

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

POROVNÁNÍ MIKROSTRUKTURY STANDARDNÍHO A MODIFIKOVANÉHO POPÍLKOVÉHO PÓROBETONU

COMPARISON OF MICROSTRUCTURE OF STANDARD AND MODIFIED FLY ASH
AUTOCLAVED AEARATED CONCRETE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE JÁN FLEISCHHACKER
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE prof. Ing. ROSTISLAV DROCHYTKA, CSc., MBA
SUPERVISOR

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Ján Fleischhacker
Název	Porovnání mikrostruktury standardního a modifikovaného popílkového pórobetonu
Vedoucí bakalářské práce	prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2013
Datum odevzdání bakalářské práce	30. 5. 2014
V Brně dne 30. 11. 2013	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Fečko, P. et al.: Popílky. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003

Drochytka, R. et al.: Pórobeton. Brno: VUTIUM, 1999

Brandštetr, J.: Tuhé zbytky fluidního spalování uhlí jako efektivní pojivo. ChemPoint 2011

Brandštetr J., Šauman. Z.: Teorie struktury stavebních látek. Brno: VUT, 1979

Lach, V., Daňková, M.: Mikrostruktura stavebních látek, VUT v Brně, 1991

Výzkumné zprávy a protokoly ústavu THD, příspěvky ze sborníků konferencí, odborné články, časopisy, normy.

Zásady pro vypracování

Popílkový pórobeton je jednou z mála možností, jak využít popílek ve stavebním materiálu v maximálním podílu. Množství v tuzemsku produkovaných popílků je stále velmi vysoké a vyžaduje hledání optimálního způsobu využití. Autoklávovaný pórobeton tímto způsobem je. Je však nutné nalézt vhodnou metodu, jak predikovat vlastnosti finálního produktu bez nutnosti provádění rozsáhlých provozních odlevů.

Cílem práce je tak zhodnotit vliv vlastností vstupních surovin na parametry a především mikrostrukturu popílkových pórobetonů a vytvořit metodu predikce vlastností pórobetonu modifikovaného.

1. Proveďte rešerši současných poznatků v oblasti tvorby tobermoritických fází, a to zejména u pórobetonů. Zaměřte se na hodnocení vlivu parametrů hlavních složek, jako například chemického složení, velikosti částic a další.
2. Proveďte rešerši současných poznatků v oblasti technologie výroby, zvláště z pohledu vlivu podmínek autoklávování na tvorbu tobermoritické fáze.
3. Zhodnoťte relevantní vlastnosti v reálných podmínkách využívaných surovin a na základě poznatků z rešerše vytvořte předpoklad vývoje pórobetonové hmoty.
4. Zhodnoťte získané parametry popílkového pórobetonu na bázi testovaných vstupních surovin a ověřte platnost hypotéz.
5. Modifikujte metodu predikce a navrhnete finální podobu.

Předepsané přílohy

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Množství produkovaných popílků z vysokoteplotního a fluidního spalování je v dnešní době stále velmi vysoké, proto je důležité hledat vhodný způsob pro jejich využití. Jednou z těchto možností je produkce pórobetonu na bázi popílků. Důležitým faktorem jeho výroby jsou vlastnosti vstupních surovin, zejména pak chemické a mineralogické složení. Jejich studiem je možné předpovídat chování surovin při hydrataci, vznik tobermoritických fází, a mineralogické složení výsledného produktu. Práce je zaměřena na studium vlastností vstupních surovin a jejich vliv na vznikající mikrostrukturu pórobetonu. Důraz je kladen na vliv popílků z fluidního spalování na kvalitu pórobetonu. Výstupem práce je vypracování návrhu metodiky pro pokračování výzkumu, v oblasti působení bakalářské práce.

Klíčové slova

Autoklávovaný pórobeton, tobermorit, katoit, hydrotermální reakce, popílek z vysokoteplotního spalování uhlí, popílek z fluidního spalování uhlí, sádrovec, kalciumhydrosilikáty, mikrostruktura

Abstract

Nowadays, the amount of produced fly ash and fluidized ash is huge, so it is important to find ways of its proper use. Significant influence in field of fly ash consumption is production of autoclaved aerated concrete. Most important factor in production is properties of raw materials such as mineralogical and chemical composition. The study of raw materials is important to understand the mechanism of hydration, tobermorite formation and mineralogy of final product. In present study, we investigate influence of raw materials to mineralogy of autoclaved aerated concrete, significantly to influence of fluidized ash on quality of autoclaved aerated concrete. Closure of study is design of the methodology, specialized in field of bachelor's thesis study.

Key words

Autoclaved aerated concrete, tobermorite, katotite, hydrothermal reactions, fly ash, fluidized bed combustion ash, gypsum, calcium silicate hydrates, microstructure

Bibliografická citace VŠKP

Ján Fleischhacker *Porovnání mikrostruktury standardního a modifikovaného popílkového pórobetonu*. Brno, 2014. 60 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 27. 5. 2014

.....
podpis autora
Ján Fleischhacker

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce panu prof. Ing. Rostislavovi Drochytzkovi, CSc., MBA za pomoc se zprostředkováním bakalářské práce v spolupráci s podnikem PORFIX a.s., jeho čas a rady. Velkou pomocí při řešení teoretické i praktické části byl Ing. Vít Černý, Ph.D. a Ing. Ester Venhodová, děkuji jim za čas, trpělivost a cenné rady.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Ladislavovi Neméthymu, za poskytnuté materiály firmy PORFIX a.s. a poznatky o procesech výroby pórobetonu ve firmě.

Nakonec moje poděkování patří především rodičům za jejich finanční pomoc při studiu, a morální podporu, bez které bych to nezvládl.

OBSAH

ÚVOD.....	10
METODIKA PRÁCE.....	11
CÍL PRÁCE.....	14
E1 Technologie výroby pórobetonu	15
1.1 Pórobeton obecně	15
1.2 Historie	15
1.3 Technologie výroby popílkového pórobetonu	15
1.4 Suroviny pro výrobu pórobetonu	17
1.5 Shrnutí etapy	20
E2 Proces vytváření struktury pórobetonu	22
2.1 Tuhnutí směsi a vznik tixotropní struktury	22
2.1.1 Reakce hliníkového prášku s hydroxidem vápenatým.....	22
2.2 Hydrotermální reakce	24
2.3 Charakteristika hlavních mineralogických fází.....	27
2.3.1 Skupina tobermoritu	27
2.3.2 Xonotlit	32
2.4 Shrnutí etapy	33
E3 Technologické parametry při výrobě	34
3.1 Vliv surovin a jejich vlastností.....	34
3.1.1 Vápno	34
3.1.2 Popílek	34
3.1.3 Sádrovec.....	36
3.1.4 Hliníkový prášek.....	37
3.1.5 Přerostový kal	37
3.2 Vlastnosti pórobetonové směsi při odlevu, tuhnutí a autoklávování	37
3.3 Shrnutí etapy	38
E4 Ověření v reálných podmínkách	40
4.1 Vliv příměsí na tvorbu tobermoritu.....	40
4.2 Vliv fluidních popílků na vlastnosti pórobetonu.....	42
4.2.1 Rozbor vstupních surovin	42
4.2.2 Pozorování vlivu chemického složení fluidních popílků produkovaných v ČR na vlastnosti pórobetonu	44

4.2.3 Sledování vlivu množství popílku z fluidního spalování při výrobě pórobetonu	46
4.3 Shrnutí praktické části	52
E5 Návrh metodiky stanovení vlivu vstupních surovin na tvorbu tobermoritu	54
ZÁVĚR	57
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58
SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ	60
SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK	61

ÚVOD

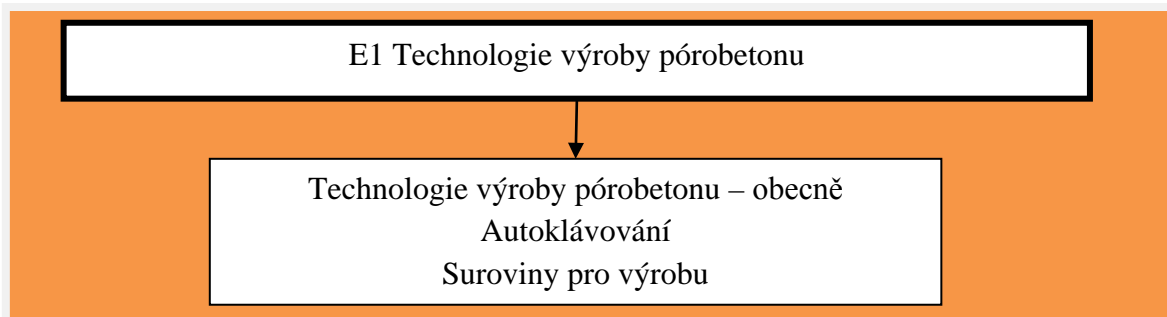
Technologickou vyspělostí lidstva byl umožněn výzkum, výroba a použití lehkých stavebních látek, které se vyznačují nižším součinitelem tepelné vodivosti, nízkou hmotností, na výrobu jsou použity odpady z průmyslné a lidské činnosti. Použití materiálů sahá až do středověku, kdy se používaly přírodní lehké horniny jako tufy, tufity, sopečná skla atd.

Poslední dobou vzrůstá požadavek na tepelnou izolaci materiálů stavebních konstrukcí, proto se vývoj zaměřuje na autoklávovaný pórobeton. Je to skvělý tepelný izolant, má výborný poměr mezi objemovou hmotností a jeho pevnostmi, dobrou objemovou stálost. Pozitivní vlastností je lehká opracovatelnost, na jeho řezání postačí obyčejná pila, tato vlastnost je pozitivem při práci s materiálem při výstavbě stavebních konstrukcí. Autoklávované pórobetony jsou vhodné i pro novodobé obytné konstrukce, se zřetelem na tepelnou izolaci konstrukcí. Využívají se v občanské, průmyslné výstavbě zejména pro střešní dílce, izolační obvodové panely. Trendem dnešní doby je výroba dílců komplexních stavebních systémů, které dovolují výstavbu různorodých konstrukcí.

Pro výrobu pórobetonu jsou nejdůležitější křemičité a maltovinové suroviny, hliníkový prášek a pasty, pro reakci s vápenným hydrátem za vzniku vodíku, který nakypřuje směs a po zatuhnutí je vytvořena pórovitá struktura, a další materiály. Hlavním dějem při výrobě je hydrotermální reakce maltovin a křemičitých látek za vysoké teploty (v rozmezí 174 - 193 °C), nasycené vodní páry a tlaku (0,8 až 1,3 MPa). Tento proces vede ke krystalizaci kalciumhydrosilikátů na tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Množství a tvar krystalů tobermoritu má významný vliv na mechanické vlastnosti pórobetonu. Porozumění dějům při tvorbě krystalické struktury tobermoritu během autoklávování je důležité pro produkci kvalitních autoklávovaných pórobetonů a vývoji v oblasti jejich výroby. [6]

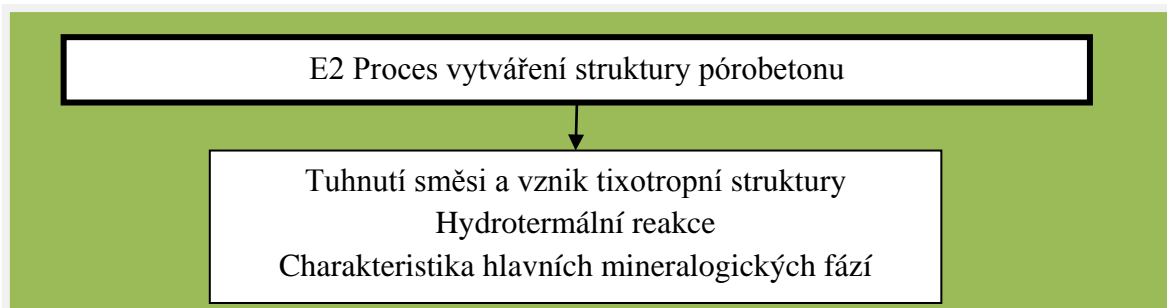
METODIKA PRÁCE

ETAPA 1 Technologie výroby pórobetonu



První etapa práce bude uvedením do problematiky pórobetonu a jeho výroby. Náplní etapy bude rešerše literatury a článků na téma výroby pórobetonu, mísení surovin, požadované vlastnosti vstupních surovin z pohledu norem a efektivity využití při výrobě. Důležitými procesy při výrobě je odlev směsi, její tunutí a vytvrzování hmoty v autoklávu.

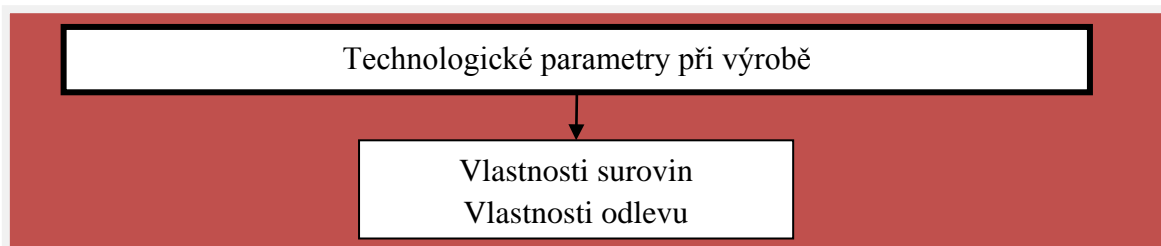
ETAPA 2 Proces vytváření struktury pórobetonu



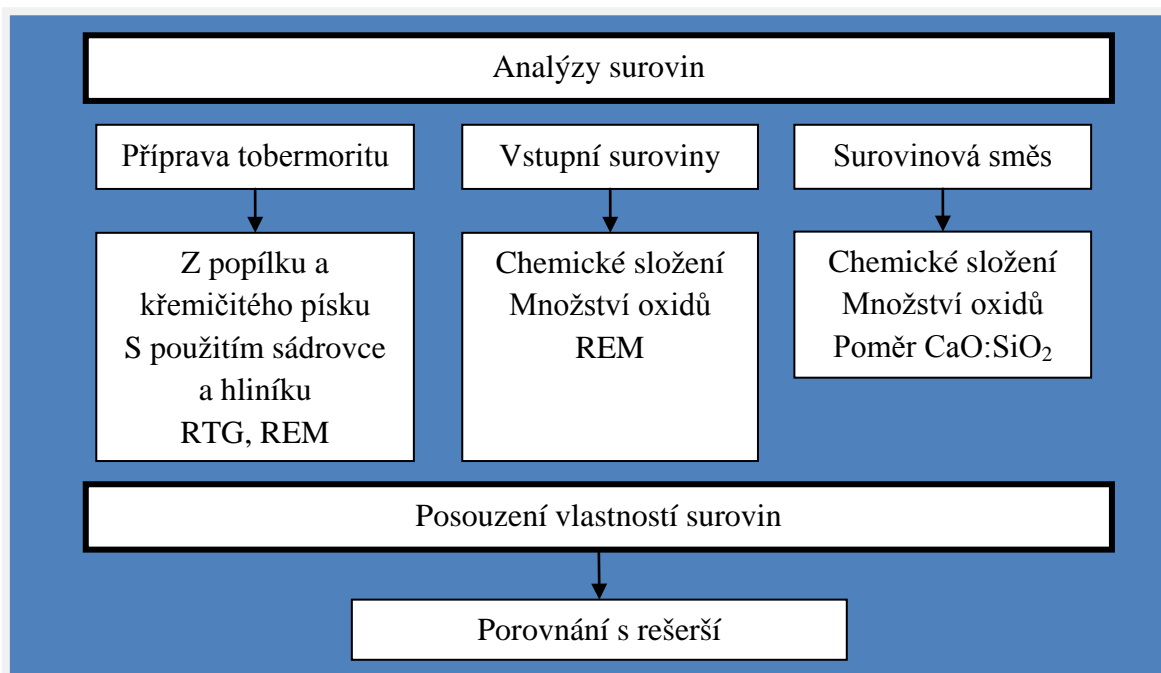
Druhá etapa práce bude věnována dějům při vytváření struktury pórobetonu. Z pohledu fyzikálních principů a chemických reakcí bude přiblížen proces tunutí směsi, doprovázený vznikem tixotropní struktury. Velká část je věnována hydrotermální reakci, při které vzniká nejdůležitější minerál při výrobě pórobetonu, a to tobermorit. Závěrem etapy je charakteristika mineralogických fází a jejich vznik při výrobě pórobetonu.

ETAPA 3 Technologické parametry při výrobě

Třetí etapou práce bude přiblížení požadovaných vlastností surovin při výrobě, predikce vlivu nežádoucích vlastností na kvalitu pórobetonu. Vyhodnocení informací z výroby pórobetonu poskytnuté výrobnou pórobetonu. Zejména vlastnosti odlevu, zvláště pak teploty odlevu, konzistence, teploty vody, času tuhnutí a objemu nakypřené hmoty.



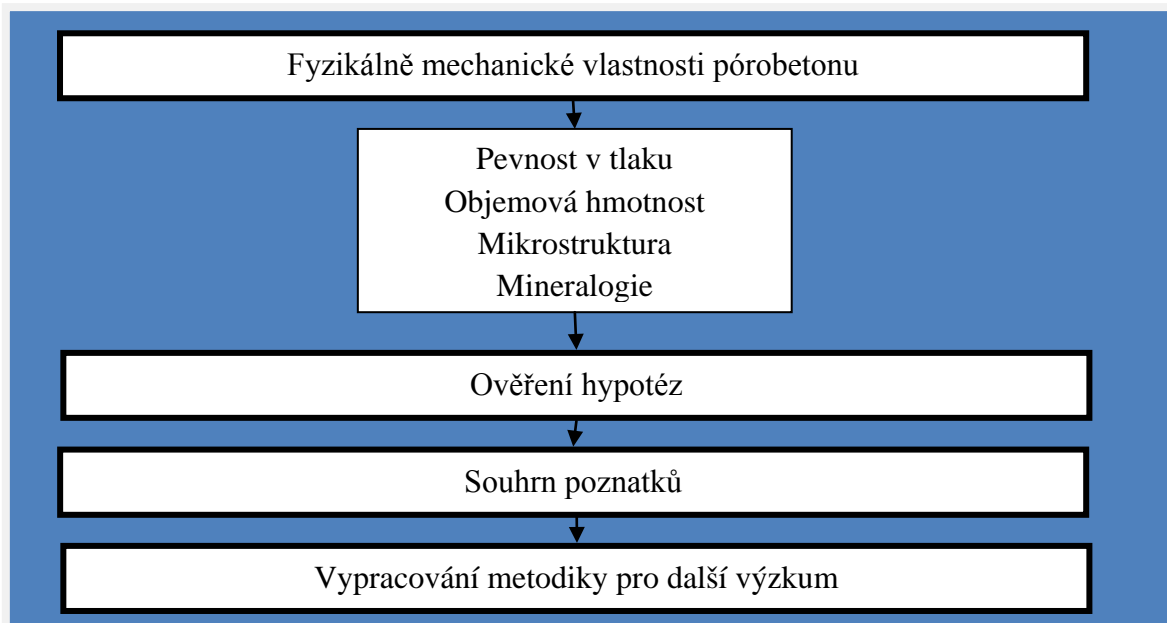
ETAPA 4 Ověření v reálných podmínkách



Cílem čtvrté etapy bude ověření hypotéz z rešerší literatury, týkajících se vlivu surovin na vznik CSH produktů a tobermoritických fází a to přípravou tobermoritu. Dále bude proveden rozbor surovin, poskytnutých firmou na výrobu pórobetonu. Na jednotlivých vstupních surovinách bude proveden rozbor chemického složení, množství oxidů, RTG analýza popílků a vápna, DTA analýzy, ztráta žiháním.

