpadní slévárenský písek a speciálně upravený křemen

Vzorek	Po 1 dni		Po 7 dnech		Po 28 dnech	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	5,14	23,77	5,34	44,34	5,98	50,2
B	6,07	33,23	6,5	34,17	6,79	45,5
C	6,09	26,34	6,44	39,73	8,05	45,18
D	4,31	36,87	6,63	42,65	8,82	44,76
E	5,55	42,29	7,15	45,81	7,62	47,22



Obr. č.:22

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu u cementového pojiva s přidavkem SUKu



Obr. č.:23

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku u cementového pojiva s přidavkem SUKu

Vyhodnocení:

Přidáním speciálně upraveného křemene se zvýšily pevnosti po odformování už při 10 % přidavku SUKu. Dalším přidáváním křemičitanu byl nárůst pevností pouze v jednotkách MPa a rozdíly nebyly tolik znatelné. Nejvyšší pevnosti jak v tahu za ohybu u vzorku D, který byl 8,82 MPa a v tlaku u vzorku A, který byl 50,2 MPa. Jednotlivé pevnosti vzrostli oproti vzorkům bez přidání SUKu a to až o 31% u tahu za ohybu a 8 % u tlaku.

3.3.2.2. Vliv speciálně upraveného křemene na směs odpadního slévárenského písku a cementu (70%)

Směsi byly homogenizovány stejně jako v předchozích kapitolách na míchače po dobu 15 minut. V průběhu byla přidávána voda pro zlepšení zpracovatelských vlastností. V tabulce č.: 10 jsou uvedeny hmotnostní složení jednotlivých směsí. V tabulce č.: 11 jsou uvedeny výsledné pevnosti směsí, které jsou i zobrazeny graficky na obr č.: 24 a 25.

Tabulka č.:10

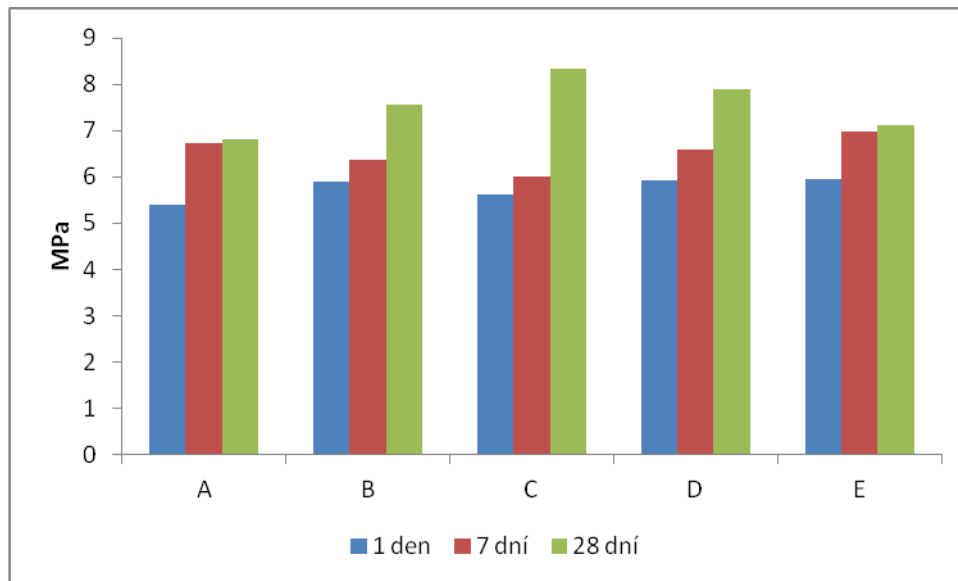
Složení směsí odpadního slévárenského písku, cementu a speciálně upraveného křemene

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	SUK [g]	Cement CEM 42,5 [g]	Voda [ml]
A	486	54	1260	400
B	459	81	1260	400
C	432	108	1260	400
D	405	135	1260	400
E	378	162	1260	400

Tabulka č.:11

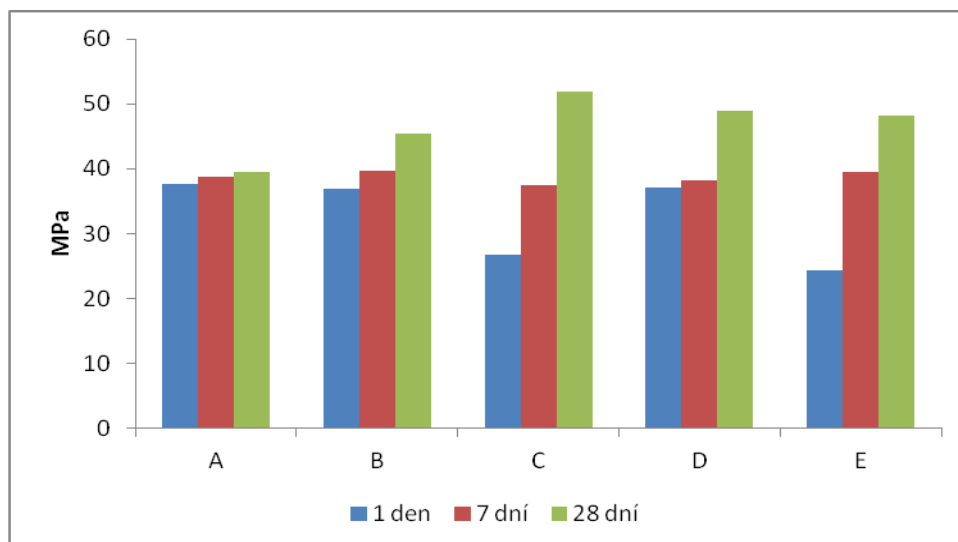
Výsledné pevnosti jednotlivých směsí obsahující portlandský cement, odpadní slévárenský písek a speciálně upravený křemen

Vzorek	Po 1 dni		Po 7 dnech		Po 28 dnech	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	6,74	39,49	5,4	38,76	6,8	37,59
B	5,91	36,99	6,37	39,72	7,55	45,41
C	6	37,44	5,61	26,78	8,35	51,83
D	5,92	38,15	6,59	37,03	7,89	48,95
E	5,94	39,42	7,13	48,1	6,98	24,4



Obr. č.:24

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu u cementového pojiva s přidavkem SUKu



Obr. č.:25

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku u cementového pojiva s přidavkem SUKu

Vyhodnocení:

Přidáním speciálně upraveného křemene se opět zvýšily pevnosti po odformování už při 10 % SUKu po 1 dni. Dalším přidáváním křemičitanu byl nárůst pevností pouze v jednotkách MPa a rozdíly nebyly také tolik znatelné. Jednotlivé pevnosti opět vzrostli oproti vzorkům bez přidaného SUKu a to až o 24 % u tahu za ohybu a 11 % u tlaku a jsou srovnatelné s hodnotami z předchozí kapitoly.

3.4. Využití odpadního slévárenského písku v alkalicky aktivovaných systémech s metakaolinem Mefisto L05

V následujících kapitolách jsou popsány experimenty prováděné na jednotlivých směsích odpadního slévárenského písku s geopolymerním pojivem tvořeným metakaolinem Mefisto L05 a vodním sklem sodným v poměru 1:1. Jednotlivé vzorky byly připraveny v koncentracích 90%, 85%, 80%, 75%, 70% a 65% odpadního slévárenského písku ke zbytku pojiva. Odpadní slévárenský písek byl nemletý, mletý na vibračním mlýnu a vzorky obsahující 50% mletého písku a 50% písku základního. K tomuto množství byla ještě přidána voda pro zlepšení zpracovatelských vlastností a snadnější formování jednotlivých trámců.