Dále bude proveden rozbor surovinové směsi odebrané z mlýna. Hlavním cílem je stanovení množství oxidů a výpočet CaO/SiO₂ poměru a chemického složení.

Výstupem části 4. etapy bude posouzení vlastností surovin, jejich porovnání s normami a rešerší studované literatury.



Druhou částí 4. etapy bude rozbor výsledného produktu, a vliv fluidního popílku na fyzikálně mechanické vlastnosti. Na zkušebních tělesech o hraně 100 mm bude stanovena pevnost v tlaku (dle ČSN EN 679) a objemová hmotnost (dle ČSN EN 678). Rozbor mineralogie pórobetonu bude proveden pomocí DTA a RTG analýz. Další částí je mikroskopie pórobetonové hmoty pomocí elektronového mikroskopu. Bude zaměřena na hlavní minerály, které tvoří pórobetonovou strukturu, a to tobermorit, oxid křemičitý, sádrovec, portlandit atd.

ETAPA 5 Návrh metodiky stanovení vlivu vstupních surovin na tvorbu tobermoritu

Závěrečnou, pátou etapou bude předložení návrhu na výzkum vlivu surovin na tvorbu tobermoritu. Zřetel bude kladen na laboratorní práci s čistými vstupními surovinami, zkoumání jejich reaktivity a také vliv doby autoklávování.

Za důležité je také považováno určení vhodných analýz na výzkum a návod na jejich vypracování.

CÍL PRÁCE

Cílem práce je zhodnotit vliv vstupních surovin na parametry a především mikrostrukturu pórobetonu. Na základě získaných vědomostí a rozborů, vytvořit metodu predikce vývoje pórobetonové hmoty v reálných podmínkách.

Základ teoretické části práce je založen na mnohaletých zkušenostech technologie výroby autoklávovaných pórobetonů u nás i ve světě. Nezbytnou součástí každé výroby pórobetonu je kvalita a druh použitých surovin, jejich mísení a režim autoklávování. Velký důraz je kladen na fyzikální a chemické děje při tuhnutí, především pak hydrotermální reakci doprovázenou tvorbou mineralogických fází. Teoretický podklad pro řešení bakalářské práce bude proveden rešerší odborné literatury a článků z vědeckých časopisů a sborníků.

Část bakalářské práce z oblasti technologických parametrů, bude zaměřena na bližší charakteristiku vlivu vlastností surovin na vývin pórobetonové směsi a parametry odlevu v průběhu výroby pórobetonu. Řešení části bude založeno na rešerších literatury, vyhodnocení výzkumných zpráv a informací, získaných z podniku na výrobu pórobetonu.

Hlavním cílem je sestavení metodiky pro praktickou část práce, a výběr analytických metod pro stanovení požadovaných vlastností materiálu, které mají vliv na strukturu a kvalitu pórobetonu. Důraz je kladen na chemické a mineralogické složení vstupních surovin, zejména pak použitého vápna a popílků. Při správném poměru těchto surovin a vhodných hydrotermálních podmínkách vzniká požadovaný minerál tobermorit. Proto je potřebný rozbor oxidů vápníku a křemíku v surovinové směsi a stanovení molárního poměru těchto oxidů.

Po vyhodnocení surovin, je brán na zřetel konečný produkt výroby, a to ze dvou hledisek, mineralogické složení a mechanické vlastnosti pórobetonu.

V závěru práce bude shrnutí poznatků a návrh metodiky pro pokračování výzkumu práce.

E1 Technologie výroby pórobetonu

1.1 Pórobeton obecně

Pórobeton patří do skupiny lehkých stavebních látek (definované objemovou hmotností $< 2000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Jedná se o beton přímo lehčený, to znamená, že vylehčení bylo dosaženo při výrobě vnesením pórů do hmoty betonu. Póry vznikají nadlehčením hmoty plynem, který vzniká chemickou reakcí plynotvorných látek. Podle složení dělíme pórobetony na plynobeton a plynosilikát. Při výrobě plynosilikátu je dominující pojivovou složkou vápno, dle křemičité složky lze dělit plynosilikát na pískový a popílkový. V České republice a na Slovensku vyrábí popílkový pórobeton firma PORFIX a Pórobeton Ostrava, pískový pórobeton firma XELLA.

1.2 Historie

Pórobeton byl objeven švédským vědcem Dr. J. A. Ericsonem v roce 1924. První pěnobetony byly na bázi cementu, které byly v 40. letech 20. století nahrazovány známými autoklávovanými pórobetony. Úspěch pórobetonu jako staviva byl v Dánsku, Švédsku a zemích bývalého SSSR. Počátek výroby v Československé republice se datuje do roku 1958, kdy byla použita polská technologie UNIPOL na bázi popílku v Plaveckém čtvrtku, o rok později taky v Zemianských Kostolanech. V r. 1963 byl vybudován závod v obci Šaštín Stráže se švédskou technologií SIPOREX na bázi křemičitého písku. V 70. letech to byla holandská technologie CALSILOX (písková i popílková báze), další YTONG (písková báze) a HEBEL. Dnešnímu trhu dominuje firma XELLA (závody ve městech Hrušovany u Brna, Chlumčany, Horní Počaply), která se soustřeďuje na výrobu pískových a vyztužených pórobetonů a popílkové pórobetony vyrábí firma PORFIX (závody ve městech Trutnov CZ, Zemianske Kostolany SK) a Pórobeton Ostrava. [1]

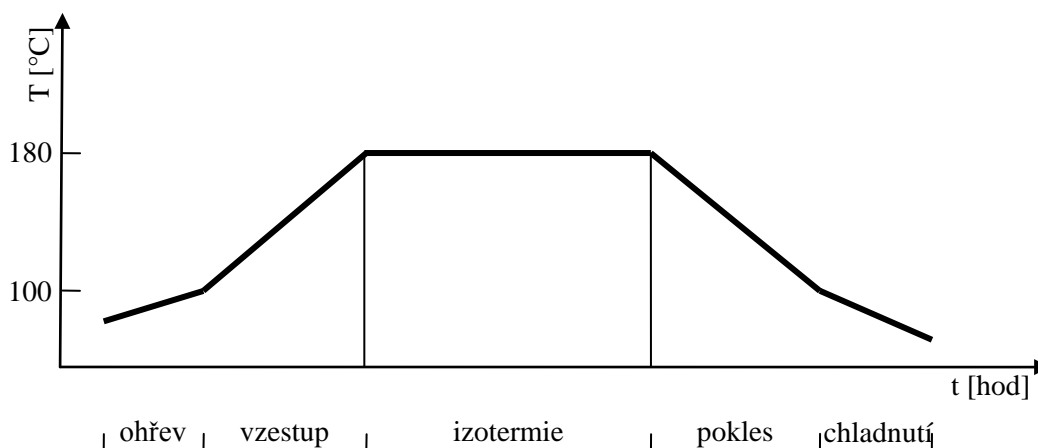
1.3 Technologie výroby popílkového pórobetonu

Obecný postup výroby popílkového pórobetonu pozůstává z přípravy surovin, mísení, odlevu, zrání, krájení, autoklávování a expedice.

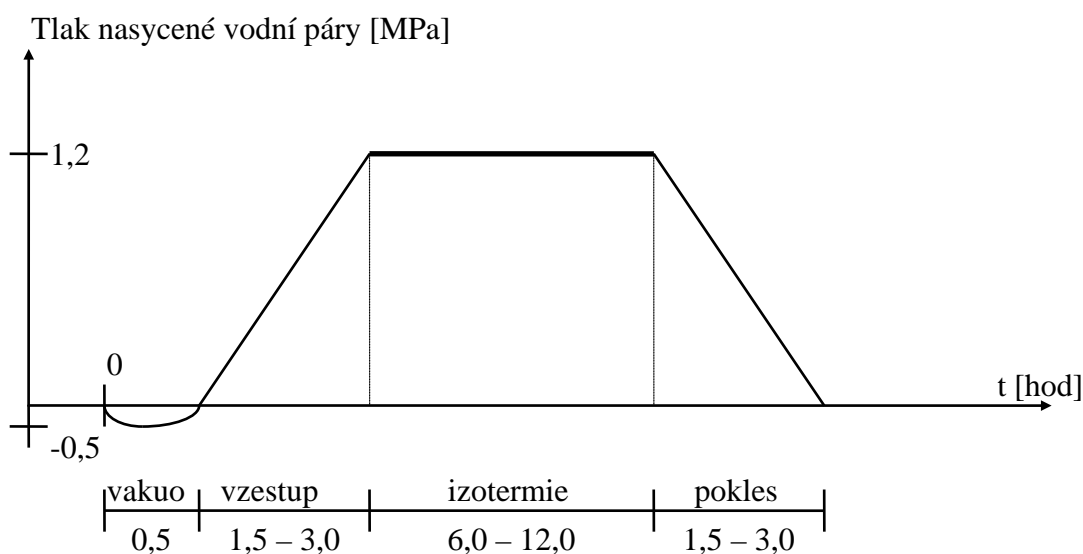
Prvním krokem při výrobě je navážení a mletí surovin za sucha (popílku, vápna a cementu) v kulových mlýnech, kde proběhne také homogenizace směsi. Následně se směs rozmísí v míchačkách spolu s přehřátou vodou na $30 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$, přidá se rozplavený energosádovec, přerostový kal, pomocné suroviny a nakonec hliníkový prášek (plynotvorná látka). Přidáním plynotvorné látky do směsi odstartujeme reakci mezi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a Al, kdy uvolněný plyn nakypřuje hmotu, ta se odlévá do forem do 2/3 až 4/5 výšky (dle vyráběné třídy). Formy jsou přesunuty do zracího pásma, kde se směs nakypřuje a tuhne. Tento děj musí být dokonale sladěn. Po zatuhnutí se směs krájí na dílce a ukládá na rošty nebo do forem (záleží od technologie). Zbytky po krájení tzv. přerosty se

rozplavují ve vodě a používají při mísení další směsi. Nastohované dílce se uloží do autoklávu, kde probíhá nejdůležitější děj výroby pórobetonu.

Pro technologii autoklávování je nejdůležitější volba režimu sestávající ze vzestupu, výdrže a poklesu tlaku. Proces autoklávování trvá v praxi 12 – 14 hod. Autoklávovací režim lze dělit do pěti hlavních stádií:



Obr. 1 Grafické znázornění změn teploty v jednotlivých fázích autoklávování



Obr. 2 Grafické znázornění změn tlaku v jednotlivých fázích autoklávování

Stadium 1 Dochází k vakuování a vyhřívání výrobku nenasycenou parou do 100 °C, tímto se vyloučí škodlivá napětí vyplývající z rozdílů teplot mezi povrchem a jádrem prvku, které mohou způsobovat vznik termických trhlin.

Stadium 2 Pozůstává z vyhřívání výrobku nasycenou vodní parou o teplotě nad 100 °C po dobu 2,5 – 3 hod. Z ekonomického hlediska se připouští pára z vedlejšího autoklávu do tlaku přibližně 0,3 MPa, poté se připouští čerstvá vodní pára do tlaku přibližně 1,2 MPa.

Stadium 3 Třetí stadium je klíčový proces, kdy se udržuje teplota prostředí nasycené vodní páry, jedná se o izotermický ohřev. Podmínky v autoklávu se udržují připouštěním menšího množství čerstvé páry. V tomto stádiu nejdříve probíhá vyrovnání teplot povrchu a jádra výrobku, dále dochází v pórobetonu k vlastní reakci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a SiO_2 . Doba izotermie závisí od receptury a konzistence směsi, provozním tlaku a teplotě, požadovaných pevností výsledného produktu. Trvání izotermie je v rozmezí 6 – 10 h, tato doba je maximálně účinná. Nadměrné prodloužení izotermie může způsobit snížení pevnosti z důvodu tvorby xonotlitu. Během izotermie může docházet k poruchám hmoty z důvodu dohasínání přepáleného CaO a MgO za nárůstu objemu. Další možnou poruchou pórobetonové hmoty je navýšení hmoty v rozích formy. Způsobené dodatečným hašením vápna, které nezreagovalo z důvodů nižší teploty hmoty v těchto místech.

Stadium 4 Postupné snižování provozního tlaku na hodnotu až 0,12 MPa. Pokles musí být pozvolný, náhlým poklesem může dojít k obrovským tlakům uvnitř pórobetonových výrobků a následně k porušení. Ochlazování by nemělo překročit $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Rychlejší ochlazování způsobuje vnitřní pnutí a snižuje pevnosti, a dochází ke vzniku termických trhlin.

Stadium 5 Konečné páte stadium je vypouštění zbytku tlaku v autoklávu a chladnutí výrobků. Předčasné vyvezení výrobků z autoklávu může způsobit vznik trhlinek, způsobené termickým pnutím, a také rozdílnému průběhu smršťování vlivem rozdílného odpařování vody. [1]

1.4 Suroviny pro výrobu pórobetonu

Pálené vápno je hlavní surovina na výrobu všech druhů pórobetonů. Používá se čerstvé, měkce pálené, vzdušné a bílé vápno. Hlavní důvody pro použití vápna je jeho reakce s hliníkem za vzniku vodíku H_2 , reakční teplo při vzniku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (rovnice: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 65\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), je to základní složka při hydrotermální reakci ($\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CSH}$) a snižuje sedimentaci směsi při nakypřování. [2]

Tab. 1 Požadavky na vápno dle ČSN EN 459 - 2

Reaktivita	Obsah CaO	Obsah MgO	Ztráta žháním	Obsah síry
60 $^\circ\text{C}$ za 4-12 min.	min. 90-96 %	max. 3 %	max. 3-6 %	max. 0,2 %

Vápno musí být měkce až středně pálené a nesmí obsahovat přepal. K opožděnému hašení a přepalu dochází v přítomnosti většího množství oxidu hořečnatého. Jemnost mletí vápna ovlivňuje pevnosti vyráběného pórobetonu. Pro výrobu používáme vápno vyráběné ze surovin z jedné lokality, které musí mít stejnorodé mineralogické a chemické složení. Kvalita vápna je velmi důležitá, protože nedostatečná a kolísavá jakost vápna způsobuje potíže při výrobě autoklávovaného pórobetonu.

Vápenný hydrát se používá pro zvýšení alkality směsi a tím zvyšuje účinek reakce s plynotvornou látkou. Snižuje nebezpečí sedimentace ostatních složek. Suchý vápenný

hydrát může zvyšovat smrštění hmoty při sušení, proto se doporučuje přidávat vápennou kaši, lépe zabraňuje sedimentaci kalu při použití mokrého mletí. Dle ČSN P ENV 459 – 1 musí po vysušení obsahovat min. 67 % CaO + MgO, z toho max. 7 % MgO.

Cement. Při výrobě pórobetonů se používá cement na bázi portlandského slínku. Preferuje se používání cementů vypálených v rotačních pecích s maximálním přípustným nedopalem 2 %. Obsah C₃A v cementu by měl být nízký (cca. 5 – 8 %), jakost cementu musí vyhovět požadavkům normy ČSN P ENV 197 – 1. Pro autoklávovaný pórobeton stačí třída cementu CEM I 32,5 R, v praxi se používají zejména třídy CEM I 42,5 R a CEM I 52,5 R.

Důležitou vlastností cementu při použití do pórobetonu je jejich počátek tuhnutí, který se musí časově ztotožnit se začátkem nejvyššího vývoje plynu. Tuhnutí před nejintenzivnějším vývojem plynu, by mělo za následek potrhání hmoty z důvodu expanze plynu a vyvození tlaků na hmotu. Při opožděném tuhnutí za nakypřením, by nastal únik plynu, zvětšila by se objemová hmota pórobetonu a na jeho povrchu by se objevili trhlinky. Průběh tuhnutí cementu musí být přizpůsobený použité technologii, počátek tuhnutí má zpravidla činit 1 – 3,5 hodiny, doba tuhnutí nesmí překročit 5 – 6 hod. To splňují cementy s nízkým obsahem Al₂O₃ (3,1 – 5 %). [1]

Úletový popílek z klasického způsobu spalování uhlí vzniká při teplotách 1400 až 1600 °C. Má vysokou chemickou aktivitu díky vysokému podílu sklovité fáze oxidu křemičitého. Sklovitý charakter vznikl při ochlazení popílku proudícími kouřovými plyny, kdy dispergované částice přešly z tekutého stavu do metastabilní zamrzlé rovnováhy. Amorfni SiO₂ v popílcích je reaktivnější než u křemičitého písku. Při hydrotermální reakci reaguje s hydroxidem vápenatým jak amorfni SiO₂, tak i mullit obsažen v popílku (v ČR až 15 %) za vzniku CSH produktů. Obsah vlhkosti popílků přepravovaných pneumaticky nesmí překročit 0,5 %. Velmi jemně mletý popílek není vhodný na použití z důvodu vysoké aktivity a nebezpečí potrhání hmoty. [5]

Tab. 2 Požadavky na vlastnosti popílku dle ČSN 72 2072 - 5

Ztráta žháním	SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
max. 4-7 %	min. 45 %	max. 2 %	max. 2 %	max. 35 %	max. 18 %	max. 5 %	max. 1,5 %

Mineralogické složení popílků z černého a hnědého uhlí: vodnaté silikáty a aluminosilikáty, minerály železa (magnetit, maghemit, hematit), novotvary, jejichž chemické složení je ve škále FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ až po kovové Fe, karbonátové skupiny, např. kalcit (CaCO₃), siderit (FeCO₃), akcesorické minerály, např. křemen a cristobalit, skelná fáze, zbytky nespáleného uhlí.

Chemické složení popílků: aluminy (Al₂O₃, Fe₂O₃), spinely (MgO·Al₂O₃·SiO₂), enstatit (MgO·SiO₂), kordinit (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), mullit (3Al₂O₃·SiO₂), leucit (K₂O·Al₂O₃·4SiO₂), sklo.

Úletový popílek z fluidního způsobu spalování vzniká při spalování mletého uhlí s přidavkem vápence nebo dolomitu v cirkulující vrstvě při teplotě přibližně 850 °C, která je pod teplotou tavení popílku. [5]

Pro vysoký obsah volného CaO a SO₃ jsou některé fluidní popílky pro výrobu pórobetonu úplně nevhodné. Základní kritéria pro vyloučení fluidních popílku na výrobu se ukázali hlavně: obsahy CaO, MgO a SO₃, hydratační teplo, nevyhovující granulometrie. Při zkoumání trvanlivosti bylo vyvozeno, že fluidní popílky mohou nahrazovat klasické popílky jenom částečně. Příčinou je vysoká nasákavost pórobetonu na bázi fluidních popílku, a tím pádem snížená mrazuvzdornost.

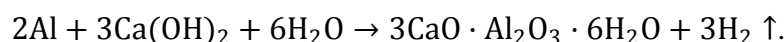
Mineralogické složení popílku z fluidního spalování: anhydrit CaSO₄, portlandit Ca(OH)₂, sádrovec CaSO₄·2H₂O, kalcit CaCO₃, křemen SiO₂, hematit Fe₂O₃, magnetit Fe₃O₄, bazanit CaSO₃·½H₂O, ettringit Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, hanebachit CaSO₃·½H₂O, traumazit Ca₆Si₂(SO₄)₂(CO₃)₂(OH)₁₂·24H₂O, tobermorit Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·H₂O, portlandit Ca(OH)₂.