3.4.1 Směsi obsahující odpadní slévárenský písek v základním stavu

U této kapitoly v tabulce číslo 12 jsou popsány jednotlivé hmotnosti odpadního slévárenského písku (bez úpravy mletím) a pojiva skládajícího se z metakaolinu Mefisto L05 a vodního skla sodného. Množství vstupních surovin bylo voleno tak, aby výsledná směs vážila 3000 g. Směsi byly homogenizovány na míchačce. Nejdříve byla homogenizována směs metakaolinu a vodního skla po dobu 10 minut. Následně byl přidán odpadní slévárenský písek po menších množstvích a celková směs byla také homogenizována po dobu 10 minut. V průběhu druhé homogenizace bylo přidáváno množství vody potřebné pro zlepšení formovacích vlastností. Vývoj pevností jednotlivých vzorků je uveden v tabulce číslo 13 a znázorněn graficky na obrázku číslo 26.

Tabulka č.:12

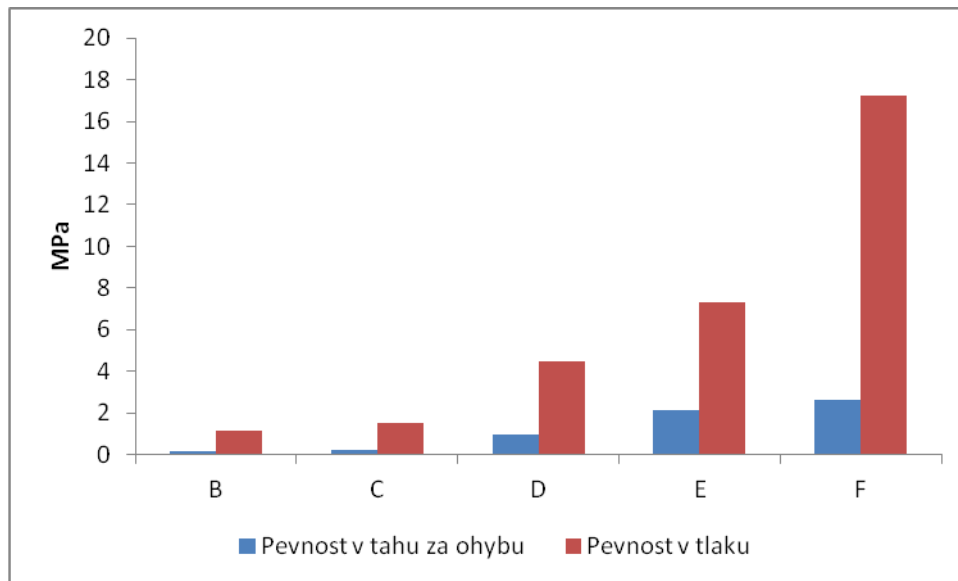
Složení směsi odpadního slévárenského písku a pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	Metakaolin Mefisto L05 [g]	Vodní sklo sodné [g]	Voda [ml]
A	2700	150	150	400
B	2380	210	210	300
C	2240	280	280	300
D	2100	350	350	300
E	1960	420	420	300
F	1820	490	490	250

Tabulka č.:13

Pevnosti jednotlivých vzorků po 28 dnech

Vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	-	-
B	0,17	1,13
C	0,24	1,52
D	0,96	4,46
E	2,12	7,31
F	2,60	17,22



Obr. 26

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu a v tlaku

Vyhodnocení:

Z výsledných pevností v tahu za ohybu a v tlaku plyne, že nejlepších hodnot dosahovaly směsi F obsahující 65 % odpadního slévárenského písku a to 2,60 MPa v tahu za ohybu a 17,22 MPa v tlaku. Z obrázku č.: 26 je vidět narůstání pevností, zejména v tlaku. U vzorků D, E a F je narůstání pevnosti v tlaku nejlépe vidět. Pevnosti pro směs A nejsou uvedeny, neboť vzorky zůstaly ve velmi křehkém stavu a drolily se.

3.4.2. Směsi obsahující mletý odpadní slévárenský písek

Odpadní slévárenský písek pro tyto směsi byl pomlet na vibračním mlýnu po dobu 3 minut na definovanou velikost částic 96,03 μm (viz kapitole 2.7.). Jednotlivé hmotnosti mletého písku a pojiva skládajícího se z metakaolinu Mefisto L05 a vodního skla solného jsou uvedeny v tabulce číslo 14. Celkové množství vstupních surovin bylo voleno vzhledem k menšímu množství pomletého písku na 3000 gramů. Homogenizace probíhala stejným způsobem jako v předchozí kapitole a opět bylo přidáno množství vody potřebné pro zlepšení formovacích vlastností. Vývoj pevností jednotlivých vzorků je uveden v tabulce č.: 15 a znázorněn graficky na obrázku č.: 27.

Tabulka č.:14

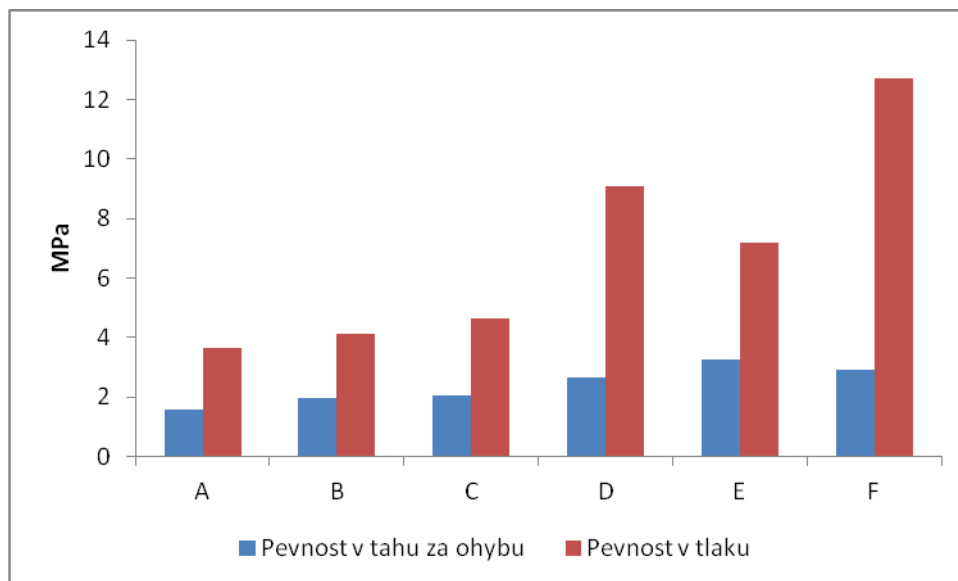
Složení směsí odpadního slévárenského písku a pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	Metakaolin Mefisto L05 [g]	Vodní sklo sodné [g]	Voda [ml]
A	2700	150	150	500
B	2550	225	225	500
C	2400	300	300	500
D	2250	375	375	400
E	2100	450	450	400
F	1950	525	525	400

Tabulka č.:15

Pevnosti jednotlivých vzorků po 28 dnech

Vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	1,59	3,63
B	1,96	4,13
C	2,04	4,65
D	2,67	9,07
E	3,28	7,19
F	2,93	12,71



Obr. 27

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu a v tlaku

Vyhodnocení:

Z výsledných pevností v tahu za ohybu a v tlaku plyne, že nejlepších hodnot opět dosahovaly směsi F obsahující 65 % odpadního slévárenského písku a to 2,93 MPa v tahu za ohybu a 12,71 MPa v tlaku. Z obrázku č.: 27 je vidět postupné narůstání pevností, zejména v tlaku. Oproti odpadnímu slévárenskému písku, který nebyl pomlet, vykazují směsi pevnosti již u vzorků A. Avšak bylo použito více záměsové vody díky většímu povrchu.

3.4.3. Směsi obsahující kombinaci odpadního slévárenského písku mletého a nemletého

Mletý písek z předchozí kapitoly byl smíchán s pískem v základním stavu v poměru 1:1. V tabulce číslo 16 jsou uvedeny hmotnosti jednotlivých frakcí a to odpadních slévárenských písků, metakaolinu Mefisto L05 a vodního skla sodného. Opět bylo voleno celkové množství 3000 gramů. Homogenizace byla provedena stejně jako v předchozích kapitolách. V tabulce číslo 17 je uveden vývoj pevností u jednotlivých vzorků a znázorněn je graficky na obrázku číslo 28.

Tabulka č.:16

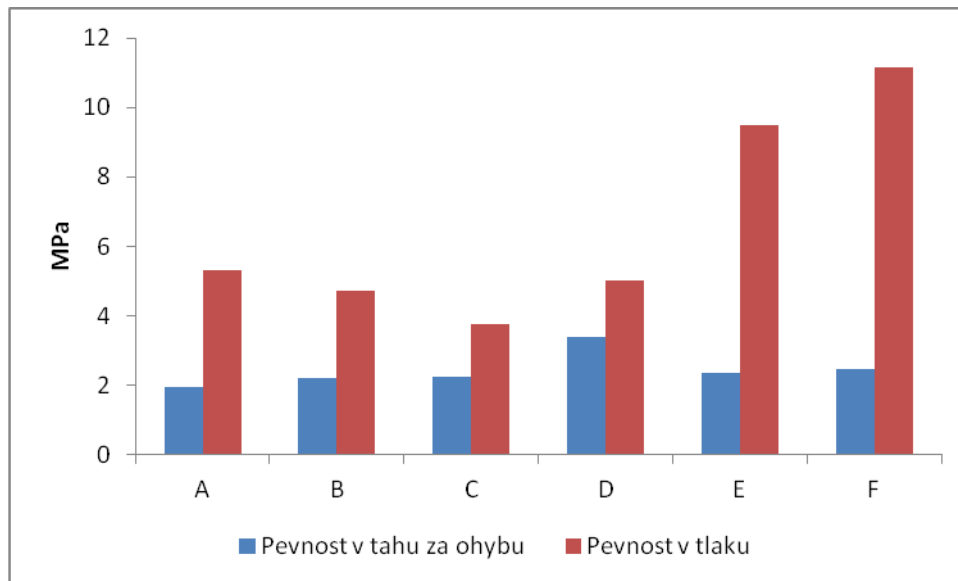
Složení směsí odpadního slévárenského písku a pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek nemletý [g]	Odpadní slévárenský písek mletý [g]	Metakaolin Mefisto L05 [g]	Vodní sklo sodné [g]	Voda [ml]
A	1350	1350	150	150	500
B	1275	1275	225	225	500
C	1200	1200	300	300	500
D	1125	1125	375	375	400
E	1050	1050	450	450	400
F	975	975	525	525	400

Tabulka č.:17

Pevnosti jednotlivých vzorků po 28 dnech

Vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	1,96	5,33
B	2,2	4,73
C	2,26	3,77
D	3,4	5,03
E	2,34	9,49
F	2,48	11,14



Obr. 28

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu a v tlaku

Vyhodnocení:

Bylo použito stejné množství záměsové vody jako v kapitole 3.4.2. Z tabulky č.: 17 a grafu na obrázku č.: 28 je vidět mírné stoupání pevností v tlaku. Pevnosti v tahu za ohybu se drží na stejné hladině s mírnými výkyvy. Nejlepší pevnosti v tlaku dosahuje vzorek F s 11,14 MPa. Vzorek A vykazuje v porovnání se vzorky z předchozích dvou kapitol nejlepší pevnosti.

3.5. Využití odpadního slévárenského písku v alkalicky aktivovaných systémech s metakaolinem Mefisto K05

Zde jsou popsány experimenty prováděné na jednotlivých směsích odpadního slévárenského písku s geopolymerním pojivem tvořeným metakaolinem Mefisto K05 a vodním sklem sodným v poměru 1:1. Jednotlivé vzorky byly připraveny obdobným způsobem jako vzorky v kapitole 3.3.

3.5.1 Směsi obsahující odpadní slévárenský písek v základním stavu

Opět byly připraveny směsi obsahující odpadní slévárenský písek (bez úpravy mletím) a pojiva skládajícího se z metakaolinu Mefisto K05 a vodního skla sodného. Množství vstupních surovin bylo voleno tak, aby výsledná směs vážila 3000 g. Příprava směsí probíhala obdobně jako v kapitole 3.3.1. Složení jednotlivých směsí a výsledné hodnoty pevností jsou uvedeny v tabulkách č.: 18 a 19 a graficky na obrázku č.: 29.

Tabulka č.: 18

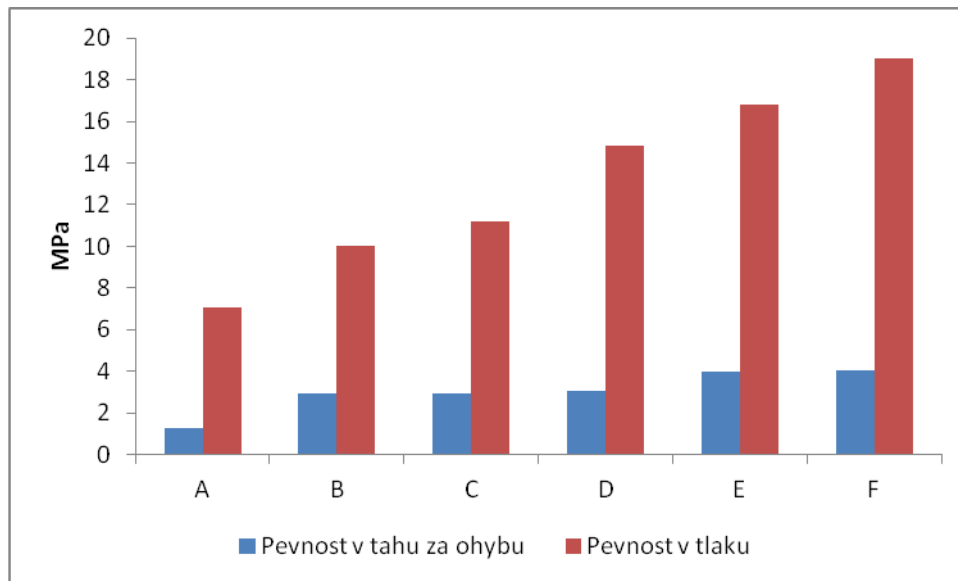
Složení směsí odpadního slévárenského písku a pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	Metakaolin Mefisto K05 [g]	Vodní sklo sodné [g]	Voda [ml]
A	2700	150	150	400
B	2380	210	210	300
C	2240	280	280	300
D	2100	350	350	300
E	1960	420	420	300
F	1820	490	490	250

Tabulka č.: 19

Pevnosti jednotlivých vzorků po 28 dnech

Vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	1,28	7,04
B	2,91	10,01
C	2,92	11,17
D	3,04	14,85
E	3,96	16,83
F	4,05	19,01



Obr. 29

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu a v tlaku

Vyhodnocení:

Oproti nemletému Metakaolinu L05 má Metakaolin K05 odformovatelné vzorky A při stejném množství surovin a záměsové vody. Pevnosti v tahu za ohybu jsou u všech vzorků podobné lišící se pouze v jednotkách MPa. Nejlepších pevností opět dosahuje vzorek F s nejvyššími pevnostmi v tahu za ohybu i v tlaku. Jeho hodnoty jsou 4,05 MPa v tahu za ohybu a 19,01 MPa v tlaku.

3.5.2. Směsi obsahující mletý odpadní slévárenský písek

Mletý odpadní slévárenský písek byl smíchán s geopolymerním pojivem stejným postupem jako v kapitole 3.3.2. V tabulce č.: 20 jsou uvedeny jednotlivé složení směsí. Vývoj pevností je uveden v tabulce č.: 21 a graficky v obrázku č.: 30.