Tab. 3 Požadavky na vlastnosti fluidního popílku dle ČSN P 72 2081 - 4

Ztráta žháním	SiO ₂	Volné CaO	MgO	CaO	SO ₃	pH	Na ₂ O
max. 4 %	min. 40 %	max. 5 %	max. 2 %	max. 15 %	max. 10 %	7 - 13	max. 1,5 %

Plynotvorné látky tvoří plyn reakcí ve vhodném prostředí. Unikající plyn nakypřuje směs, která tuhnutím nabývá pórovitou strukturu.

Reakce pro vznik vodíku:



Hliníkový prášek lze charakterizovat jako jemný pigmentový hliníkový prášek s lístkovou strukturou, a velkým měrným povrchem.

Tab. 4 Požadavky na vlastnosti hliníkového prášku

Aktivní Al	Specifický povrch	Obsah tuku	Vlhkost
min. 94 %	700-1200 m ² /kg	max. 1,3 %	max. 0,2 %

Používaný hliníkový prášek lehko oxiduje, a tím může dojít k samovznícení prášku nebo explozi. Proto se při mletí prášku přidává minerální olej, který se při výrobě pórobetonu odmašťuje silně alkalicky reagujícími látkami.

Sádra se používá k regulaci průběhu tuhnutí autoklávovaného pórobetonu, tak aby tuhnutí směsi odpovídalo nakypřování směsi vývojem plynu.

Sádrovec se používá hlavně při výrobě pórobetonu z popílku. Jeho účelem je zlepšovat pevnosti výrobků a regulovat tuhnutí směsi opožděním průběhu hašení vápna. Sádrovec podporuje vznik tixotropní struktury. Strategické umístění podniků na výrobu

pórobetonu při elektrárnách umožňuje použití popílků a také energosádrovce, který je produktem odsiřování spalin při spalování uhlí. Energosádrovec je velmi kvalitní, čistý produkt s obsahem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cca 95 %, vlhkosti 10 %, pH 6 - 9 a bělostí 80 % (vlastnosti energosádrovce z elektráren ČEZ).

Přerostový kal se získává rozplavením odřezků ve vodě. Využití kalu umožňuje bezodpadovou technologii výroby

Tenzidy se používají k odmašťování hliníkového prášku a rovněž jako stabilizátory při výrobě autoklávovaného pórobetonu.

Voda se používá užitková přehřátá na 30 – 60 °C, platí pro ni podmínky jako pro záměsovou vodu do betonu (ČSN EN 1008 Záměsová voda do betonu - Specifikace pro odběr vzorků, zkoušení a posouzení vhodnosti vody, včetně vody získané při recyklaci v betonárně, jako záměsové vody do betonu). Používá se i silně alkalické kondenzáty z autoklávování.

1.5 Shrnutí etapy

Rozmach pórobetonu, jakožto lehké stavební látky, začíná v 40-tých letech 20. století ve Skandinávii a bývalém SSSR. Vznikají první technologie na jeho výrobu, polský UNIPOL a švédský SIPOREX, postupem času se objevují nové a účinnější technologie. V dnešní době bychom původní technologie stěží hledali v závodech na výrobu pórobetonu, byly pozměněny pro zefektivnění výroby, přesto však základ výroby pořád spočívá v původních technologiích.

Technologii výroby pórobetonu lze rozdělit do 4 etap, a to:

1. Mísení surovin

Suroviny na výrobu pórobetonu musí splňovat požadavky norem a musí mít specifické mineralogické a chemické složení, pro zabezpečení příznivých vlivů chemických reakcí. Největší důraz je kladen na dvě základní složky, a to složka maltovinná v podobě vápna, které musí být čerstvé a pálené, pro zajištění co největší exotermické reakce. A složka křemičitá, hlavně křemičitý písek s vysokým obsahem křemíku v podobě β – křemene nebo vysokoteplotního popílku, jehož výhodou je vysoko reaktivní skelná fáze křemíku a velký měrný povrch.

2. Odlev pórobetonové směsi

Při mísení a odlevu směsi je důležité nastavení začátku doby tuhnutí směsi s uvolňováním vodíku. To lze ovlivnit, buďto teplotou vody, množstvím vody, množstvím hliníkového prášku, dávkováním sádrovce, který zpomaluje tuhnutí nebo kombinacemi možností.

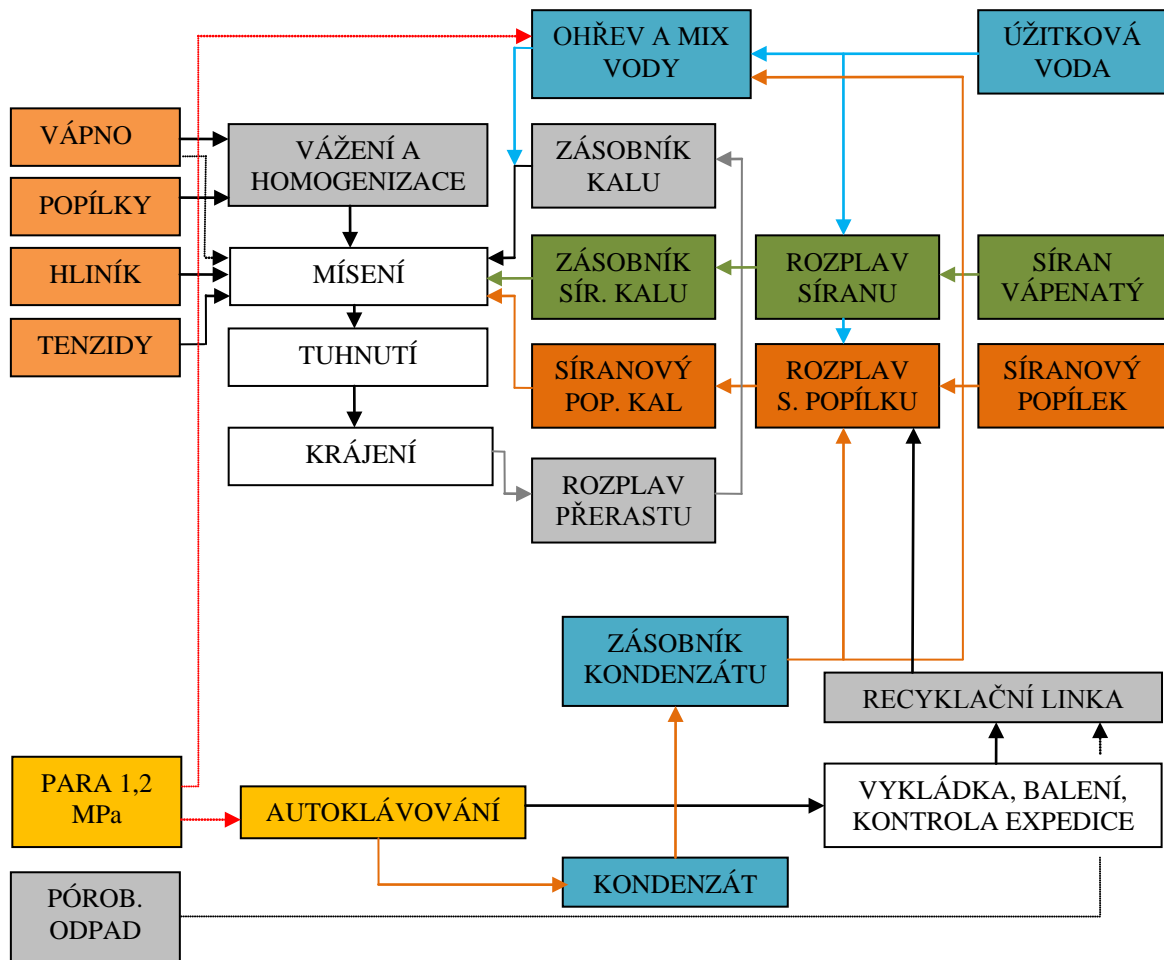
3. Tuhnutí směsi a vývoj pevností

Při tuhnutí směsi probíhá děj postupného uvolňování vodíku za současného tuhnutí směsi. Vzniká tixotropní struktura, která napomáhá při manipulaci zatuhlého bloku pórobetonu, a při řezání bloku na dílce.

Po nařezání se pórobeton zaveze do autoklávu, kde probíhá hydrotermální reakce. Během autoklávování je nejdůležitější izotermická výdrž, během ní probíhají hydrotermální reakce za tvorby tobermoritických fází. Vzestup a pokles jsou též důležité děje při výrobě, a to z hlediska tepelných roztažností pórobetonového dílce.

4. Export

Závěrem každé výroby je export zboží ke koncovým uživatelům. Z technologického hlediska je nutné připomenout, že po výrobě obsahuje pórobeton přibližně 40 - 50 % vlhkosti. Proto je potřebné po určitou dobu, uskladnit pórobeton pro ustálení vlhkostí v materiálu.



Obr. 3 Schéma technologie výroby popílkových pórobetonu

E2 Proces vytváření struktury pórobetonu

Teorie o tuhnutí a tvrdnutí maltovin jak za běžné teploty, tak i za hydrotermálních podmínek ukazují, že hydratační novotvary vznikají jako velmi jemné částice, které se spojují a vytvářejí prostorovou mikrostrukturu.

V počátečním stadiu hydratace nastává rozpouštění pevných částic pojiva. Ionty z mřížky přecházejí do roztoku a hydratují za současného vzniku silně přesyceného roztoku. V důsledku přesycení se z roztoku v malém časovém intervalu vyloučí velké množství zárodků hydratačních produktů. Vyloučené částice se shlukují a navzájem proplétají a vytváří tak koagulační mikrostrukturu. Při tomto ději se uplatňují Van der Waalsovy síly, které však nemohou vytvořit pevné spojení částic. Dalším vylučováním krystalků se koagulační struktura zahušťuje a současně se snižuje stupeň přesycení. Postupně tak mizí podmínky pro vylučování dalších krystalků do roztoku a naopak se vytvářejí podmínky pro jejich srůstání, vlivem primárních valenčních sil na pevnou prostorovou mikrostrukturu. Pojivová kaše začíná tvrdnout. [3]

2.1 Tuhnutí směsi a vznik tixotropní struktury

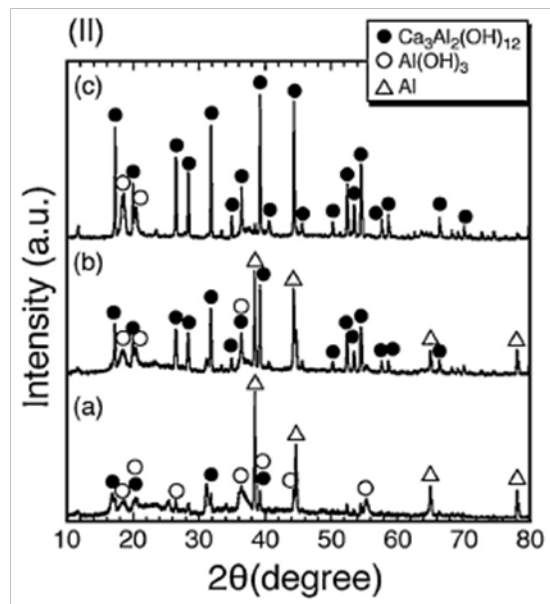
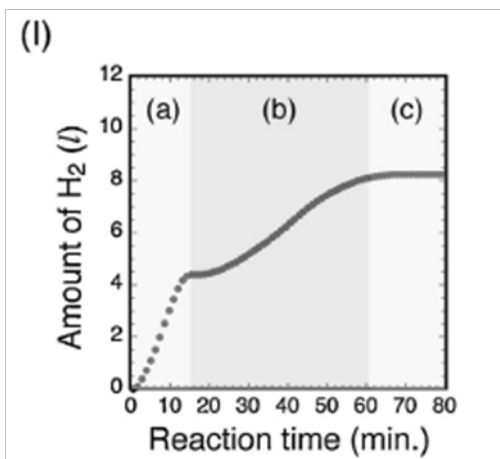
Během období tuhnutí směsi se odehrávají důležité procesy nakypřování a počáteční vytváření základní mikrostruktury hmoty. Proces musí být dokonale sladěn, především průběh vývinu plynu s konzistencí směsi a jejím počátečním tuhnutím za současné volby optimálních teplot.

Při tuhnutí se projevují tixotropní jevy. Tuhnutí je výsledkem přitažlivých Van der Waalsových sil a odpudivých elektrostatických sil mezi tuhými částicemi maltovin, hydratačních zplodin a výplní. Vznik tixotropní struktury podporuje přítomnost elektrolytu a vhodný tvar přítomných mikročástic. Tixotropní struktura se ruší vibrací, otřesy, nárazy apod., proto musí formy zůstat v klidu. [3]

2.1.1 Reakce hliníkového prášku s hydroxidem vápenatým

Kanehira et al. [21] zkoumali průběh reakce hliníkového prášku v roztoku hydroxidu vápenatého, za vzniku a uvolňování vodíku. Roztok hydroxidu vápenatého se osvědčil pro jeho zásaditý charakter, možnosti regulace uvolňování vodíku a rychlost jeho uvolňování.

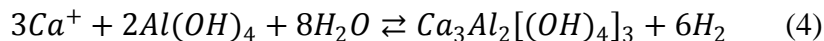
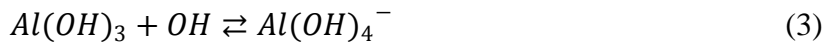
Pro výzkum mechanismu rozkladu hliníkového prášku byla použita RTG analýza (Obr. 4 II) v čase 7, 35 a 65 min., použité suroviny Al a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byly míseny v poměru 1:1. Výsledným produktem reakce byl katoit $\text{Ca}_3\text{Si}_2[(\text{OH})_4]_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tyto produkty lze pozorovat již na začátku reakce, avšak v roztoku převládá nezreagovaný hliník (a). V dalším průběhu reakce lze pozorovat nárůst množství katoitu a $\text{Al}(\text{OH})_3$, úměrně poklesu množství hliníku (b). Na konci reakce je hliník již zcela zreagován, a v roztoku lze pozorovat pouze katoit a $\text{Al}(\text{OH})_3$ (c).



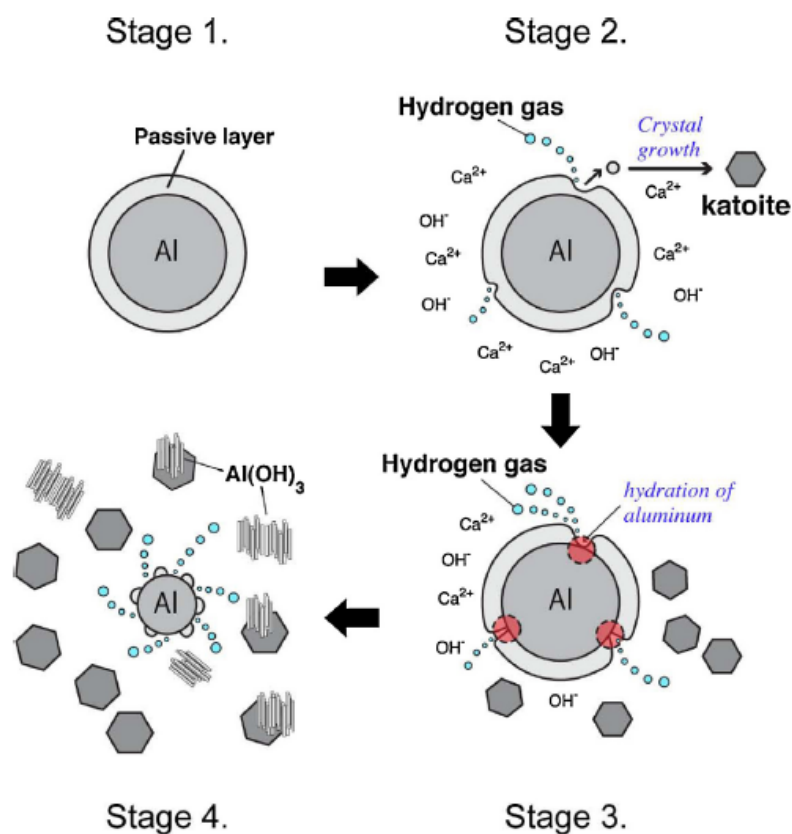
Amount of H_2 – objem uvolňovaného vodíku, Reaction time – doba reakce, Intensity – intenzita paprsků, 2θ – úhel paprsků při RTG analýze

Obr. 4 Typický průběh uvolňování plynu v závislosti na čase (I), RTG analýza produktů reakce Al a $Ca(OH)_2$ (II)

Korozi hliníkového prášku autoři rozdělili do 4 stadií, z toho 1. a 2. stadium popsali rovnovážnými reakcemi následovně:



Tenká vrstva oxidu hlinitého reaguje s vodou (1), kdy se vlivem hydrolyzy rozruší Al-O-Al vazby za vzniku Al-OH produktů. Hydratace postupuje pronikáním molekul vody přes místa porušení v ochranné vrstvě hliníkového zrna. Následná rozsáhlá hydratace má za následek tvorbu hydroxidu hlinitého $Al(OH)_3$, který je termodynamicky více stálý než Al_2O_3 (1,2). Amorfni $Al(OH)_3$ má tendenci rozpouštět se na $Al(OH)_4^-$ ion v silně alkalickém prostředí (3), následkem je tvorba katoitů přes reakci s Ca^{2+} , iontu $Al(OH)_3$ a vody (4). Ve 3. stadiu se uvolňuje vodík prostřednictvím hydratace hliníkového prášku, zapříčiněné rozpuštěním ochranné vrstvy do roztoku. Hydratace hliníkového prášku pokračuje do stavu, kdy je veškerý hliník proměněn na nerozpustný $Al(OH)_3$ a katoit. Konec reakce (4. stadium) má za následek zastavení uvolňování vodíku vlivem úplného rozpuštění hliníku do roztoku.