Tabulka č.:20

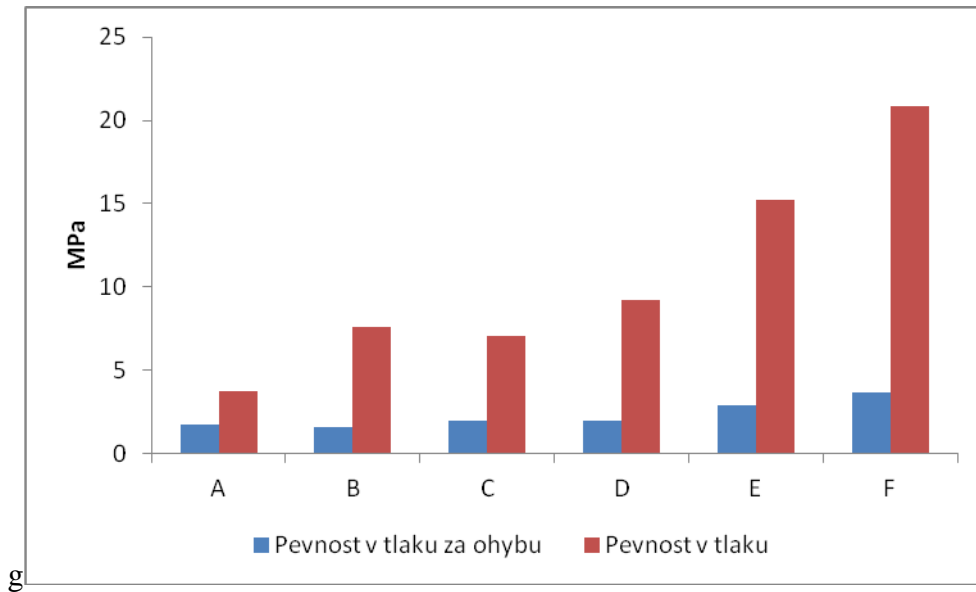
Složení směsí odpadního slévárenského písku a pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	Metakaolin Mefisto K05 [g]	Vodní sklo sodné [g]	Voda [ml]
A	2700	150	150	500
B	2550	225	225	500
C	2400	300	300	500
D	2250	375	375	400
E	2100	450	450	400
F	1950	525	525	400

Tabulka č.:21

Pevnosti jednotlivých vzorků po 28 dnech

Vzorek	σ_{p0} [MPa]	σ_{pd} [MPa]
A	1,76	3,76
B	1,60	7,62
C	2,01	7,03
D	2,00	9,25
E	2,88	15,23
F	3,64	20,84



Obr. 30

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu a v tlaku

Vyhodnocení:

Pevnosti v tahu za ohybu jsou u mletého Metakaolinu K05 opět podobné, liší se pouze v jednotkách MPa. Nejvyšších pevností v tahu za ohybu i v tlaku dosahuje vzorek F a to 3,64 MPa a 20,84 MPa. Oproti nemletému Metakaolinu K05 jsou tyto hodnoty větší, přestože bylo použito více záměsové vody.

3.5.3. Směsi obsahující kombinaci odpadního slévárenského písku mletého a nemletého

Mletý odpadní slévárenský písek byl smíchán s pískem v základním stavu v poměru 1:1. V tabulce číslo jsou uvedeny hmotnosti jednotlivých frakcí (odpadních slévárenských písků, metakaolinu Mefisto K05 a vodního skla sodného). Opět bylo voleno celkové množství 3000 gramů. Homogenizace byla provedena stejně jako v předchozích kapitolách. V tabulce číslo 23 je uveden vývoj pevností u jednotlivých vzorků a znázorněn je graficky na obrázku číslo 31.

Tabulka č.:22

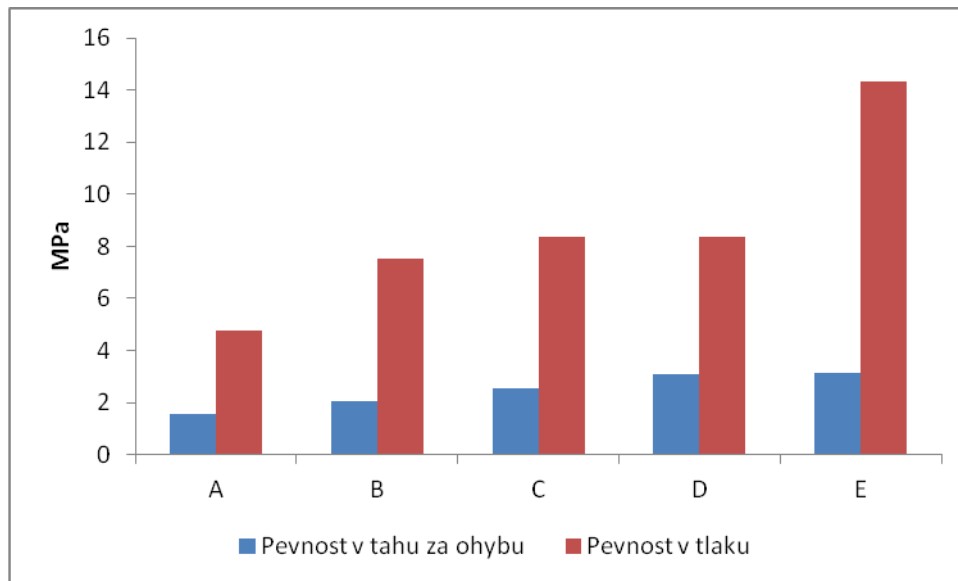
Složení směsí odpadního slévárenského písku a pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek nemletý [g]	Odpadní slévárenský písek mletý [g]	Metakaolin Mefisto K05 [g]	Vodní sklo sodné [g]	Voda [ml]
A	1350	1350	150	150	500
B	1275	1275	225	225	500
C	1200	1200	300	300	500
D	1125	1125	375	375	400
E	1050	1050	450	450	400
F	975	975	525	525	400

Tabulka č.:23

Pevnosti jednotlivých vzorků po 28 dnech

Vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	1,54	4,76
B	2,03	7,54
C	2,53	8,35
D	3,08	8,35
E	3,15	14,35
F	3,51	15,88



Obr. 31

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu a v tlaku

Vyhodnocení:

Pevnosti v tahu za ohybu jsou u mletého Metakaolinu K05 opět podobné, liší se pouze v jednotkách MPa. Nejvyšších pevností v tahu za ohybu i v tlaku dosahuje vzorek F a to 3,51 MPa a 15,84 MPa. Tyto hodnoty jsou opět nižší než hodnoty v předchozích dvou kapitolách.

3.6. Odpadní slévárenské písky s alternativním pojivem

Jako alternativní pojivo byl zvolen mletý fluidní ložový popílek. Koncentrace jednotlivých směsí byla zvolena 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% a 100% popílku ve směsi s odpadním slévárenským pískem.

3.6.1. Směsi odpadního slévárenského písku a fluidního popílku

Homogenizace probíhala po dobu 15 minut, kdy byla přidávána voda pro promíchání pojiva s pískem. Celková hmotnost směsi byla stanovena na 1700 g. Jednotlivé trámečky byly odformovány po 1 dni. V tabulkách č.: 24 a 25 jsou uvedeny složení jednotlivých směsí a vývoj pevností. Na obrázcích č.: 32 a 33 je graficky znázorněn vývoj jednotlivých pevností.

Tabulka č.: 24

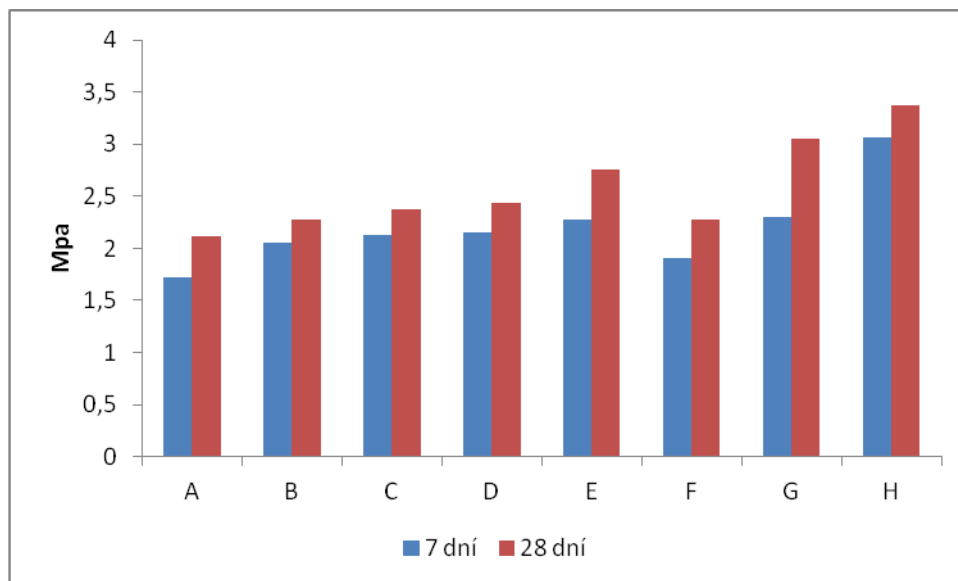
Složení směsí odpadního slévárenského písku a alternativního pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	Fluidní popílek [g]	Voda [ml]
A	1190	510	300
B	1020	680	350
C	850	850	350
D	680	1020	400
E	510	1190	550
F	340	1360	50
G	170	1530	800
H	0	1700	800

Tabulka č.:25

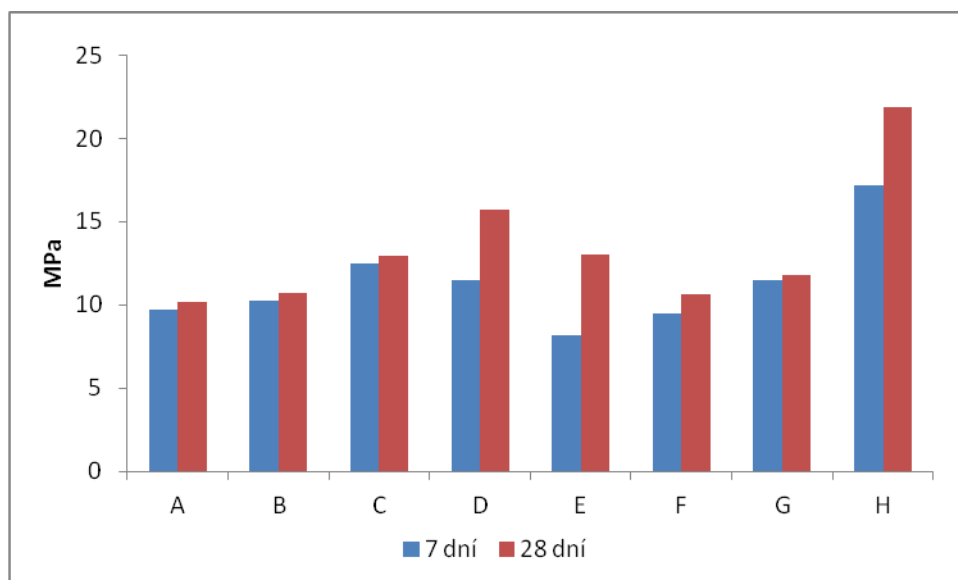
Pevnosti jednotlivých směsí obsahující fluidní popílek a odpadní slévárenský písek

Vzorek	Po 1 dni		Po 7 dnech		Po 28 dnech	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	-	-	2,12	10,14	1,72	9,7
B	-	-	2,27	10,28	2,05	10,7
C	-	-	2,33	12,45	2,37	12,91
D	-	-	2,43	11,45	2,15	15,72
E	-	-	2,28	8,2	2,76	13,04
F	-	-	2,27	10,67	1,9	9,46
G	-	-	3,05	11,78	2,3	11,47
H	-	-	3,37	17,17	3,37	21,86



Obr. č.:32

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu u fluidního popílku



Obr. č.:33

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku u fluidního popílku

Vyhodnocení:

U pevností v tahu za ohybu a v tlaku jednotlivých směsí s rostoucím počtem dnů jednotlivé pevnosti rostou. Pevností v tahu za ohybu i v tlaku jsou s mírnými výkyvy podobné i se snižujícím se obsahem slévárenských písků. Vzorek I bez obsahu slévárenských písků dosahuje nejvyšších pevností. S obsahem slévárenského písku dosahují nejvyšších hodnot vzorky C, D, a E s nejvyšší pevností v tahu 2,76 MPa a pevností v tlaku 15,72 MPa. Pevnosti po 1 dni nebyly brány v potaz, protože všechny trámečky byly ještě měkké a neměřitelné.

3.6.2. Směsi odpadního slévárenského písku, fluidního popílku a speciálně upraveného křemene

Obdobně jako v kapitole 3.3.2. byly vybrány dvě směsi s nejlepšími vlastnostmi. Byly zvoleny směsi s 50 % a 60 % obsahu fluidního popílku. V těchto směsích byla část odpadního slévárenského písku nahrazena speciálně upraveným křemenem (SUK). Koncentrace SUKu byla dána 10%, 15 %, 20 %, 25%, 30% a 35% hmotnostních procent do 100% odpadního slévárenského písku.

3.3.2.1. Vliv přídavku speciálně upraveného křemene na směs odpadního slévárenského písku a fluidního popílku (50%)

Směsi byly homogenizovány na míchače po dobu 15 minut. Při míchání byla přidávána voda pro lepší zpracovatelské vlastnosti. Celková hmotnost směsi byla stanovena na 1700 g. Jednotlivé trámečky byly odformovány po 1 dni. V tabulkách č.: 26 a 27 jsou uvedeny složení jednotlivých směsí a vývoj pevností. Na obrázcích č.: 34 a 35 je graficky znázorněn vývoj jednotlivých pevností.

Tabulka č.:26

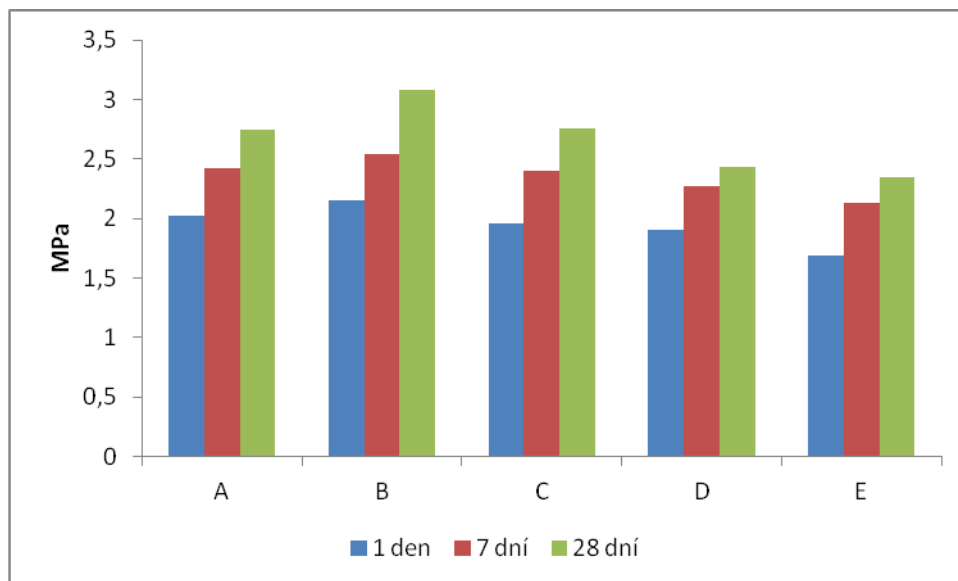
Složení směsí odpadního slévárenského písku a alternativního pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	SUK [g]	Fluidní popílek [g]	Voda [ml]
A	765	85	850	350
B	722,5	127,5	850	350
C	680	170	850	350
D	637,5	212,5	850	350
E	595	255	850	350