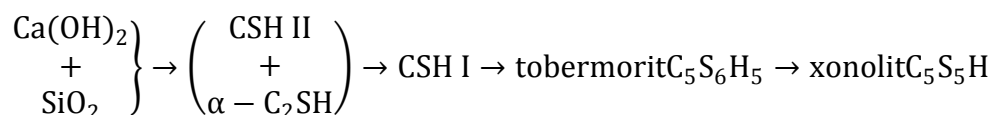


Passive layer – ochranná vrstva částice hliníku, *Hydrogen gas* – uvolňovaný vodík, *Crystal growth* – krystalizace katoitů vznikajících reakcí Al a Ca, *Hydratation of aluminum* – postupná hydratace hliníku za tvorby vodíku

Obr. 5 Model koroze hliníkového prášku v roztoku hydroxidu vápenatého

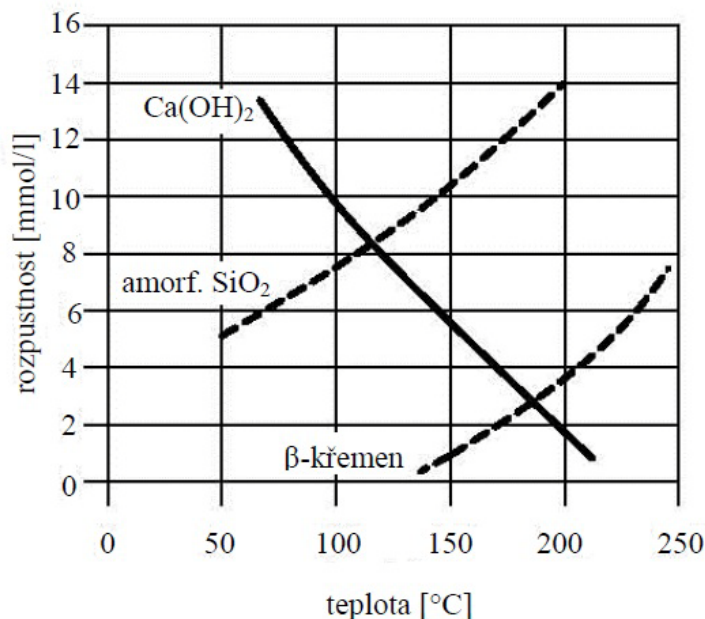
2.2 Hydrotermální reakce

Hydrotermální reakce probíhají při autoklávování, kdy narůstají mechanické vlastnosti pórobetonu. Pro průběh reakce jsou důležité hydrotermální podmínky, a to prostředí nasycené vodní páry o teplotě (174 až 193 °C) což odpovídá tlaku 0,8 až 1,3 MPa. Reakce je závislá na reaktivitě SiO_2 , fyzikální struktuře výchozích látek, specifickém povrchu výchozích látek, poměru CaO/SiO_2 , množství záměsové vody, době trvání hydrotermální reakce. [1] Schematicky můžeme znázornit reakci následovně:



Vznik kalciumhydrosilikátů při hydrotermální reakci probíhá přes tekutou fázi, proto je pro vytvoření pevné struktury důležitá rozpustnost vstupních složek. Jaká je rozpustnost β -křemene, SiO_2 a Ca(OH)_2 ve vodě v závislosti na teplotě, zobrazuje Obr. 6. Rozpustnost Ca(OH)_2 ve vodě se s narůstající teplotou snižuje, zatím co SiO_2 výrazně stoupá. Při teplotě běžné při autoklávování se pak obě rozpustnosti β -křemene a Ca(OH)_2 navzájem

blíží. Při použití amorfního SiO_2 v podobě popílku, se může tato teplota snížit, ale vždy je důležitá určitá optimální vzájemně si odpovídající rozpustnost. [1]



Obr. 6 Rozpustnost Ca(OH)_2 , β -křemene a amorfního SiO_2 ve vodě za různých teplot

Dle **Brandštetra a Šaumana** [4], lze popsat reakční mechanismus vzniku 11 Å tobermoritu v systému $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ při teplotě 193 °C (při použití křemene) pomocí tří etap:

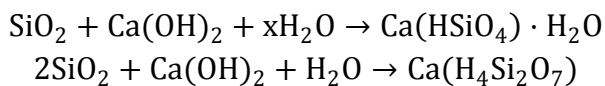
1. Vznik složky CSH (II) – reakčního produktu po 1 hodině
2. Tvorba CSH (I) – po 3 hodinách autoklávování
3. Vznik tobermoritu – po 4 – 5 hod. autoklávování

Vznik tobermoritu lze upřesnit následovně:

1. Počáteční reakcí křemene a vápna vzniká CSH (II) nebo CSH – gel o poměru C/S minimálně 1,5. Při poměru $C/S = 0,8 - 1,0$ vápno zcela zreaguje dříve než křemen.
2. Při nízkém poměru C/S složka CSH (II) reaguje s křemenem za vzniku CSH (I). Po reakci vykazuje směs hodnotu molekulárního poměru $C/S = 1,25$, další reakcí složek se hodnota snižuje na 0,8.
3. CSH (I) rekrystalizuje v 11 Å tobermorit. Tvorba tobermoritu závisí na teplotě hydrotermální reakce, při teplotě 175 °C lze tobermorit bezpečně určit již po 12 hodinách. Rychlejší tvorbu tobermoritu lze zpozorovat při přítomnosti reaktivní Al – složky ve směsi.

Reakční mechanismus při hydrotermálních podmínkách směsi vápna a křemene lze také popsat následovně:

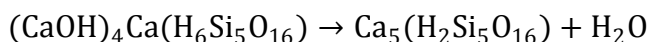
1. Částečné rozpouštění β – křemene
2. Tvorba složek nestálých vůči vlivu CO_2 :



3. Tvorba tobermoritu:

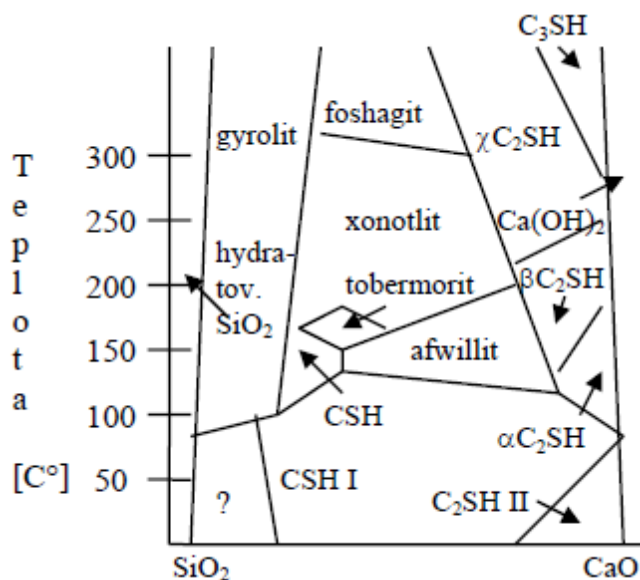


4. V technické praxi nastává konec procesu při 3. fázi, dalším autoklávováním lze pozorovat proměnu tobermoritu na xonotlit, dle:



Obdobný mechanismus vzniku tobermoritu představili také **Shaw et al.** [7]. Určili, že vznikající CSH II má přibližné složení $\text{C}_{1,8-2,2}\text{SH}_{2,0-4,0}$, vzniká také určité množství $\alpha\text{-C}_2\text{S}$. Dalším autoklávováním vzniká CSH I o přibližném složení $\text{C}_{0,8-1,5}\text{SH}_{0,5-2,5}$ s nižším obsahem CaO. Na konci hydrotermálního zpracování vzniká tobermorit, požadovaný minerál, který je nositelem pevnosti pórobetonu, tvořící zpravidla destičkové nebo laťkové krystalky cca 1 μm veliké. Je stabilní při poměru C/S = 0,8 – 1,0.

Z těchto poznatků vyplývá, že důležitým faktorem při krystalizaci CSH produktů je poměr CaO a SiO_2 . Fázový diagram dle Bosseye (*Obr. 7*) uvádí existenční oblasti hlavních kalciumhydrosilikátů v závislosti na teplotě autoklávování a poměru C/S. Minerál tobermorit je stabilní při C/S od 0,8 do 1,0. Při poměru C/S cca. 0,5 méně může vznikat kalciumhydrosilikát gyrolit o přibližném složení $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$, naopak při C/S cca. 1,5 může vznikat afwillit. Při ještě vyšším obsahu CaO se tvoří $\beta\text{-C}_2\text{SH}$ podobný hillebranditu. Podle některých vědců mohou v systému C-S-H vznikat ještě i jiné kalciumhydrosilikáty, přičemž vždy platí, že čím je vyšší teplota při autoklávování a čím déle trvá, tím nižší je obsah vázané vody v hydrosilikátu. [3]



Obr. 7 Hypotetický fázový diagram CaO – SiO₂ – H₂O podle Bosseye

2.3 Charakteristika hlavních mineralogických fází

2.3.1 Skupina tobermoritu

Počátky výzkumu tobermoritu sahají do roku 1880, kdy byl tobermorit objeven ve Skotsku, v oblasti Tobermory. Přírodní tobermority vznikly proměnou vápenatouhličítých hornin. Výchozí složky reagují v systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, za vzniku CSH produktů, které krystalizují na tobermorit.

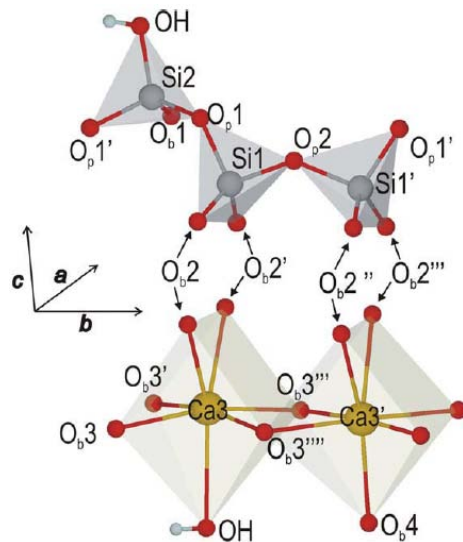
Minerály tobermoritické skupiny jsou rozděleny dle mezimřížkové vzdálenosti. Tato vzdálenost se liší v závislosti od obsahu vody ve struktuře tobermoritu. [20] Předpokládá se existence pěti hydratačních stupňů tobermoritu na základě reflexí rentgenového svazku na spodní ploše krystalků kolmé k ose c, a to: 14; 11,3; 9,3; 12,6 a 10 Å – hydrát a nedokonale krystalované smíšené hydráty. [4]

Tab. 5 Klasifikace minerálů skupiny tobermoritů

Primární dělení	Sekundární dělení	Složení	Vzhled v elektronovém mikroskopu
Krystalické tobermoritické složky	14 Å – tobermorit 11,3 Å – tobermorit 9,3 Å – tobermorit 12,6 Å – tobermorit 10 Å – tobermorit	$\text{C}_2\text{S}_6\text{H}_9$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{0.2}$ - -	Ploché lístky nebo laťky, vzácně vlákna
Nedokonale krystalické složky	CSH (I) CSH (II)	$\text{C/S} = 1,5$ $\text{C/S} = 1,5$	Zkroucené lístky Obvykle vlákna
Téměř amorfní fáze	Tobermoritický gel	C/S pravděpodobně 1,5 - 2,0	Nepřavidelné lístky, fólie

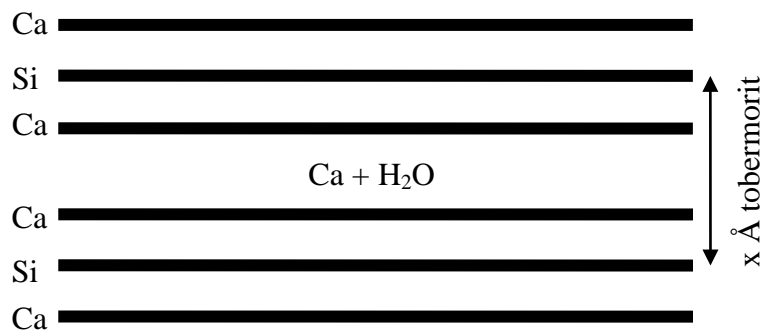
2.3.1.1 Mikrostruktura tobermoritických fází

Běžná mikrostruktura tobermoritu je kosočtverečná, vrstevnatá, běžně se skládají z SiO_4 tetraedrů, vápenatých oktaedrů s mezivrstvou Ca^+ kationtů a molekul vody. Si – tetraedry jsou spojeny v nekonečné řetězy typu wollastonitu („dreirketten“), přičemž tři tetraedry tvoří opakující se jednotku. Jednotka tetraedrů je tvořena párem tetraedrů, zatímco třetí je tetraedr propojovací. Pár tetraedrů sdílí dva atomy kyslíku (O_p), propojovací pouze jeden. Stejný počet atomů kyslíku sdílí tetraedry také s Ca^{2+} kationem (O_b), mimoto propojovací tetraedr obsahuje také hydroxylovou skupinu. Přítomnost protonů ve struktuře (ve formě OH skupin) vyrovnává záporný náboj křemičitých řetězců, a jejich počet závisí na C/S poměru.



Obr. 8 Základní stavební jednotka struktury tobermoritu

Z toho vyplývá, že strukturu tobermoritu tvoří dva nekonečné řetězy křemičitých tetraedrů, mezi kterými se nachází vrstva vápenatých oktaedrů. Mezi dvěma vrstvami Si – Ca – Si se nachází vrstva vápenatých iontů a molekuly vody, kdy tato vzdálenost udává bližší charakteristiku tobermoritu (Obr. 9). V souřadnicovém systému si lze představit, že řetězy tetraedrů jsou rovnoběžné s osou b , a jejich vzdálenost od osy c je různá na základě zmíněného množství Ca^{2+} a molekul vody. [7]



Obr. 9 Uspořádání vrstev ve struktuře tobermoritu

Dle Šaumana a Brandštetra [4] zahříváním 14 Å tobermoritu při 60 °C lze pozorovat proměnu na 11 Å tobermorit, a dalším zahříváním na teplotu 300 °C na 9 Å tobermorit. Zahříváním tobermoritu na 800 °C je možno pozorovat proměnu na wollastonit.

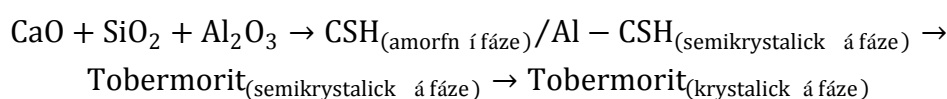
2.3.1.2 Vznik tobermoritu z CSH fáze

Z předešlých poznatků vyplývá, že tobermorit vzniká krystalizací CSH gelu, který vzniká z nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a SiO_2 .

Matsui et al. [6] tvrdí, že koncentrace tobermoritu úměrně roste s klesajícím množstvím CSH I, tedy se předpokládá, že většina tobermoritu je právě vytvářena z fáze CSH I.

Při použití cementu se předpokládá, že cementové fáze (C_3S a C_2S) se zúčastňují hydratace na začátku autoklávování. To lze usuzovat z poznatku, že při RTG analýze nejsou viditelné píky těchto fází, také lze předpokládat, že ionty vápníku nasycují roztok. Pro tento děj je rozumné uvažovat, že rozpouštění křemíku nastává v raných stádiích reakce. Tento proces koresponduje se zvyšováním množství CSH fáze, křemík se rozpouští a vylučuje křemičité ionty, které se podílejí na tvorbě kalciumhydrosilikátů.

Houston et al. [9] tvrdí, že vznik tobermoritu je možno popsat ve třech krocích, a to vznik amorfní fáze CSH, růst semikrystalů tobermoritu, a následná rekrystalizace tobermoritu, dle rovnice:



2.3.1.3 Vznik tobermoritu z katoitové fáze

Katoit je typ hydrogranátu¹, jehož chemické složení se mění s obsahem křemíku v tuhém roztoku. Strukturní koeficient se mění plynule v závislosti na obsahu hliníku. Hliník ve směsi má významný efekt na vznik tobermoritických fází, hlavně na růst tobermoritu podél osy c. Na druhou stranu neovlivňuje intenzitu rozpouštění křemíku. V systému s jistým množstvím hliníkových iontů, je tvorba tobermoritu přes katoity důležitá. Katoity zanikají se vznikem tobermoritu. Tímto se považují za důležité při reakcích v systému tuhá fáze - kapalina. Bylo zjištěno, že přidaný hliník ovlivňuje stabilitu CSH a struktury tobermoritu. [6]

Siauciuonas a Baltusnikas [10] zkoumali vliv množství křemíku obsaženého v hydrogranátech vznikajících při hydrotermálním ději směsi SiO_2 , Al_2O_3 a CaO . Zjistili, že množství křemíku v hydrogranátech se mění v závislosti na použitých zdrojích křemíku. Při použití křemene jako zdroje křemíku, vznikali hydrogranáty bez křemíku $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_4]_3$, což bylo způsobeno nízkou rozpustností křemene. Když použili amorfni křemen, množství křemíku v hydrogranátu $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ korespondovalo s hodnotou $x = 2,5$.

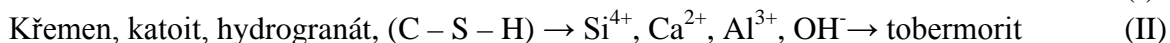
Huberet al. [11] zjistili, že během procesu tvorby tobermoritu za přídavku hliníku, vzniká hydrogranát bez křemíku a katoit. Mimo jiné poznamenali, že tuhá fáze roztoku se s postupem reakce mění na hydrogranát bez křemíku.

¹**Hydrogranát** je skupina vápenato hlinitých granátů $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$, kde hydroxid (OH) částečně nahrazuje SiO_4 . Minerály ve skupině určuje hodnota parametru x:

$x = 0$	Grossular
$0,2 < x < 1,5$	Hibschite
$1,5 < x < 3,0$	Katoit

2.3.1.4 Mechanismus vzniku tobermoritu

Z předešlých poznatků lze usuzovat, že tobermorit krystalizuje při hydrotermálních reakcích dvěma způsoby. Tedy můžeme usuzovat tyto dvě reakce následovně:



První reakce (I) je přeměna mezi pevnými fázemi (viz. část: 2.3.1.2 Vznik tobermoritu z CSH fáze). Na druhou stranu druhá reakce (II) je reakce v systému tuhá fáze - kapalina, v které tobermorit krystalizuje z tekuté fáze (viz. část: 2.3.1.3 Vznik tobermoritu z katoitové fáze). Obě tyto reakce na sobě nejsou závislé, ale obvykle probíhají současně.

Například při reakci hydroxidu vápenatého s více reaktivní křemičitou složkou, tobermorit nekrystalizuje přímo přes (I) reakci. Je to zapříčiněno ranou tvorbou CSH produktů, které způsobují nevhodný průběh reakce (II) tím, že zpomalují rozpouštění křemene a/nebo rozpad katoitů. CSH, který je vytvořen v raných stádiích reakce, ovlivňuje rozpustnost křemene a rozpad katoitu v pozdějších stádiích. Příčina tohoto jevu může být fakt, že pH tekuté fáze bylo sníženo adsorpcí alkálii na povrchu CSH nebo CASH. Další možná příčina může být, že CSH vytvoří na znech křemičitých přísad bariéru, která brání jejich rozpouštění. [6]

Matsui et al. [6] při směsi s méně reaktivní křemičitou složkou probíhal vznik tobermoritu přes první rovnici, tedy tobermorit vzniká krystalizací CSH gelu. CSH fáze vytváří krátké křemičité řetězce, které jednodušeji vytvářejí základní strukturní jednotku tobermoritu, tedy $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ vrstvu. Postupem reakce, v pozdějších stádiích vzniká tobermorit přes rozklad katoitů a rozpouštěním křemíku ve směsi. Tedy lze tvrdit, že reaktivita a charakter křemíku a následně vytvořeného CSH, sehrává hlavní úlohu ve tvorbě tobermoritu.

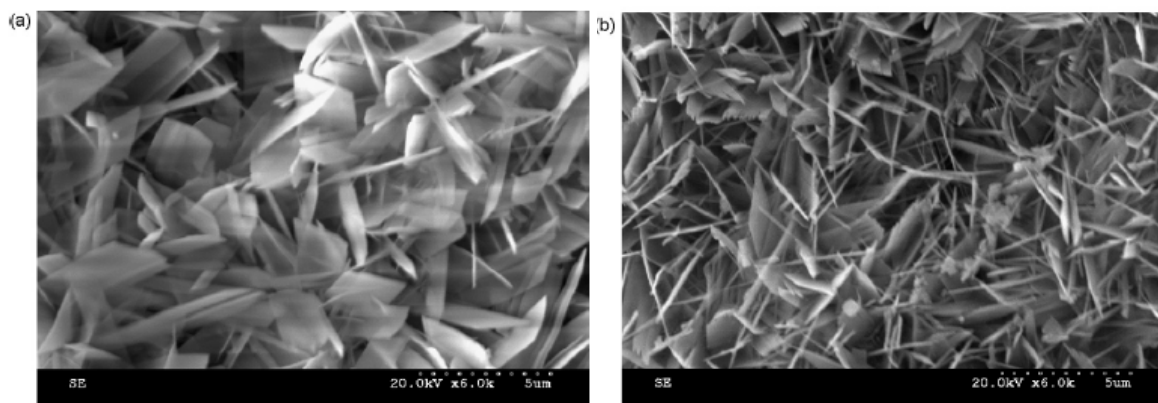
Nocuň-Wczelik [22], zkoumal vliv přísad (CaCl_2 , AlCl_3 , CrCl_3 , Na_2CrO_4 , NaOH a $\text{Al}(\text{OH})_3$) v systému C-S-H na tvorbu mineralogických fází. Zjistili, že při poměru $C/S = 0,83$ ve vzorku bez přísady vznikal tobermorit, spolu s malým množstvím xonotlitu. Při použití CaCl_2 , AlCl_3 a $\text{Al}(\text{OH})_3$ byl výsledek poměrně stejný jako u vzorku bez přísady. Při směsi s C/S poměrem 1,0 vznikal xonotlit (hydrotermální podmínky v prostředí nasycené vodní páry o teplotě 200 °C, po dobu 24 hod) bez použití přísady, a s přísadou CaCl_2 a NaOH . Tobermorit převládal při použití AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, spolu s menším množstvím xonotlitu.

Z následujících poznatků vyplývá důležitost hliníku při tvorbě tobermoritu, kdy suroviny obsahující hliníkové oxidy, anebo reakcí vznikající $\text{Al}(\text{OH})_3$ přispívají k stabilizaci CSH gelů a následnou krystalizaci tobermoritu.

Ríos et al. [26] potvrdili, že suroviny s oxidem hliníovým urychlují krystalizaci tobermoritu z CSH gelu, brzdí proměnu na xonotlit, který snižuje pevnost výsledného produktu. V systému C-A-S-H je hydrogranát vždy mezi prvními vzniklými fázemi. Avšak, jeho existence ve výsledném produktu závisí na délce hydrotermální reakce (teplota, tlak, čas) a složení surovinové směsi (chemické složení a charakter surovin,

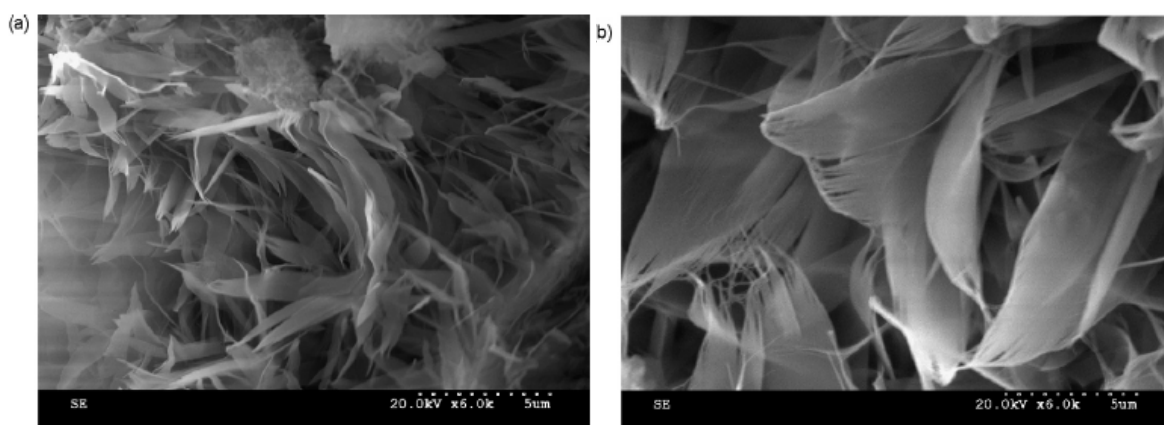
poměr C/S), další reakcí tak vzniká tobermorit, který zabezpečuje pevnost výsledného produktu.

Mostafa et al. [25], také zkoumali vliv iontů hliníku a síranů na krystalizaci tobermoritu. Z chemického hlediska tyto ionty nahrazují SiO_4^{4-} a mění krystalický charakter konečné látky. Autoři předpokládají, že hlinité a síranové ionty brzdí krystalizaci tobermoritu při krátkém (4 hod., 175 °C) autoklávování. Avšak hliník zvyšuje krystalinitu tobermoritu v určitém rozsahu po delší době a mění jeho morfologii z destičkové na opracovanější, více špičatou formu.



Obr. 10 REM snímky (a) čistého tobermoritu, (B) tobermoritu s přidavkem hliníku, autoklávovaných 24 hod.

Síranová substituce v tobermoritu splývá s difrakcí 1,1 nm tobermoritu, která indikuje mřížkovou nedokonalost. Zdá se, že sírany urychlují proměnu CSH gelů na tobermorit. Avšak, krystaly tobermoritu vykazují nedokonalý tvar, který je způsoben substitucí síranů a také vyrovnáváním elektronegativity. Mechanismus vyvážení nábojů se děje přes přidavek O-H skupiny do krystalické mřížky vápenatého mnohostěnu za tvorby CaO-H. Tento děj je příčinou nedokonalostí struktury tobermoritu. Probíhá zde tedy substituce $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- \approx \text{SiO}_4^{4-}$.



Obr. 11 REM snímky (a) tobermoritu s přidavkem iontů hliníku a síranu, (b) tobermoritu s přidavkem iontů síranu, autoklávovaných 24 hod.

El-Hamaly et al. [27] zkoumali vliv křemičitých látek na tvorbu tobermoritu z pohledu na jejich reaktivitu. Vyšší reaktivitou křemičitanů roste taky jejich rozpustnost.

Při použití amorfního křemičitanu, místo křemíku, je reaktivita křemičité látky výraznější, to roztoku je uvolněno více křemíku a reakcí s vápníkem vzniká CSH gel, s nižším poměrem C/S jako u křemene. Vzorek s použitím křemene o C/S poměru 0,8 vytvářel CSH gel o C/S poměru 1,69, po jeho krystalizaci na tobermoritu byl poměr snižen na 0,9. Při vzorku s kyselinou křemičitou a totožným C/S poměrem, vznikl nízkokřemičitý CSH gel o poměru C/S 0,81, a jeho krystalizace na tobermorit byla výrazně nižší.

U CSH gelů bohatých na křemík (nízký poměr C/S) dochází ke zpomalení přeskupování křemičitých tetraedrů potřebných pro vytvoření tobermoritu díky jejich dlouhým a propleteným řetězům. Naproti tomu CSH gely bohaté na vápník (vysoký C/S poměr) mohou vytvářet křemičité tetraedry jednodušeji, díky jejich krátkým řetězům a dimerům. Přítomnost síranu hlinitého napomáhá krystalizaci tobermoritu z CSH gelů s nízkým C/S poměrem.

Saouit et al. [28] zjistili, že při použití cementu vznikají mezi CSH produkty také AF_t a AF_m fáze, avšak při zvýšené teplotě a tlaku (autoři použili teplotu 80 °C a tlak 7 MPa), AF_t a AF_m fáze nevznikaly, pouze CSH produkty. Hliník obsažen v cementu, při vhodných podmínkách, může urychlit tvorbu tobermoritu.

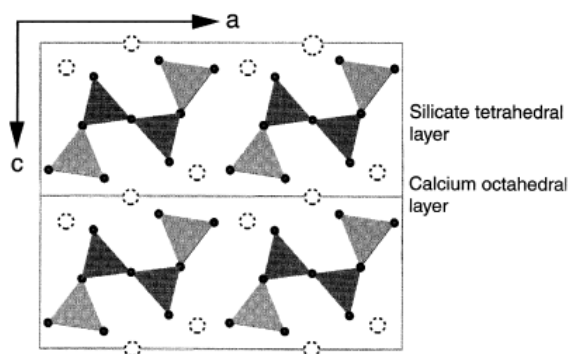
2.3.2 Xonotlit

V přírodě se nachází spolu s wollastonitem jako bílý, popřípadě narůžovělý, vláknitý minerál.

Šauman a Brandštetr [4] připravili synteticky xonotlit ($5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$) hydrotermálně, v rozmezí teplot 165 – 390 °C, ze silikagelu a kysličníku vápenatého v molekulárním poměru C/S = 1. Jeho vznik probíhá pravděpodobně přes metastabilní složky: CSH (II) → CSH (I) → 11 Å Tobermorit → Xonotlit. [4]

Shaw et al. [7] poznamenali, že struktura xonotlitu je velmi podobná struktuře tobermoritu. Je rozdílný tím, že obsahuje dvojité řetězce rovnoběžné s osou b, což vytváří vrstvy v ploše ab, přičemž tobermorit má jenom jeden řetězec. Struktura je složena střídáním vrstev vápenatého mnohostěnu a křemičitých vrstev kolmých na osu c. Při hydrotermálních podmínkách lze pozorovat proměnu tobermoritu na xonotlit po cca 20 hod. autoklávování. Tento produkt je při výrobě pórobetonu nežádoucí, pro jeho nižší pevnosti oproti tobermoritu.

Nocún-Wczelik [22] určil, že tvorbu tobermoritu zvyšuje případný obsah alkálií $CaCl_2$ a NaOH ve směsi.



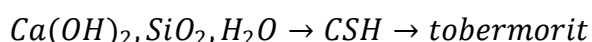
Obr. 12 Prostorové uspořádání xonotlitu v ploše ac

2.4 Shrnutí etapy

Cílem druhé etapy byl popis chemických a fyzikálních procesů při tvorbě struktury pórobetonu.

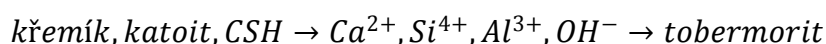
Nejdůležitějším dějem při výrobě pórobetonu jsou hydrotermální reakce probíhající v autoklávu, při nichž dochází k tvorbě požadovaného minerálu, tobermoritu. Ten vzniká v prostředí nasycené vodní páry o teplotě v rozmezí 174 – 193 °C a tlaku 0,8 – 1,3 MPa. Proces autoklávování probíhá přibližně 12 hodin. Mechanismus tvorby tobermoritu probíhá dvěma cestami:

- a) Přímá reakce hydroxidu vápenatého a oxidu křemičitého za tvorby CSH, který krystalizuje na tobermorit. [4][6][7][9]



Jedná se o proměnu mezi pevnými fázemi, kdy vlivem přesycení roztoku vznikají semikrystaly tobermoritu z CSH gelu, které postupně rekrystalizují na krystalický tobermorit.

- b) Tvorba katoitů, kdy tobermorit krystalizuje reakcí iontů v roztoku. [10][11][21][22][25]



Kdy v důsledku rané tvorby CSH produktů je zpomaleno rozpouštění křemíku a reakcí hliníku a hydroxidu vápenatého vzniká katoit. Průběhem reakce dochází k rozpadu katoitu a tobermorit krystalizuje z roztoku.

V systému C-A-S-H bude téměř vždy vznikat tobermorit přes tyto dvě rovnice, v jaké míře, to závisí na charakteru křemičité látky a struktuře počátečních CSH produktů. Obsah hliníku ve směsi zrychluje krystalizaci tobermoritu a charakter jeho krystalů, které jsou opracovanější, více špičaté. [22][25][26] Jak bylo zmíněno velký vliv na krystalizaci tobermoritu má také mineralogický charakter křemičité látky. Reaktivnější amorfni látka má vyšší rozpustnost a vzniklé CSH gely vykazují nižší molární C/S poměr, což způsobuje rychlejší, ale zároveň nižší krystalizaci tobermoritu, tj. kvantitativní množství tobermoritu. [27] Hydrotermální zpracování hmoty zamezuje tvorbě AF_t a AF_m fází, které zamezuje objemovým změnám hmoty a následné destrukci. [28]

Při autoklávování po dobu cca. 20 hod. a více může docházet ke vzniku xonotlitu, který je při výrobě pórobetonu nežádoucí, pro jeho nižší pevnosti. Tvorbu xonotlitu zvyšuje případný obsah alkálií např. CaCl a NaOH. [4][7][22]

E3 Technologické parametry při výrobě

Při výrobě existují tři základní faktory, které ovlivňují vlastnosti konečného výrobku. To jsou vstupní suroviny, průběh výroby a lidský činitel.

V této části se soustředíme na vstupní suroviny jejich fyzikální vlastnosti a chemické složení, které zaručí pozitivní vývoj reakcí při hydrataci a hydrotermální reakci. Dále na vlastnosti pórobetonové kaše při odlevu.

3.1 Vliv surovin a jejich vlastností

3.1.1 Vápno

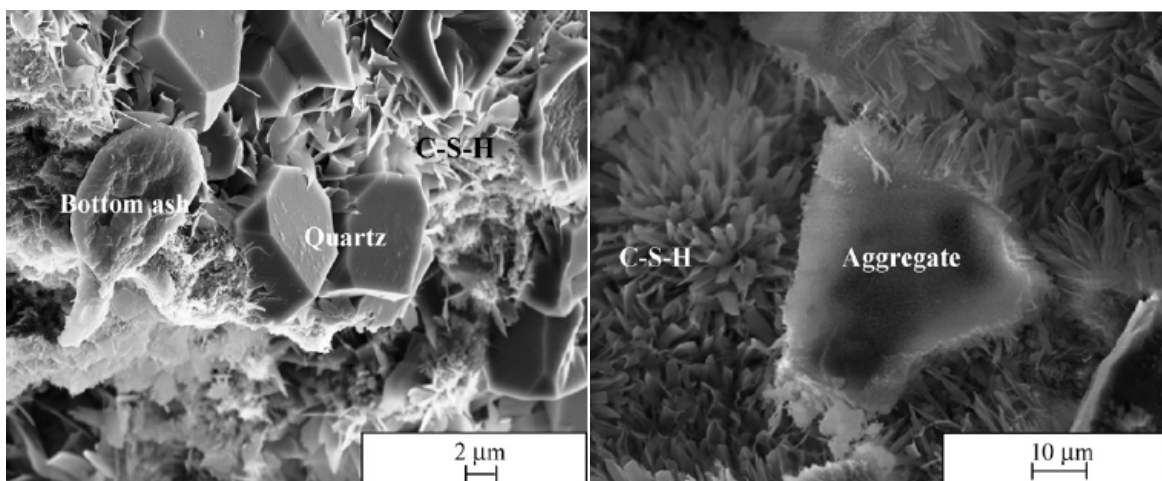
Je hlavní složka, která se zúčastňuje reakce s křemičitou látkou za vzniku CSH produktů. Jak bylo výše popsáno, vápno musí být měkce pálené s minimálními podílem nedopalu v podobě vápence a hydratací CaO na $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nedopal, snižuje celkový obsah oxidu vápenatého, tím snižuje efektivitu reakce, množství portlanditu pro reakci s křemičitými látkami a množství uvolněného tepla při hašení vápna. Jemnost mletí ovlivňuje průběh podobně jako množství nedopalu. Větší měrný povrch zrníček vápna zrychluje reakci a uvolňování nezbytného tepla při hašení vápna. Čistota vápna a vysoký obsah celkového CaO jsou důležité pro vznik alkalického prostředí ve směsi.

V praxi se na vyjádření aktivity vápna udává čas, za který dosáhne 80 % maximální teploty exotermické reakce hašení vápna. Optimální hodnota v praxi je mezi $t_u = 14 - 20$ min.

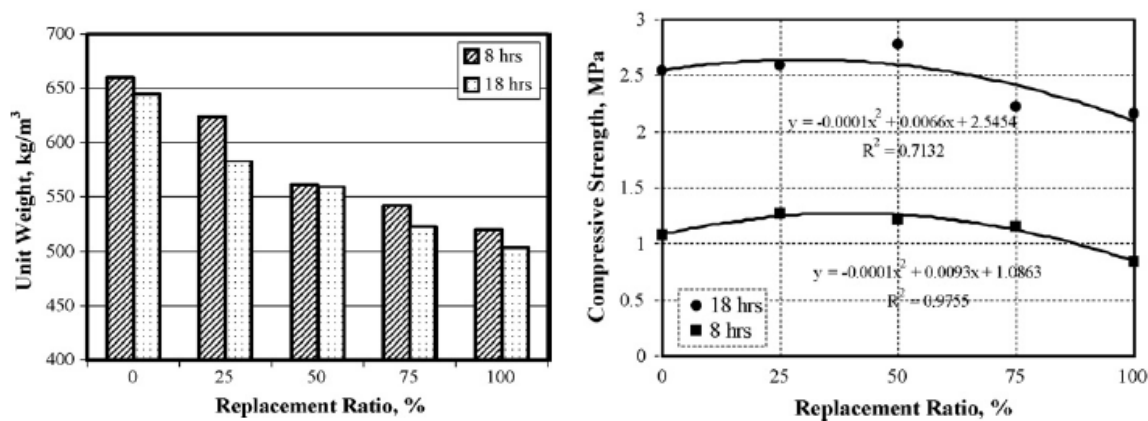
3.1.2 Popílek

Je spolu s vápnem nezbytnou surovinou pro průběh hydratace kalciumhydrosilikátů. Popílek je produktem spalování uhlí vyznačuje se sklovitou fází, která má vysokou reaktivitu a velkým měrným povrchem, který zajišťuje rychlou reakci s portlanditem. Popílek má i nepříznivé vlivy na konečný výrobek zvyšuje navlhavost pórobetonu, smrštění a tím snižuje trvanlivost výrobku. Při pneumatickém transportu popílku nesmí překročit ztráta sušením 0,2 %. Nedopal v popílku zastavuje nárůst pevností hmoty a tím snižuje konečné pevnosti výrobku, optimální ztráta žiháním při 900 °C jsou 2 %. Oxid vápenatý obsažen v popílku je rizikový, protože má kolísavé vlastnosti, je tvrdě pálené a hydratuje v autoklávu, způsobuje deformace hmoty a trhliny. Optimální obsah CaO jsou 3 %.

Dle **Kurama et al.** [19] náhrada křemičitého písku popílkem zvyšuje tvorbu tobermoritu díky jeho pucolánové aktivitě (Obr. 13). A také poměr mezi pevnostmi v tlaku a jeho objemovou hmotností (Obr. 14).



Obr. 13 Mikrostruktura pórobetonu při nahrazení písku popílkem v 25 % (vlevo) a 75 % (vpravo) podílu



Obr. 14 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku směsí s různým poměrem písek/popílek

Zhang et al. [29] zkoumali vhodnost popílku z fluidního spalování a strusky, kdy při jejich použití za normálních (atmosférických) podmínek není vhodné, a to z důvodu reakce obsaženého síranu ve formě anhydritu II s vodou za vzniku sádrovce, ale hlavně také jeho reakcí s hliníkem a hydroxidem vápenatým za vzniku ettringitu (AF_t). Sádrovec vzniklý z anhydritu zvětší svůj objem o 62 %, ettringit až o 125 %. Když byl vzorek zhotovený z fluidního popílku a strusky ošetřen hydrotermálně, nevznikal žádný ettringit anebo sádrovec, který by způsoboval expanzi hmoty, ale vznikl CSH gel se síťkovitou strukturou, který přispěl ke zvýšení pevnosti. Při teplotě nad 90 °C nevzniká ettringit, což má za následek stabilizaci objemu hmoty.

Jing et al. [30] zkoumali reakci vysokoteplotního popílku s vápnem za hydrotermálních podmínek. Vznikal tobermorit, avšak reakce se hlavně zúčastnila amorfni fáze křemíku z popílku, kdežto intenzita mullitu zůstala takměř nezměněna, tudíž mullit se této reakce nezúčastňuje a zůstává stabilní.