Tabulka č.:27

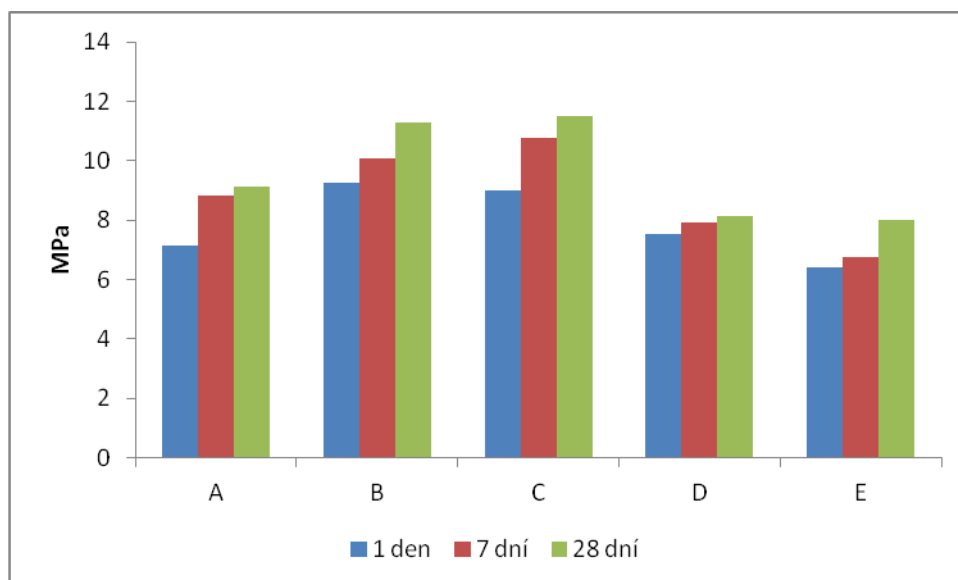
Výsledné pevnosti jednotlivých směsí obsahující fluidní popílek a odpadní slévárenský písek

Vzorek	Po 1 dni		Po 7 dnech		Po 28 dnech	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	2,02	7,15	2,42	8,82	2,75	9,15
B	2,15	9,26	2,54	10,07	3,08	11,29
C	1,96	9,02	2,4	10,79	2,76	11,49
D	1,91	7,54	2,27	7,92	2,43	8,15
E	1,69	6,4	2,13	6,74	2,35	8,03



Obr. č.:34

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu u fluidního popílku přidavkem SUKu



Obr. č.:35

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku u fluidního popílku s přidavkem SUKu

Vyhodnocení:

Přidáním SUKu vykazovaly vzorky pevnosti už po 1 dni. Nejlepších pevností dosáhly vzorky B a C a to 3,08 MPa v tahu za ohybu a 11,49 MPa v tlaku. Dalším přidáváním SUKu už pevnosti vykazují klesající trend. Nejvyšší pevnosti však oproti vzorkům bez speciálně přidaného křemičitanu vykazují stejné či mírně menší pevnosti.

3.3.2.2. Vliv přídavku speciálně upraveného křemene na směs odpadního slévárenského písku a fluidního popílku (60%)

Směsi byly homogenizovány na míchače po dobu 15 minut. Při míchání byla přidávána voda pro lepší zpracovatelské vlastnosti. Celková hmotnost směsi byla stanovena na 1700 g. Jednotlivé trámečky byly odformovány po 1 dni. V tabulkách č.: 28 a 29 jsou uvedeny složení jednotlivých směsí a vývoj pevností. Na obrázcích č.: 36 a 37 je graficky znázorněn vývoj jednotlivých pevností.

Tabulka č.:28

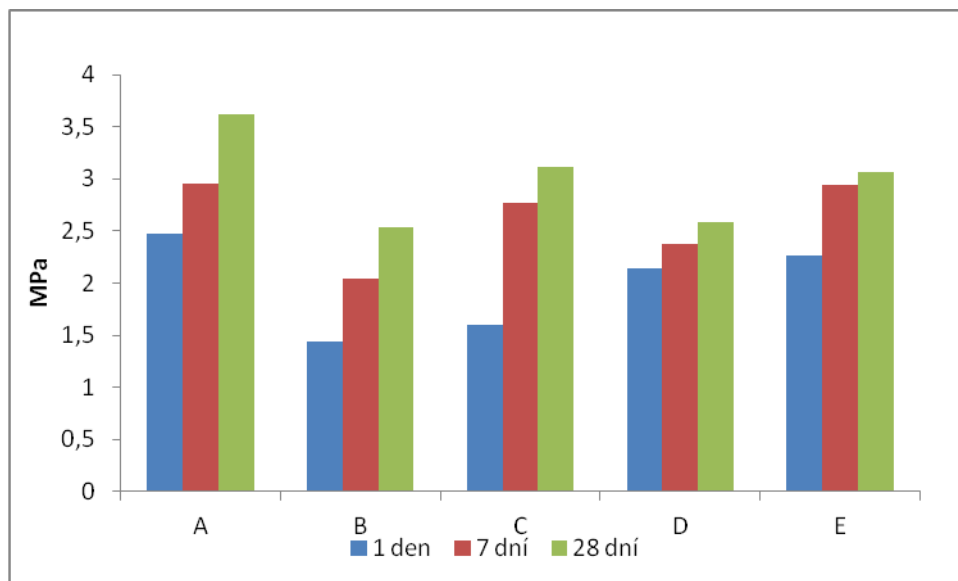
Složení směsí odpadního slévárenského písku a alternativního pojiva

Vzorek	Odpadní slévárenský písek [g]	SUK [g]	Fluidní popílek [g]	Voda [ml]
A	612	68	1020	400
B	578	102	1020	400
C	544	136	1020	400
D	510	170	1020	400
E	470	204	1020	400

Tabulka č.:29

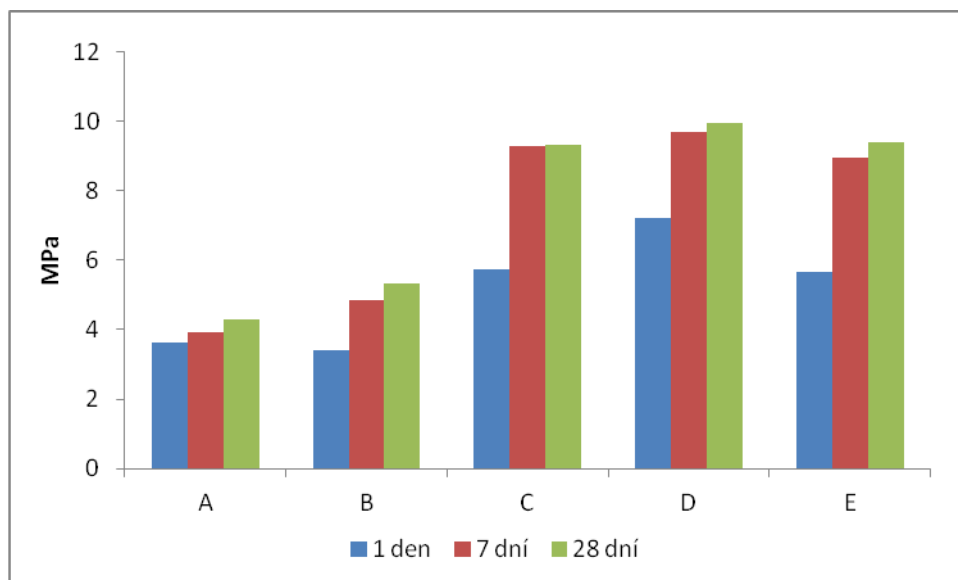
Výsledné pevnosti jednotlivých směsí obsahující fluidní popílek a odpadní slévárenský písek