3.1.3 Sádrovec

Jako zdroje sulfátů při výrobě pórobetonů se využívají energosádrovce nebo síranové popílký. Síranové ionty vstupují do chemických reakcí a ovlivňují krystalizaci kalciumhydrosilikátů. [12] Přidaný energosádrovec zpomaluje hydrataci CaO, hlavně jeho jemných částic, co má za následek pozvolný vývoj reakcí. Také napomáhá při tvorbě tixotropní struktury.

S. A. Krzheminskij et al. [13] poznamenali, že při teplotě 175 °C, při molárním poměru C/S od 0,5 až 1,0, malé množství (1 – 5 %) sulfátových iontů stimuluje reakci CaO a CSH I. Jejím výsledným produktem je 1,13 nm tobermorit a xonotlit.

K. K. Kuvatbaev [14] potvrdil pozitivní vliv malého množství přidaného sádrovce na krystalizaci CSH produktů. Avšak při vyšší dávce sádrovce (15 – 35 %) při reakci s CSH vznikne minerál ellastadit. Také poukázal na to, že sádrovec nemá vliv na rozpustnost křemene, avšak je více rozpustný než křemík a roztok obsahuje významné množství aniontů. Proto je SiO_4^{4-} izomorficky nahrazeno SO_4^{2-} , SO_3 – nahradí kalciumhydrosilikáty. Vznikají sloučeniny, které jsou více rozpustné, než ty původní.

S. I. Grabko [15] poznamenal, že při poměru C/S = 0,8, přidaný sádrovec nejdřív významně podporuje vznik ellastaditu. Tvorba kalciumhydrosilikátů začíná probíhat až po zreagování CaSO₄. Při reakci převládá α – C₂SH a během reakce postupně krystalizuje na CSH I – nahrazené SO₃, i když při reakci bez síranu se tvoří pouze CSH I.

R. Vektariset et al. [16] také zjistil, že ionty sulfátů stimulují vytváření kalciumhydrosilikátů. Při přidání většího množství sádrovce v směsi CaO - SiO₂ - H₂O, bylo pozorováno snížení rozpustnosti Ca(OH)₂ a rychlejší počátek krystalizace kalciumhydrosilikátů. Proces byl intenzivnější při poměru C/S = 0,8 než při C/S = 1,0. Dále ve směsi CaO - SiO₂ (amorfní) - H₂O, přidáním 5 – 10 % sádrovce, silně ovlivňuje krystalizaci CSH I na 1,13 nm tobermorit, kdy je zpomalené rozpouštění výchozích látek, hlavně křemíku a tobermorit může krystalizovat dokonaleji.

P. P. Budnikov, I. A. Krojchuk [17] poukázali na to, že ve směsi vápna, křemene a vody při hydrotermálních podmínek za teploty 175 °C sulfátové ionty neměly vliv na rozpustnost vápna, ale na mineralogické složení výsledného produktu. Na začátku reakce dominoval CSH II a α – C₂SH, který prodlužoval proměnu CSH I, na 1,13 nm tobermorit a xonotlit.

M. Sakiyama, T. Mitsuda [18] zjistili, že malé množství (2,5 %) sádrovce redukuje vytváření kalciumhydrosilikátů při C/S = 1,0 a vodním součiniteli = 3,0. I přesto, že vyšší množství přidané sádry nemá žádný vliv na vytváření novotvarů. Mimo to, bylo odhadnuto, že krystalická struktura kalciumhydrosilikátů pojme pouze 1,5 % síranových iontů.

Z. Šauman zjistil, že SO_4^{2-} ionty vstupují do krystalické struktury 1,1 nm tobermoritu a zrychlují jeho vznik. Krystalická struktura 1,1 nm tobermoritu může pojmout do 4 % těchto iontů. Tento děj je největší při přidávku sulfátů jako Al₂(SO₄)₃ a CaSO₄. Ve vzorcích dochází pravděpodobně k tomu, že oba ionty Al³⁺ a SO₄²⁻ substituují do mřížky tobermoritu, tím Al³⁺ podmiňují rychlou krystalizaci CSH gelů na tobermorit. [18]

Úlohou sádrovce je tedy zpomalit tvorbu CSH gelů, kdy díky jeho vyšší rozpustnosti je upřednostňována tvorba sulfátových mineralogických fází, které jsou následně rozpouštěny a opožděně vznikají CSH fáze. Důsledkem je pozvolný průběh reakce a tím může tobermorit krystalizovat dokonaleji a ve větší míře.

3.1.4 Hliníkový prášek

Rozhodující vlastností hliníkového prášku, která ovlivňuje průběh reakcí je měrný povrch dle Blaina. Se zvyšujícím se měrným povrchem hliníkového prášku, se zvyšuje jeho reaktivita, a tím se vodík rychleji uvolňuje. Tato vlastnost je rozhodující při odlevu směsi, kdy musí být průběh uvolňování plynu sladěn s nabýváním počátečních pevností hmoty.

3.1.5 Přerostový kal

Množství přerostu z jednoho odlevu činí přibližně $0,8 - 1,0 \text{ m}^3$. Recyklování přerostů má jednak ekonomické/ekologické výhody, tak technologické výhody při výrobě pórobetonu. Přerostový kal se získává rozplavením přerostů s vodou. Obsahuje zárodky CSH produktů, stabilizuje teplotu v míchačce a pomáhá stabilizovat tixotropní strukturu.

Pro maximální bezodpadní výrobu se do kalu přidává pórobetonová drť, vzniklá podrcením zmetků.

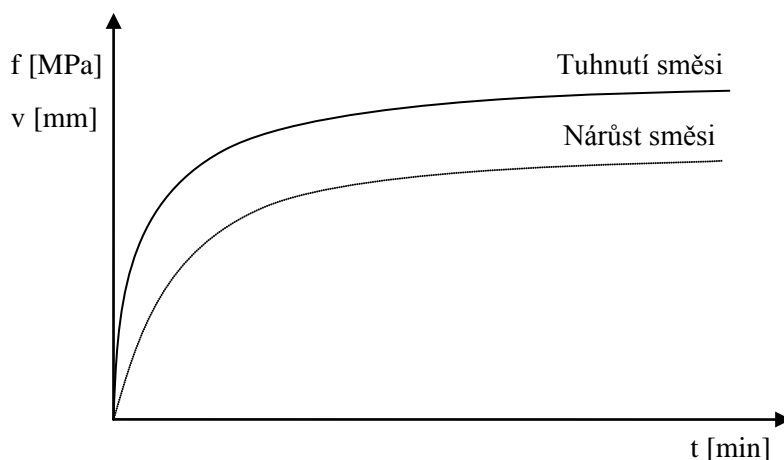
3.2 Vlastnosti pórobetonové směsi při odlevu, tuhnutí a autoklávování

Parametry dodávaných surovin musí splňovat smluvní hodnoty, které si závod na výrobu pórobetonu určí. Tyto hodnoty se pohybují v určitém rozmezí, ale dá se předpokládat, že kolísání jejich vlastností nemá výrazný vliv na vývoj pórobetonové hmoty, pokud mají požadované vlastnosti. Závody mají svoje odzkoušené receptury, které se mění, pokud je potřeba měnit dodavatele klíčové suroviny pro výrobu, při změně technologie, výrobku atd.

Doba autoklávování je také svým způsobem neměnná, pro dosažení požadovaného mineralogického složení je dána teplota a doba trvání hydrotermálních podmínek.

Jedním s proměnných dějů při výrobě je odlev hmoty a její nárůst. Vlastnosti hmoty musí být upravované v průběhu výroby. Po zamíchání surovin s vodou se sleduje teplota směsi, která musí vykazovat určitou teplotu (běžně $50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$), tato teplota se koriguje teplotou přidávané vody. Teplota odlevu je důležitá pro nastartování reakcí mezi hlavními složkami, pro tuhnutí směsi a vývoj plynu. Třeba dbát na to, že při vyšší teplotě odlevu je rychlejší nárůst počátečních pevností a tím je potřebný také rychlejší vývin plynu, to se dosáhne větším množstvím přidané plynotvorní látky. Dále je sledována konzistence směsi, při tužší konzistenci bude směs rychleji tuhnout, proto musíme přidat tolik hliníkového prášku, aby byl vytvořen pórobeton požadované objemové hmotnosti. Pokud

bude konzistence příliš tekutá, může nastat děj, kdy hmota zatuhne po uvolnění vodíku, a tím je znehodnocený celý odlev.



Obr. 15 Schematický průběh tuhnutí a nárůstu hmoty

Poruchy v pórobetonové hmotě mohou nastat při autoklávování, kdy rohy hmoty vystoupí výše oproti povrchu. To je zapříčiněno obsahem středně páleného vápna, které reaguje později, důsledkem toho, že nejnižší teplotu má směs právě v rozích formy. Vápno právě začíná hydratovat v autoklávu, kde je hmota již zatuhnuta, a vlivem nárůstu teploty dochází k oné hydrataci, a nárůstu objemu zrníček vápna. Proto je třeba zhodnotit nejen teplotu odlevu, ale také teplotu forem, teplotu vzduchu v závodě atd.

Teplota systému výroby ovlivňuje také počátek výroby pórobetonu, po určité odstavce, čím je odstavka delší, tím má systém menší teplotu. Proto je zapotřebí míchačku popřípadě ohřát nebo nastavit teplotu odlevu o pár stupňů vyšší.

3.3 Shrnutí etapy

Při výrobě materiálů ovlivňují kvalitu výsledného produktu použité suroviny. Třeba dbát na to, aby suroviny byly kvalitní, čisté, nezreagované, homogenní atd.

Vápno, jakožto jedna ze dvou klíčových surovin, musí splňovat přísné požadavky, a to být měkce pálené, mít nízký až žádný obsah nedopalu, popřípadě zreagovaného CaO na Ca(OH)₂.

Druhou klíčovou surovinou je elektrářenský a teplářenský popílek. Zde je potřeba sledovat množství nedopalu, které negativně ovlivňuje průběh reakcí. Obsah oxidu vápenatého ve fluidním popílku, který může být tvrdě pálený a může reagovat zpožděně. Dle Kurama et al. Nahrazením křemičitého písku popílkem, zvýšíme reaktivitu systému a tvorbu tobermoritu díky sklené fázi popílku, a také jeho pucolánové aktivitě. Obsah mullitu nemá na tvorbu CSH fází výrazný vliv, má velmi nízkou rozpustnost, tedy reakce se téměř nezúčastňuje, a zůstává stabilní. [19][30]

V dnešní době je využíván také popílek z fluidního spalování uhlí, který je méně vhodný jako náhrada mletého křemičitého písku. Použití fluidního popílku je spojováno

s tvorbou ettringitu, který způsobuje objemové změny hmoty, tento efekt je však potlačován vlivem hydrotermálních podmínek při autoklávování. [29]

Pomocná surovina sádrovec (většinou energosádrovec), sloužící jednak na získání tixotropní struktury a také jako zpomalovač tuhnutí. Sádrovec má dobrou rozpustnost, nasycuje systém síranovými ionty, což má za následek pozvolný průběh reakce. Tvorbu tobermoritu [13][16][14][25] pozitivně ovlivňuje malé množství obsahu síranových iontů (1 – 5 %) při $C/S = 0,5 - 1,0$, to platí také při zvýšené dávce 5 – 10 % při $C/S = 0,8$. Avšak při poměrně vysoké dávce sádrovce (15 – 35 %) vzniká nežádoucí minerál ellastadit. Síraný tedy zlepšují krystalizaci CSH gelů na tobermorit, substituují do CSH fází a mění charakter krystalografie tobermoritu. Výsledkem jsou mírně poškozené lístkové krystaly tobermoritu. [25]

Pro získání pórovité struktury, slouží plynotvorná látka – hliníkový prášek, který reaguje s vodou a Ca(OH)_2 za vzniku vodíku, který hmotu nadlehčuje. Rychlost této reakce je podmíněna měrným povrchem hliníkového prášku, přičemž lze usoudit, že se zvyšujícím se měrným povrchem stoupá reaktivita hliníku.

Přerostový kal je důležitá surovina z hlediska odpadového hospodářství. Využitím odpadů ve výrobě snižujeme ekonomickou zátěž na podniky. Odpad v podobě přerostového kalu, činí při jednom odlevu cca 1 m^3 , což by bylo neúnosné. Použití kalu při výrobě má pozitivní vliv, stabilizuje teplotu v míchačce, napomáhá vzniku tixotropní struktury, a zejména obsahuje krystalizační zárodky, které napomáhají krystalizaci při nové záměsi.

Jednou z nejdůležitějších vlastností všech surovin, je velikost jejich měrného povrchu. Čím je měrný povrch větší, tím lépe reakce probíhají. Při výrobě pórobetonu se proto určité suroviny melou, např. vápno a cement, spolu s popílky. Jemnost mletí je také důležitá pro omezení vzniku nezreagovaných částic. Surovinou, požadující jemné mletí, je vápno, při hrubších zrnech může docházet k dodatečné hydrataci během autoklávování, a tím ke vzniku trhlin v pórobetonové hmotě.

Velký důraz při výrobě pórobetonu, je kladen na odlev směsi. Zde musí být sladěn průběh nárůstu a tuhnutí hmoty. Ukazovateli chování směsi je její teplota a konzistence. Při vyšší teplotě směsi lze očekávat rychlejší tuhnutí směsi, díky zrychlení reakcí vzniku CSH produktů. Konzistence také poukazuje na možný vývoj počátečních pevností, při vyšší konzistenci bude směs tuhnout rychleji. Při výrobě se tedy sleduje teplota a konzistence odlevu, korekce se provádí teplotou přidávané vody a jejím množstvím. Nárůst hmoty je upravován přidáváním hliníkového prášku, při vyšším nárůstu pevností je potřeba rychlejšího vývinu vodíku, pro nakypření hmoty.

E4 Ověření v reálných podmínkách

4.1 Vliv příměsí na tvorbu tobermoritu

Tato část slouží k ověření hypotéz mechanismu vzniku tobermoritu, který je závislý na molárním poměru CaO/SiO₂, případného obsahu sádrovce a hliníku.

Byla tedy vypracována metodika na výrobu směsí, kdy byl použit molární poměr C/S = 0,83 a 1,00, použité suroviny byly křemičitý písek, pálené vápno, popílek z vysokoteplotního spalování, energosádrovec a hydroxid hlinitý. Množství hliníku bylo přepočteno z chemické analýzy vysokoteplotního popílku pro simulaci chování hliníku obsaženého v popílku. Následně byly vzorky uloženy po dobu 7 dní v laboratorním prostředí při zvýšené vlhkosti a teplotě 20 ± 5 °C, pro dosažení rozkladu křemene a tvorby CSH gelů. Dalším krokem bylo autoklávování vzorků v prostředí nasycené vodní páry o teplotě 200 °C a tomu odpovídajícímu tlaku v provozních podmínkách výroby pórobetonu.

Tab. 6 Složení surovinové směsi pro přípravu tobermoritu

(g)	1	2	3	4	5	6	7	8
vápno	46,54	56,08	46,54	56,08	46,54	56,08	46,54	56,08
křem. písek	60,08	60,08	60,08	60,08	60,08	60,08	-	-
popílek	-	-	-	-	-	-	102,70	102,70
energosađrovec	-	-	10,66 (10 %)	5,81 (5 %)	-	-	-	-
Al(OH) ₃	-	-	-	-	15,63	15,63	-	-

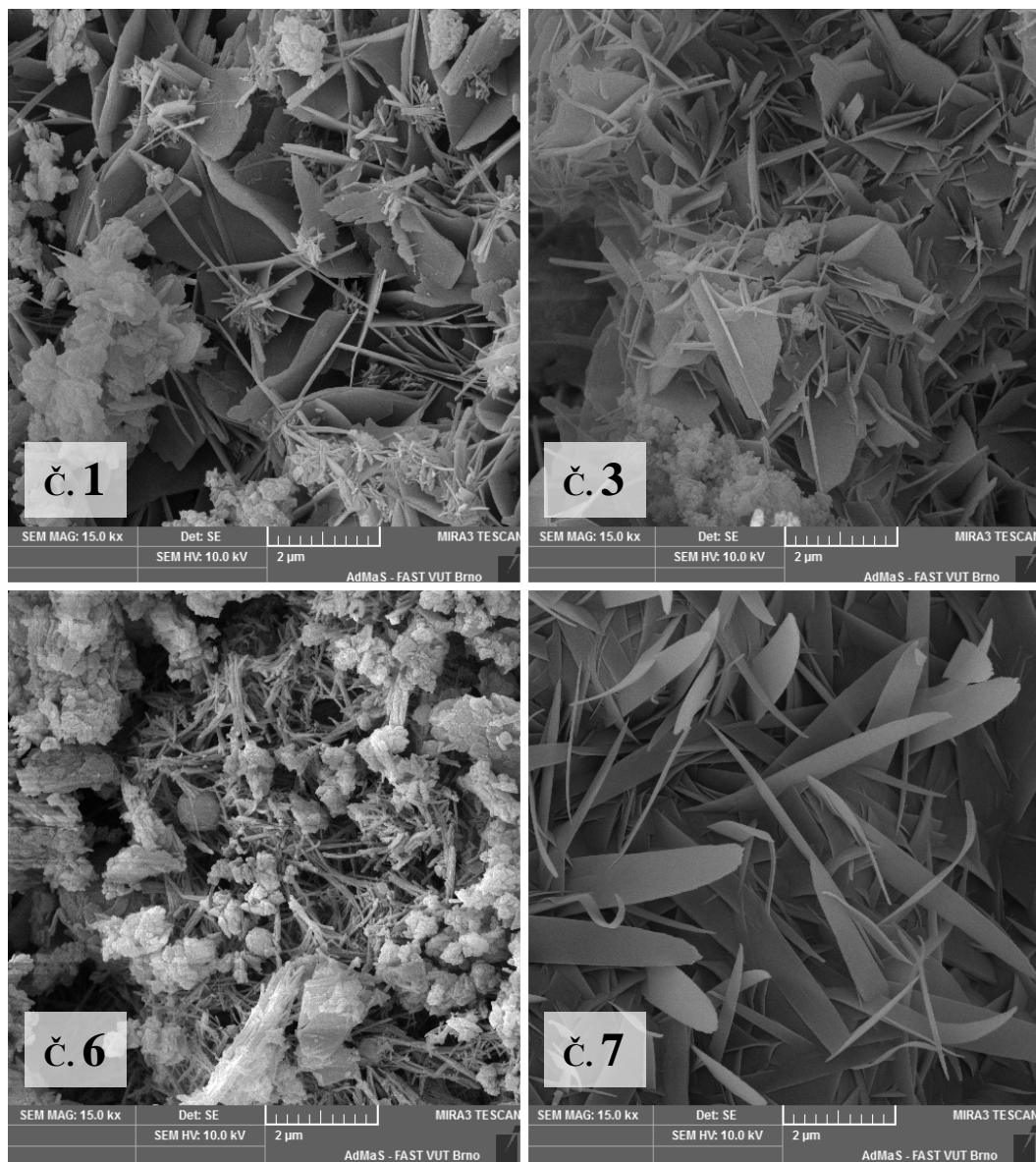
Vzorky byly následně podrobeny RTG analýze a také byly pozorovány na REM mikroskopu. Pomocí analýzy RTG metodou RIETVELD bylo stanoveno přibližné složení mineralogických fází ve vzorcích, které posloužilo pouze orientačně, z důvodu nepřesného stanovení procentuálního zastoupení jednotlivých mineralogických fází.

Vzorky zhotovené pouze z křemičitého písku (č. 1,2) a vápna vykazovaly vysoký obsah tobermoritu. Vyšší obsah tobermoritu měl vzorek č. 1, lze tedy předpokládat, že molární poměr blízký tomu teoretickému, je vhodnější než vyšší, kdy vápno zcela nezreaguje a tvoří se uhličitan vápenatý, který byl zpozorován ve značné míře také na vyhodnocení RTG analýzy.

Vzorky zhotovené s přidavkem sádrovce (č. 3,4) potvrzovaly hypotézy z rešerší literatury. Při obsahu sádrovce 10 % ve vzorku č. 3 bylo pozorováno výrazně vyšší množství tobermoritu než u vzorku č. 4. Lze tedy usoudit, že sádrovec může být prospěšný pro krystalizaci tobermoritu v určitém množství.

Vzorky zhotovené s přidavkem Al(OH)₃ (č. 5,6) vykazovaly poměrně stejné mineralogické složení. RTG analýza ukázala přítomnost katoitu, jehož obsah byl předpokládán z důvodu obsahu hliníku ve směsi. V této oblasti je potřebný další výzkum, hlavně vliv množství hliníku. Pro porovnání je vhodné použít molárního poměru Al/(Al+Si) = 0,01 ~ 0,03. [31]

Vzorky č. 7 a č. 8 byly zhotoveny s použitím popílku z vysokoteplotního spalování. RTG analýza ukázala nižší množství tobermoritu než u vzorků č. 1,2, a také obsah katoitu, a mullitu. Nižší množství tobermoritu při použití popílku, jako při použití křemičitého písku, lze odůvodnit vyšší rozpustností křemičité fáze v popílku, kdy se tvoří CSH fáze s vyšším množstvím křemíku, která hůře krystalizuje na tobermorit. Výhodou popílku v pórobetonu je, že zlepšuje poměr mezi pevností a objemovou hmotností. [19]



Obr. 16 REM snímky vzorků tobermoritu

Elektronová mikroskopie potvrdila tvrzení literatury. U vzorku č. 1 při použití křemičitého písku, jako Si – látky, byly krystaly tobermoritu plošné a destičkové. U vzorku č. 3 při použití křemičitého písku a 10 % sádrovce (podíl na hmotnost suché směsi) byla mikrostruktura obdobná vzorku č. 1. Poškození krystalů tobermoritu nebylo zpozorováno, jak bylo predikováno z rešerše literatury [25]. Lze tedy usuzovat, že sírany mění mikrostrukturu tobermoritu při delších autoklávovacích časech. Ze vzorku č. 6 lze usoudit, že hliník ve směsi urychluje krystalizaci tobermoritu, ale v konečném důsledku vzniká

tobermoritu méně, tím směs obsahuje více CSH gelu, který nevykrytalizoval na tobermorit. Vzorek č. 7 potvrdil fakt, že při použití více reaktivní křemičité látky, s obsahem hliníku, se mění tvar krystalů tobermoritu, z destičkových na více špičaté, a opracované.

4.2 Vliv fluidních popílků na vlastnosti pórobetonu

4.2.1 Rozbor vstupních surovin

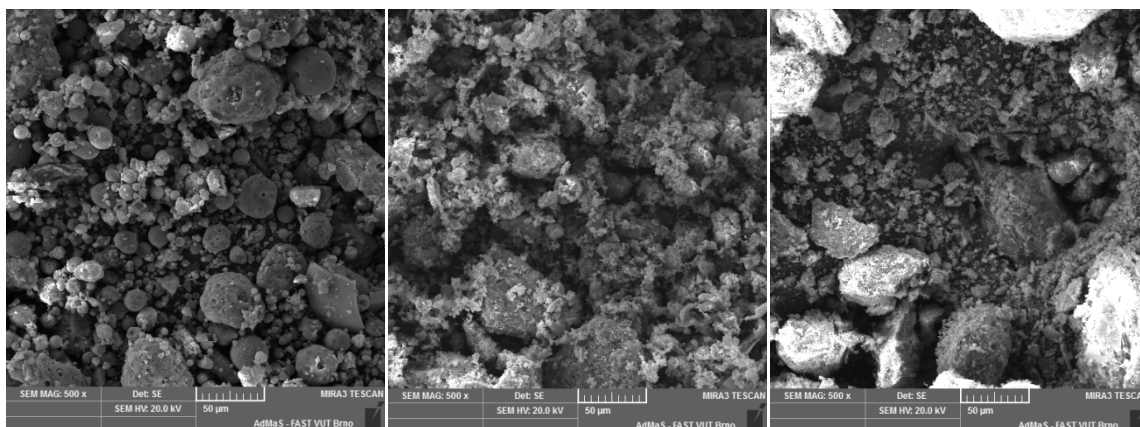
V rámci experimentální části byl sledován vliv vstupních surovin na vlastnosti pórobetonu. K dispozici byly vzorky popílku z vysokoteplotního spalování, popílek z fluidního spalování, ložový popílek, vápno a vápenopopílková směs.

Tyto suroviny byly podrobeny chemické analýze pro získání množství oxidů a pro stanovení mineralogického složení rentgenová difrakční analýza.

Tab. 7 Chemické složení použitých popílků

	Volný CaO	Celkové CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Ztráta žháním
Ložový	10,20	38,20	31,50	9,10	3,61	13,00	0,39
Fluidní úletový	9,60	29,80	36,30	11,90	7,94	9,30	2,11
Vysokoteplotní	0,10	3,57	58,50	19,90	8,73	0,38	-

Z výsledků chemické analýzy lze předpokládat, že vysokoteplotní popílek bude více reaktivní, díky jeho vyššímu obsahu SiO₂ o víc než 20 %, a také díky amorfnímu charakteru tohoto oxidu. Početné zastoupení v popílcích má také oxid hlinitý, tedy lze předpokládat tvorbu hydrogranátu při hlavní reakci [6][10][11][21][22][25], kdy tobermorit nejdřív krystalizuje z CSH fáze a poté krystalizuje z roztoku při rozkladu katoitů.



Obr. 17 (1) vysokoteplotní popílek, (2) fluidní úletový popílek, (3) ložový popel

Při porovnání charakteru popílků ze snímku REM mikroskopu, lze vidět u vysokoteplotního popílku vysoké množství cenosfér. Jeho struktura je amorfní, s velkým

měrným povrchem i díky obsahu cenosfér, které jsou většinou poškozené a tím zvyšují měrný povrch o vnitřní stěnu. Fluidní a ložový popílek se vyznačuje nepravidelnými zrny. Navíc frakce ložového popílku je větší, jelikož jsou zrna obrostlé sádrovcem.

Porovnáním chemického rozboru fluidního a ložového popílku a normy ČSN P 72 2081 – 4, bylo zhodnoceno, že popílky jmenované normě nevyhovují. Neznamená to však, že by byly pro výrobu úplně nevhodné, ale nebudou dostatečně efektivní, a proto se musí mísit s vysokoteplotními popílky pro dosažení požadovaného chemického složení vápenopopílkové směsi, a také pro požadované vlastnosti výsledného produktu.

Výzkum vlivu fluidních popílků na vlastnosti pórobetonu je řešen v následující části práce.

Pro výrobu pórobetonu je dále důležitý poměr CaO/SiO_2 , který byl stanoven z chemického složení vápenopopílkové směsi. Dodržení správného poměru je důležité pro tvorbu tobermoritu. [4][6][7][9]

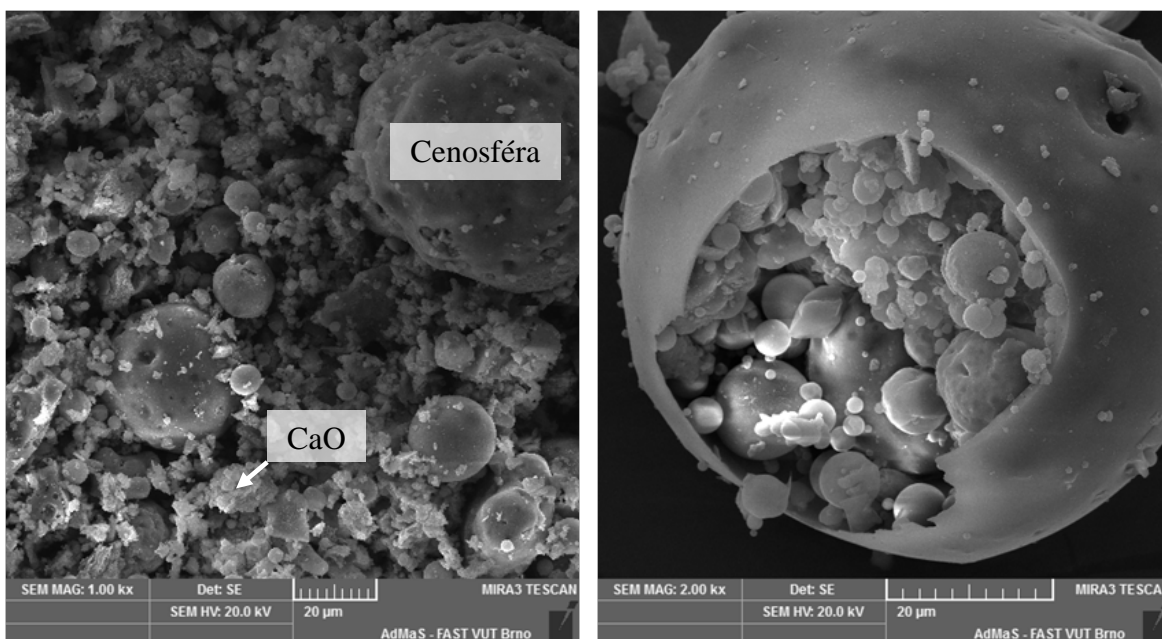
Tab. 8 Chemické složení vápenopopílkové směsi

	Volné CaO	Celkové CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Ztráta žháním
VPS	15,8	26,4	45,1	15,2	6,54	2,9	2,32

$$\text{Poměr } \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = \frac{n(\text{CaO})}{n(\text{SiO}_2)} = \frac{26,4 \cdot 56,0774}{45,1 \cdot 60,0843} = 0,55$$

I když chemická analýza posloužila na určení molárního poměru CaO ku SiO₂, je potřeba brát ohled na obsah SiO₂ z pohledu mineralogie popílku, kdy amorfní fáze popílku je vysoce reaktivní a křemík je rozpouštěn ve velkém objemu, naproti obsahu SiO₂ v mullitu (3Al₂O₃·SiO₂), který je příliš málo rozpustný, a tím se křemík obsažen v mullitu nezúčastňuje hlavní reakce za tvorby CSH fází. [30] Tedy lze předpokládat, že pro každou surovinu bude molární poměr různý, molární poměr existence tobermoritu C/S = (0,8 - 1,0) předpokládáme pro použití u teoretických surovin, které reagují v plném rozsahu.

Na snímku vápenopopílkové směsi (Obr. 18 vlevo), lze vidět rozložení hlavních složek vápna a cenosfér, obsažených ve vysokoteplotním popílku. Na obrázku vpravo, lze vidět cenosféru, která je kulatého tvaru, uvnitř dutá naplněná cenosférami, vzduchem, nebo jiným plynem. Je tvořena většinou oxidem křemičitým a oxidem hlinitým.



Obr. 18 SEM snímek VPS (vlevo), a cenosféry (vpravo)

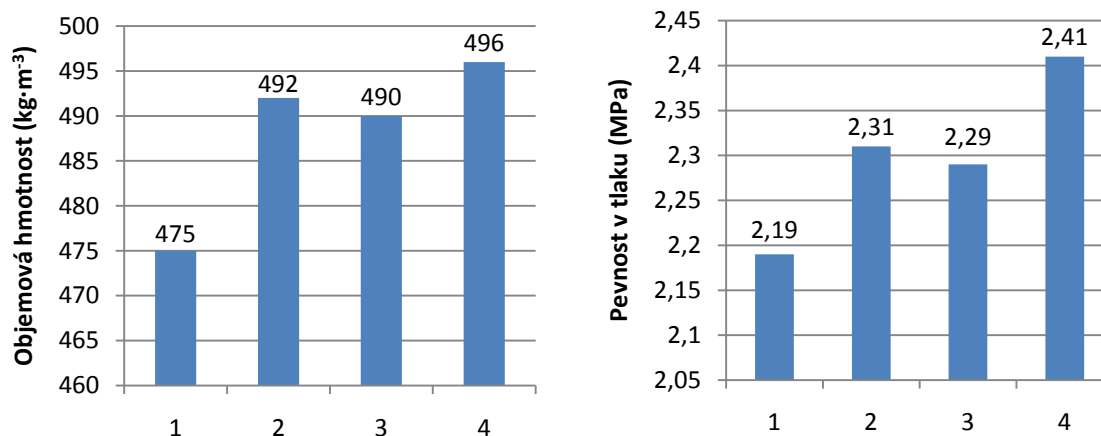
4.2.2 Pozorování vlivu chemického složení fluidních popílků produkovaných v ČR na vlastnosti pórobetonu

Trendem dnešní doby je ekologické spalování uhlí v elektrárnách a teplárnách. Nevýhodou tohoto procesu je produkce méně kvalitních vedlejších energetických produktů z výroby, tj. popílků fluidního spalování. Jejich použití pro produkci pórobetonu je možné jenom částečně. I přes jejich nižší kvalitu, je snahou jejich používání při výrobě pórobetonu. Proto je kladen důraz na studium chemického složení fluidních popílků, a jeho vliv na objemovou hmotnost a pevnost pórobetonu.

Tab. 9 Chemické složení popílku z fluidního spalování uhlí v ČR

Označení popílku	Chemické složení (%)					Objemová hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pevnost v tlaku (MPa)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Celk. SO ₃	ZŽ		
1	22,78	33,35	18,87	8,24	4,77	475	2,19
2	17,17	38,26	25,75	4,77	2,50	492	2,31
3	19,40	32,76	19,17	8,21	3,30	490	2,29
4	29,00	34,72	15,57	5,22	4,53	496	2,41

Pro stanovení vlivu fluidních popílků na vlastnosti pórobetonové hmoty, byly zhotoveny zkušební odlevy pórobetonové směsi s 20% přídavkem fluidních popílků, vztaženém na suchou směs. Optimální doba tuhnutí byla okolo 2 hodin, a doba autoklávování byla cca 11 hodin. Na zkušebních tělesech, o hraně 100 mm, byly provedeny poloprovozní zkoušky, na určení objemové hmotnosti v suchém stavu a pevnost v tlaku.



Obr. 19 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku pórobetonu

Z chemické analýzy je vidět, že nejvyšší obsah oxidu křemičitého má fluidní popílek č. 2. Naproti tomu, nejvyšší pevnost v tlaku má pórobeton zhotoven z fluidního popílku č. 4, i pro jeho nižší obsah oxidu křemičitého.

Lze tedy předpokládat, že na pevnost pórobetonu nemá vliv jenom chemické, ale také mineralogické složení popílků. Kdy právě ve fluidním popílku č. 4 může být obsah oxidu křemičitého reaktivnější naproti vzorku č. 2. Významnou úlohu může také sehrávat obsah CaO v popílku, kdy ve vzorku č. 4 je vyšší o 12 % než ve vzorku č. 2. Vyšší homogenitou těchto dvou složek předpokládáme vyšší reaktivitu za tvorby CSH fází. Důležitým faktorem je také granulometrie popílků, kdy s vyšším měrným povrchem lze předpokládat vyšší reaktivitu směsi, a tím rychlejší tvorbu CSH fází a krystalizaci tobermoritu.

Dalším faktorem při krystalizaci tobermoritu je obsah oxidu hlinitého, který způsobuje tvorbu katoitu. Urychluje krystalizaci tobermoritu v počátečních stádiích, upřednostňuje tvorbu tobermoritu před xonotlitem, v pozdějších stádiích se katoit rozkládá a tobermorit krystalizuje z roztoku. Lze tedy tvrdit, že hliník podporuje tvorbu tobermoritu a tím zlepšuje mechanické vlastnosti pórobetonu.

Pokládám za důležitý další výzkum vlastností fluidních popílků, kdy není důležité jenom chemické složení, ale také jejich mineralogie. Stanovení reaktivity fází obsažených v popílku z fluidního spalování by mělo být hlavním bodem zájmu při snaze jejich využití při výrobě nejen pórobetonu, ale také jiných stavebních materiálů.

4.2.3 Sledování vlivu množství popílku z fluidního spalování při výrobě pórobetonu

Dalším bodem výzkumu je vyhodnocování vlivu množství náhrady vysokoteplotního popílku popílkem fluidním. Byly použity vzorky pórobetonů, při jejichž výrobě byly zachovány receptury a zpracování směsi, jediný rozdíl je v poměru mísení popílků, a to 0 %, 13 % a 23 % náhrady vysokoteplotního popílku fluidním popílkem.

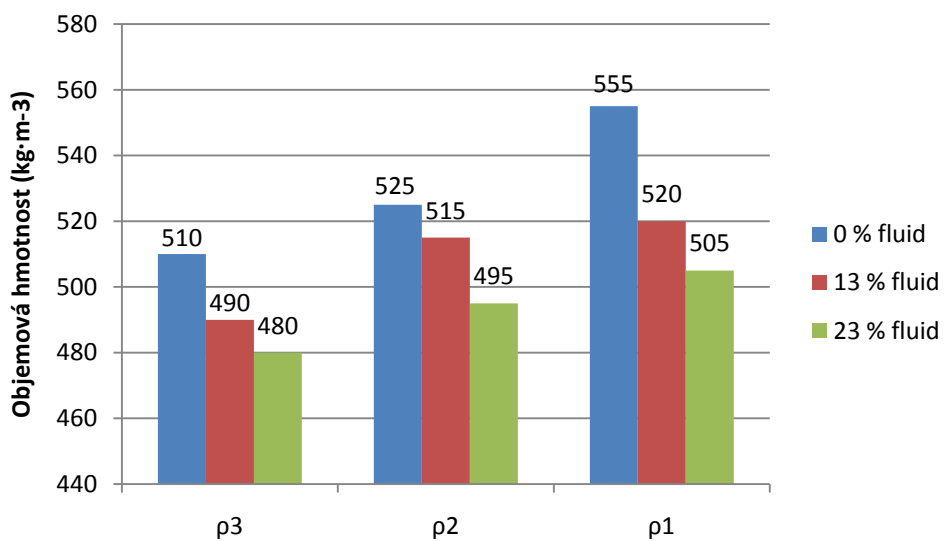
Tab. 10 Chemické složení použitých popílků

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Vysokoteplotní	52,50	26,50	6,05	0,05	1,38	0,94	1,69	0,32
Fluidní	34,99	17,74	6,27	7,92	23,70	1,03	1,22	0,43

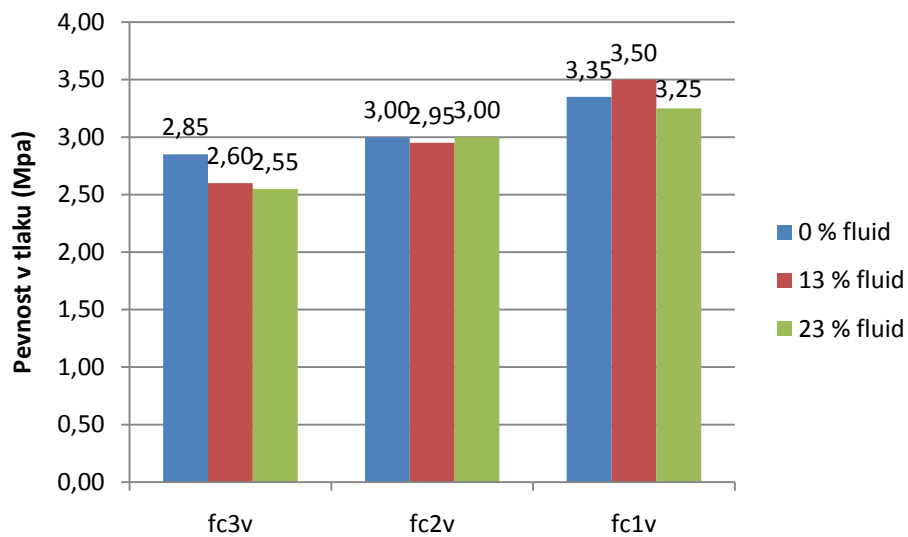
Pro pozorování vlivu množství náhrady vysokoteplotního popílku popílkem z fluidního spalování na mechanické vlastnosti byly zhotoveny krychle o hraně 100 mm. Zkušební sada pozůstává z těles, odebraných ze tří vrstev v směru nárůstu hmoty. Poté byly uloženy v sušárně, po dobu potřebnou pro dosažení konstantní hmotnosti, následně se stanovila objemová hmotnost, pevnost v tlaku a v tahu za ohybu pórobetonu.