Vzorek	Po 1 dni		Po 7 dnech		Po 28 dnech	
	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]
A	2,48	3,64	2,95	3,93	3,62	4,28
B	1,44	3,41	2,04	4,86	2,53	5,34
C	1,6	5,74	2,77	9,27	3,11	9,32
D	2,14	7,23	2,37	9,7	2,58	9,97
E	2,27	5,67	2,94	8,97	3,06	9,39



Obr. č.:36

Grafické znázornění vývoje pevností v tahu za ohybu u fluidního popílku s přidavkem SUKu



Obr. č.:37

Grafické znázornění vývoje pevností v tlaku u fluidního popílku s přidavkem SUKu

Vyhodnocení:

Stejně jako předchozí kapitole přidání 10% SUKu se zvýší pevnosti po 1 dni a s delším časovým úsekem vládne vzrůstající tendence pevností. Pro pevnosti v tahu za ohybu se všechny vzorky pohybují v rovině pevností 2,5 -3,6, kdy nejvyšší pevnosti dosahuje vzorek A s 3,62 MPa. Se zvyšujícím se podílem SUKu ve směsi stoupají pevnosti v tlaku, kdy nejvyšší pevnosti dosahuje vzorek D s 9,97 MPa. Nejvyšší pevnosti však oproti vzorkům bez speciálně přidaného křemičitanu vykazují stejné či mírně menší pevnosti.

3.7. Stanovení ekotoxicity na kořincích cibule kuchyňské (*alliumcepa*)

Pro stanovení ekotoxicity byly zvoleny vzorky odpadního slévárenského písku, mletého odpadního slévárenského písku a dále vzorků jednotlivých směsí s nejlepšími vlastnostmi. Jednotlivé vzorky byly pomlety na vibračním mlýnu. Poté bylo připraveno 6 výluhů na základě ČSN EN 12457 - 4. Vzorky byly protřepávány 24 hodin na sklopné třepače s ekvivalentním množstvím deionizované vody v poměru 1 kg vzorku pojiva na 10 l vody. Po třepání byly vzorky filtrovány přes membránový filtr s velikostí pórů 0,45 μm . Z takto upravených výluhů byly připraveny vzorky k testům ekotoxicity. Testy byly provedeny při 100%, 50% a 25% objemových výluhu v ředící vodě.

V tabulce č.: 30 jsou uvedeny jednotlivé inhibice při řízení výluhu a IC 50 po 72 hodinách klíčivosti.

Tabulka č.:30

Výsledky ekotoxikologie u *Alliumcepa*

Název vzorku	Inhibice při řezání výluhu (%)			72hIC50
	100	50	25	
Odpadní slévárenský písek	74,3	37,35	22,09	57,7
Mletý odpadní slévárenský písek	51,81	44,58	34,14	83,2
Směs s fluidním popílkem	60,64	50,2	31,73	56,3
Směs s cementovým pojivem	69,48	58,23	35,74	41,6
Směs geopolymerního pojiva s Met. L05	72,69	39,76	31,73	53,4
Směs geopolymerního pojiva s Met. K05	72,69	61,45	51	23,6

Vyhodnocení:

Testy byly validní. Klíčivost v kontrole u *Alliumcepa* přesáhla 90%. Při testu toxických účinků výluhů jednotlivých vzorků na základě normy ČSN EN 12457 – 4 byly zjištěny toxické vlastnosti vzorků, kdy docházelo k inhibici růstu kořene sledovaného organismu. Vzorky nelze na základě těchto testů hodnotit jako ekotoxické (nebylo ani u jednoho z výluhů dosaženo $\text{IC}_{50} \leq 1\%$ obj. výluhu²⁶). Pro další ověření ekotoxicity daných vzorků by bylo vhodné provést test na následujících organismech: Akvarijní ryby – živorodka duhová, perloočky a sladkovodní zelené řasy.



Obr. č.:38
Sazečky alliumcepa

4. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prostudovat možnosti využití slévárenských písků jako druhotné suroviny pro nejrůznější aplikace zaměřené především na stavební průmysl. Pro komplexnost řešení a širší využití byly zvoleny tři druhy pojivových systémů. Portlandský cement z cementárny Mokrá, geopolymerní pojivo skládající se metakalolinu a vodního skla a alternativní pojivo, kde bylo použito jemně mletého fluidního ložového popílku z elektrárny Tisová.

Pro cementové pojivo byla vytvořena řada s 10 % až 100 % cementu ve směsi pro zjištění optimálního množství slévárenského písku ve směsi s cementem. Následně byly zvoleny 2 nevhodnější koncentrace, u kterých byl nahrazován slévárenský písek speciálně upraveným křemenem. Jednotlivé pevnosti s rostoucím počtem dnů zrání stoupaly. Jako nejvhodnější se jevily vzorky E – CH s pevnostmi, které dosahovaly více než 45 MPa v tlaku a 6 MPa v tahu ohybem. Vzorky A a B byly vzhledem k malému množství pojiva ve směsi takřka neodformovatelné a drolili se pouhým dotykem.

Pro nahrazení části písku speciálně upraveným křemenem byly zvoleny směsi F a G kde byl obsah cementu 60% a 70% hmot. Experimentem bylo prokázáno, že vyšších pevností je dosažení již přídatkem 10% hmot. SUKu. Po 28 dnech zrání bylo u vzorků s 60 % cementu dosaženo téměř 9 MPa v tahu ohybem a více než 50 MPa v tlaku. U směsi se 70 % cementu byly výsledné pevnosti téměř shodné.

Další část experimentů byla provedena s pojivem na bázi geopolymery (směs metakaolinu a vodního skla v poměru 1:1). K pojivu byl přidáván použitý mletý a nemletý slévárenský písek a jejich kombinace v poměru 1:1. Vzorky byly proměřeny až po 28 dnech zrání, z důvodů velmi pomalého nárůstu pevností v počátcích zrání.

Ze získaných výsledků byl pro vzorky, jež obsahovaly metakaolin L05 nejvhodnější přídatek nemletého slévárenského písku, který vykazoval nejlepší pevnosti v tahu ohybem i v tlaku. Nejvyšších pevností bylo dosaženo u směsi F s obsahem 65 % hmot. slévárenského písku a to více než 17 MPa v tlaku. Vzorky obsahující mletý písek i jeho kombinace s pískem nemletým dosahovaly pevností nižších. Vzorky s obsahem metakaolinu K05 měly hodnoty dosažených pevností mírně vyšší než vzorky s metakaolinem L05. Jejich hodnoty dosahovaly více než 4 MPa v tahu ohybem a 21 MPa v tlaku.

Dále bylo využito alternativní pojivo – jemně mletý ložový fluidní popílek. Opět byla vytvořena řada s 30 % až 100 % fluidního popílku ve směsi. Z této řady byly vybrány 2 testovací směsi u kterých byla nahrazena část písku speciálně upraveným křemenem. Vzorky bez přídatku SUKu vykazovaly pevnosti až po 7 dnech po odformování. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo u směsí C, D, a E s nejvyšší pevností v tahu až 3 Mpa a pevností v tlaku až 16 MPa.

Pro nahrazení části písku speciálně upraveným křemenem byly zvoleny směsi C a D s obsahem fluidního popílku 50 % a 60 % ve směsi. Pevnosti byly měřitelné už po 1 dni po odformování, avšak výsledné pevnosti po 28 dnech zrání byly nižší než bez přídatku SUKu.

Pro zjištění dopadu na životní prostředí byl proveden test ekotoxicity odpadního slévárenského písku a jednotlivých směsích na kořincích cibule kuchyňské (*alliumcepa*). Jednotlivé výluhy nelze na základě těchto testů hodnotit jako ekotoxické, protože nebylo ani u jednoho z výluhů dosaženo $IC50 \leq 1\%$ obj. výluhu.

Z provedených experimentů vychází nejlépe cementové pojivo, které bylo dobře formovatelné a mělo nejvyšší pevnosti ze všech zkoušených pojiv. Nahrazením 10% písku speciálně upraveným křemenem lze tyto pevnosti zvýšit až o 31% u tahu za ohybu a o 11 % u tlaku. U geopolymerního pojiva byly naměřené pevnosti získány až po 28 dnech zrání. Tyto pevnosti byly nižší než u cementového pojiva, avšak bylo by možné je zvýšit následným výpalem vzorků. Poslední vzorky s fluidním popílkem měly pevnosti sice nejnižší, ale vzhledem k použití pouze druhotných surovin se z ekonomického hlediska jedná o velice zajímavý směr dalšího vývoje. Celkově lze konstatovat, že slévárenské písky lze využít pro mnoho aplikací převážně ve stavebnictví.

5. POUŽITÁ LITERATURA

¹ *Geofond.cz* [online]. 2005 [cit. 2010-04-28]. PÍSKY SLÉVÁRENSKÉ. Dostupné z WWW: <http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/sle_pisky.html>.

² BEDNÁŘOVÁ, Vlasta. *RECYKLACE SLÉVÁRENSKÝCH ODPADŮ : regenerace formovacích směsí*. Ostrava : Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2004. 58 s.

³ SLAVÍK, Roman, BEDNÁŘÍK, Vratislav, VONDRUŠKA, Milan. [Http://odpady.ihned.cz/c4-10066110-18251200-E00000_d](http://odpady.ihned.cz/c4-10066110-18251200-E00000_d) [online]. 2004 , 19.4.2006 [cit. 2006-04-18]. Dostupný z WWW: <http://odpady.ihned.cz/c4-10066110-18251200-E00000_d>.

⁴ DAVIDOVITS, Michele. *Geopolymer : Chemistry and applications*. Davidovits. 2th edition. Institute geopolymere : [s.n.], c2008. 576 s. ISBN 2-9514820-1-9.

⁵ ŠKVÁRA, František. Alkalicky aktivované materiály – geopolymery. Informátor : Česká společnost pro výzkum a využití jílu. 2007, 37, s. 1 - 4. ISSN 1802-2499.

⁶ BURIAN, Alois, et al. Geopolymerní pojivový systém. *Slévárenství* . 2006, 12, s. 468-469. Dostupný také z WWW: <<http://www.sandteam.cz/publikace.html>>.

⁷ OPRAVIL, Tomáš, et al Geopolymery na bázi metakaolinu aktivované sodnými a draselnými sloučeninami. In *METAKAOLIN 2008*. 1. vydání. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2008. s. 80 - 87. ISBN 978-80-214-3582-7.

⁸ ŠOUKAL, František, et al Geopolymers – Amorphous ceramics via solution. In *Amorphous materials*. OPS Nymburk, 2009. s. 556 - 584.

⁹ ŠKVÁRA, František. Technologie anorganických pojiv I : Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty. 1995. vyd. Praha : VŠCHT, c1995. 150 s. ISBN 80-7080-224-3.

¹⁰ ANTOŠ, Petr; KOUTNÍK, Petr Alkalické aktivátory metakaolinu. In *METAKAOLIN 2008*. 1. vydání. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2008. s. 5 - 10. ISBN 978-80-214-3582-7.

¹¹ BREITENBÜCHER, Rolf. Alkalicko-křemičitá reakce – důsledky pro cementobetonové kryty. *Strasse + Autobahn*. 2006, 4, s. 205 – 209.

¹² PRUETT, Robert J. a Sam R. PICKERING JR. *Industrial minerals and Rocks: Kaolin*. 7. vyd. Colorado: Society for mining, metallurgy and explorations, 2006, s. 383-399. ISBN 978-0-87335-233-8.

¹³ ČSN EN 14735. *Charakterizace odpadů - Příprava vzorků odpadu pro testy ekotoxicity*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2007.

¹⁴ BLÁHA, J., et al. Příručka pro práci v laboratořích technologie silikátů. Praha : VŠCHT Praha, 1987. 177 s

¹⁵ KLOUDA P.: Moderní analytické metody, druhé upravené doplněné vydání, Ostrava 2003, ISBN 80-86369-07-2, p. 84–89

¹⁶ Česká Republika. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČESKÉ REPUBLIKY Odbor odpadů: Metodický pokyn odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů. In: *I. Praha, 2007. Dostupné z: http://www.inisoft.cz/public/upload/attachments/k-strankam/legislativni-prirucka/metodicke-pokyny/mp_ekotoxicita.pdf*

¹⁷ SVOBODA, Luděk. *Stavební Hmoty*. 1. vydání. Bratislava: Jagamedia, 2004. ISBN 80-8076-007-1

¹⁸ SLIVKA, Vladimír. *Těžba a úprava silikátových surovin*. 1. vydání. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-0-X

¹⁹ HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. vydání. Praha: SNTL, 1988. ISBN 04-816-88

²⁰ BETON SYSTEM. *Technický list: Zkušební pracoviště DESTTEST 4310 COMPACT A*

²¹ DOCHYTKA, Rostislav a Vít ČERNÝ. Popílky jako kvalitní surovina pro stavební hmoty. *Odpadové fórum* [online]. 2011, roč. 12, 10/2011, s. 14-15 [cit. 2013-04-07]. ISSN 1212-7779. Dostupné z: <http://odpadoveforum.cz/2011/102011.pdf>

²² LEDEROVÁ, Jaroslava. Popílky a jejich využívání při výrobě stavebních hmot a ve stavební výrobě. *Odpadové fórum* [online]. 2011, roč. 12, 10/2011, s. 16-17 [cit. 2013-04-07]. ISSN 1212-7779. Dostupné z: <http://odpadoveforum.cz/2011/102011.pdf>

²³ MEDVECOVÁ, Jaroslava a Petr MUŽÍK. NOVÁ SUROVINA-FLUIDNÍ POPÍLEK Z TEPELNÉ ELEKTRÁRNY HODONÍN. In: *Fyzikální a chemické vlastnosti stavebních hmot* [online]. 2004 [cit. 2013-04-07]. Dostupné z: http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_Fyzikalni%20a%20stavebne%20materialove%20inzenyrstvi/4_01_Fyzikalni%20a%20chemicke%20vlastnosti%20stavebnich%20hmot/Medvecova_Jaroslava2.pdf

²⁴ MEHTA, Kumar. Cement and concrete mixtures for sustainability - state of the art. In: HOFF, Georg a Terrence HOLLAND. *Terrence C. Holland symposium on advances in concrete technology*. 2007. vyd. Clinton, Mississippi: Hoff Consulting LLC, 2007, s. 127-152. ISBN 978-0-9731507-4-2.

²⁵ WESCHE, K. *Fly ash in concrete*. 1. vyd. Great Britain: RILEM, 1991. ISBN 0-419-15790-5.

²⁶ FILIP, Kopecký. MOŽNOSTI UPLATNĚNÍ SLÉVÁRENSKÝCH PÍSKŮ V GEOPOLYMERNÍCH SYSTÉMECH. Brno, 2011. Bakalářská práce práce. VUT

²⁷IVO, Indra. *KOMPOZITNÍ MATERIÁLY NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÉ VYSOKOPECNÍ STRUSKY S PŘÍDAVKEM ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ*. Brno, 2010. Diplomová práce. VUT.

²⁸BEDNÁRIK, Vít. *Optimalizace technologie výroby popílkového pórobetonu*. Brno, 2012. Dostupné z: <http://www.fsv.cvut.cz/svoc/2012/vysledky/m3.pdf>. Studentská vědecká a odborná činnost. VUT.

²⁹Anorganická pojiva: Cementy. JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. *Anorganická pojiva*[online]. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Ostrava, 2008 [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#histcem

³⁰AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Červen 2005. Praha 4 ČKAIT: [s.n.], 2005. 320 s. ISBN 80-86769-39-9