Tab. 11 Hodnoty objemových hmotností a pevností pórobetonů (v směru růstu hmoty ↑) s různým obsahem popílku s fluidního spalování

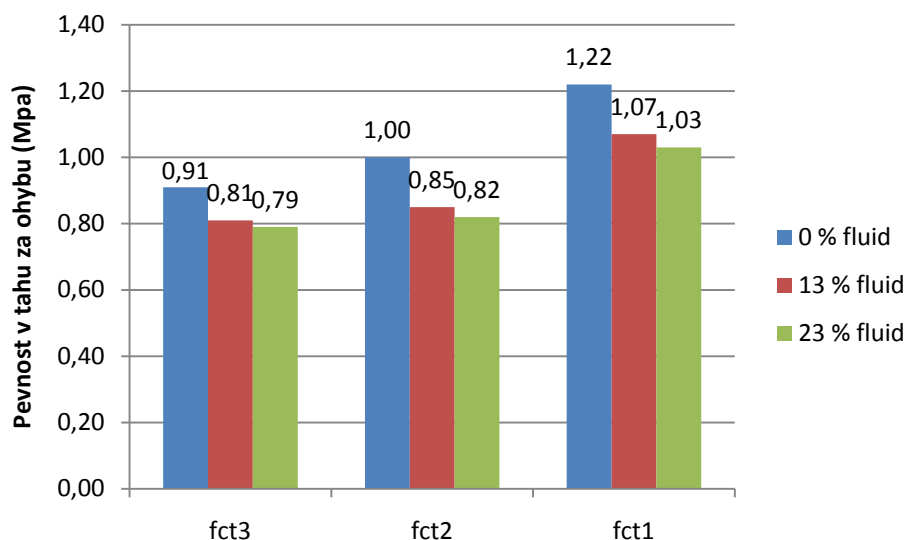
Vlastnost pórobetonu		Vzorek			
		0 % popílku	13 % popílku	23 % popílku	
Objemová hmotnost v suchém stavu [kg.m ⁻³]	↑	ρ ₃	510	490	480
		ρ ₂	525	515	495
		ρ ₁	555	520	505
Pevnost v tlaku [MPa]	↑	f _{c3v}	2,85	2,60	2,55
		f _{c2v}	3,00	2,95	3,00
		f _{c1v}	3,35	3,50	3,25
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	↑	f _{ct3}	0,91	0,81	0,79
		f _{ct2}	1,00	0,85	0,82
		f _{ct1}	1,22	1,07	1,03



Obr. 20 Graf pro objemovou hmotnost pórobetonů



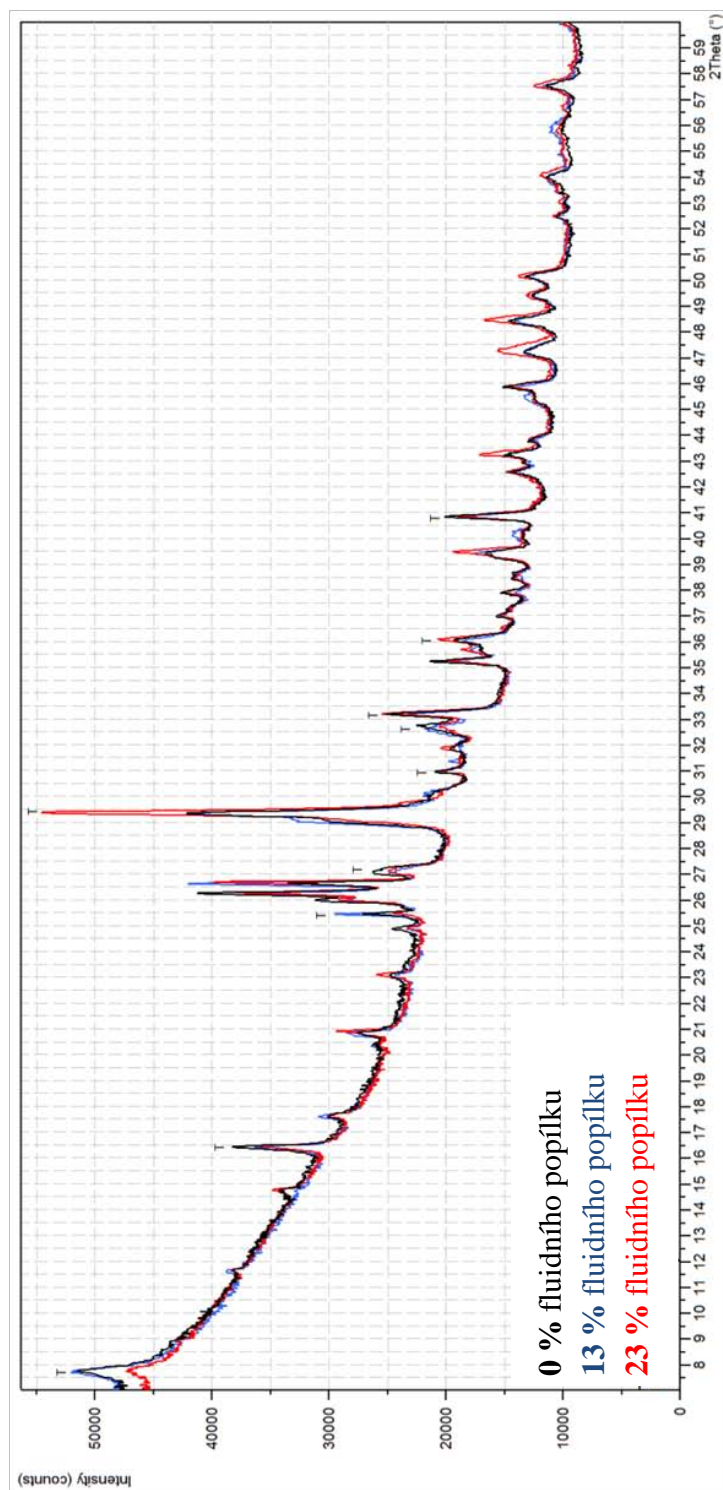
Obr. 21 Graf pro pevnost v tlaku pórobetonů



Obr. 22 Graf pro pevnost v tahu za ohybu pórobetonů

Již porovnání výsledků mechanických vlastností pórobetonů zhotovených s různým procentuálním zastoupením fluidního popílku ve směsi naznačuje zhoršování vlastností produktu při použití fluidních popílků. Tento jev můžeme vysvětlit nižší kvalitou popílků z fluidního spalování uhlí, a to zejména se zřetelem na obsah a formu SiO_2 .

Pro pozorování změn v mikrostruktuře byla použita rentgenová difrakční analýza. Porovnáním difraktogramů lze určit míru zastoupení tobermoritu v jednotlivých vzorcích tobermoritu.



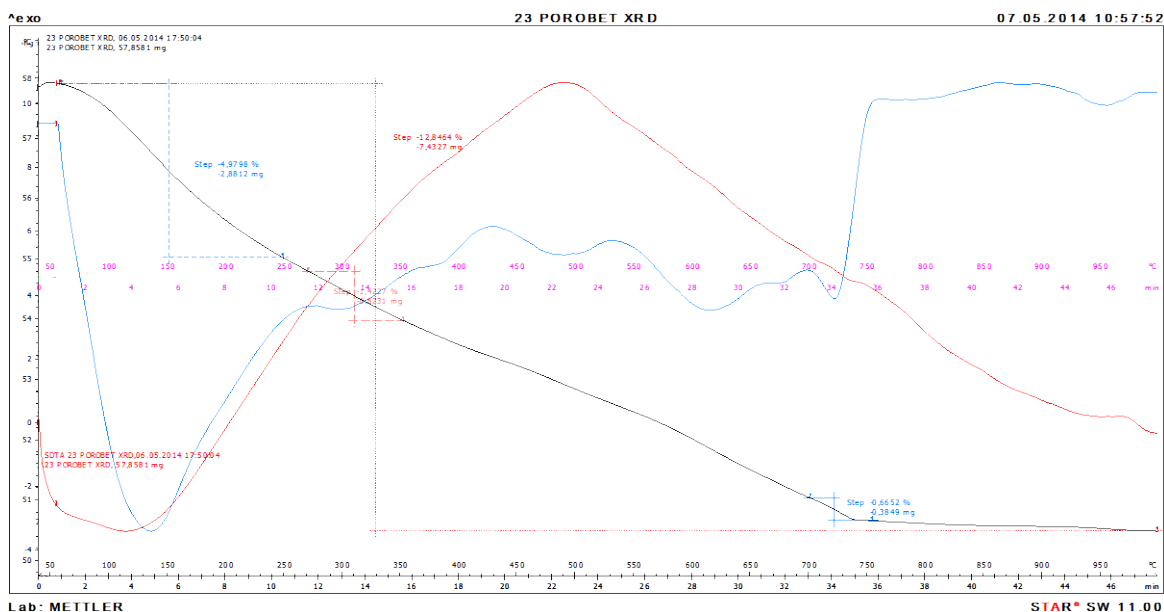
Obr. 23 RTG analýza pórobetonu (*T*-tobermorit)

Na výsledcích RTG analýz je patrné, že s rostoucím podílem fluidního popílku se snižuje intenzita píků příslušných tobermoritu. Při porovnání chemického složení popílků (Tab. 7) je patrný značný rozdíl v obsahu SiO_2 přibližně o 20 %, rozhodujícím vlivem je také charakter SiO_2 v popílcích, který je u vysokoteplotního popílku amorfního charakteru, tím je vysoce reaktivní a intenzita píků tobermoritu je vyšší, lze tedy předpokládat, že křemík obsažen ve fluidních popílcích je málo reaktivní a nezúčastňuje se v plné míře na

tvorbě CSH fází. RTG analýza potvrdila přítomnost katoitu, tím se potvrzují získané informace z rešerší literatury [6][10][11][22]. Vznik katoitu pozitivně ovlivňuje krystalizaci tobermoritu, tento efekt je přímo úměrný množství hliníku ve směsi. V pozdějších stádiích hydrotermální reakce nastává rozpouštění části katoitu, následně krystalizuje tobermorit také z iontů v roztoku.

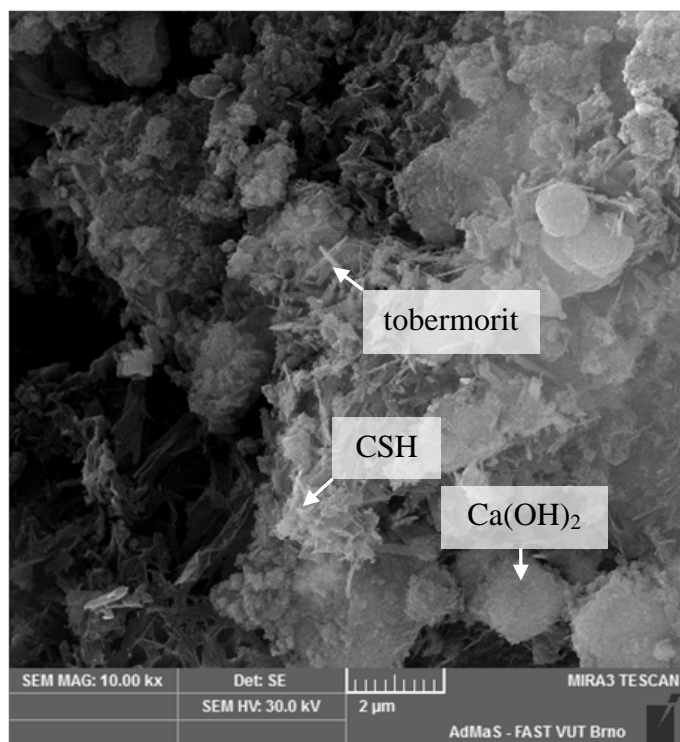
Rozbor rentgenové difrakční analýzy ukázal mimo jiné i obsah minerálů kalcit CaCO_3 , sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a anhydrit CaSO_4 . Obsah kalcitu lze vysvětlit karbonatací tobermoritu, anebo portlanditu. Ve výsledném produktu byl obsažen také mullit z popílku, který je velmi málo reaktivní, a zůstává stabilní během autoklávování [30]. Další analýzou pro stanovení mineralogického složení byla DTA analýza. Tato analýza upřesňuje složení pórobetonu [23][24], a to:

- 60 – 150 °C odpařování povrchové a hydrátové vody
- 290 °C rozklad CSH fází
- 300 °C proměna 11 Å tobermoritu na 9 Å tobermorit
- 260 – 350 °C rozklad hydrogranátu
- 350 – 500 °C rozklad portlanditu a sádrovce
- 530 – 650 °C rozklad karbonatizované CSH fáze
- 750 – 780 °C rozklad lépe vykrystalizovaného kalcitu, který je tepelně stálější
- 420 – 900 °C vyvrcholení tepelných rozkladů portlanditu, sádrovce karbonatizovaného mikrokryalického CSH produktu a modifikací CaCO_3

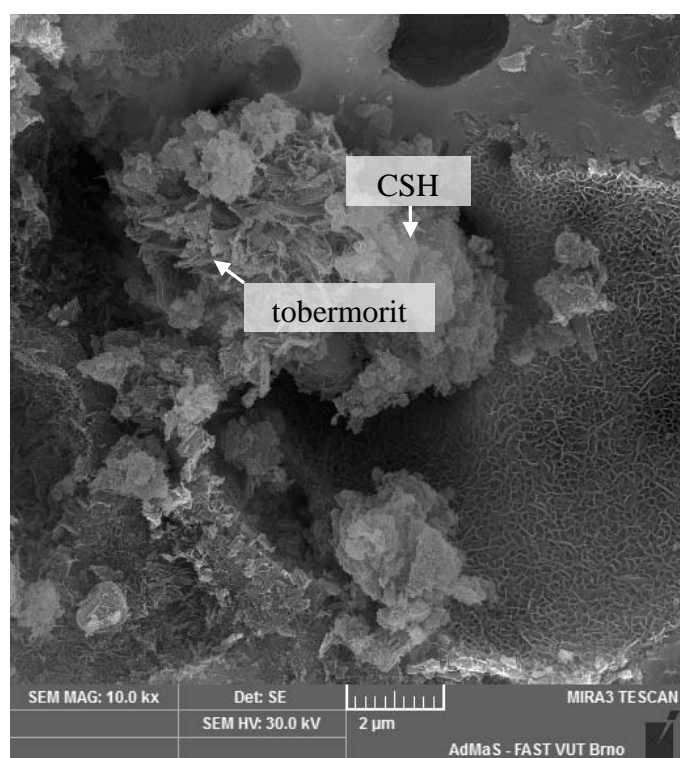


Obr. 24 DTA analýza pórobetonu s 23 % obsahem fluidního popílku

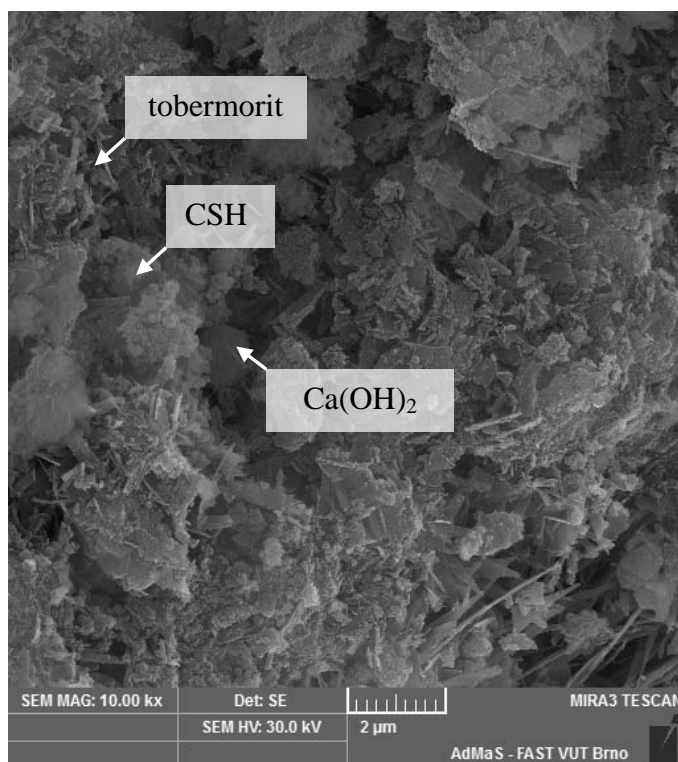
Pro pozorování mikrostruktury pórobetonu byla použita elektronová mikroskopie. Na vzorcích bylo sledováno mineralogické složení a posouzení vlivu fluidního popílku na tvorbu tobermoritu. Na snímcích lze pozorovat krystaly tobermoritu, které mají tvar plochých lístků až latěk. Dále portlandit, CSH gel.



Obr. 25 REM snímek pórobetonu s 0% množstvím fluidním popílkem



Obr. 26 REM snímek pórobetonu s 13 % množstvím fluidního popílku



Obr. 27 REM snímek pórobetonu s 23 % množstvím fluidního popílku

Na REM snímcích lze vidět trend snižování množství tobermoritu, díky menší reaktivitě fluidního popílku, jak bylo předpovězeno na základě rešerší literatury. Je patrné vidět také CSH gel, který nevykrytalizoval na tobermorit, lze tedy předpokládat, že je to zapříčiněno menším molárním poměrem C/S gelu, díky vyšší reaktivitě vysokoteplotního popílku. [27]

4.3 Shrnutí praktické části

Vliv příměsí na tvorbu tobermoritu

- Při použití křemičitého písku, je pozorována výrazně vyšší tvorba tobermoritu, než při použití vysokoteplotního popílku. Vytvořený CSH gel lépe krystalizuje na tobermorit. [4][6][9]
- Sádrovec pozitivně ovlivňuje krystalizaci tobermoritu. Zpomaluje reakci výchozích látek, vznik CSH produktů probíhá pozvolna, a zlepšuje jejich kvalitu. Vliv množství sádrovce je proměnný na základě C/S poměru. [14][15][16]
- Při obsahu hliníku ve směsi je tvořen katoit, který se v pozdějších stádiích reakce podílí na tvorbě tobermoritu. [6][10][21][22]
- Na tvorbě tobermoritu, při použití popílku, se nejvíce zúčastňuje skelná fáze oxidu křemičitého, obsažená ve vysokoteplotním popílku. Vysoká reaktivita křemičité látky způsobuje nižší celkový obsah tobermoritu. Křemík obsažen v mullitu téměř nereaguje. Při použití popílku byla zpozorována největší změna tvaru krystalů tobermoritu, kdy měli tvar pírek.

Rozbor vstupních surovin

- Chemická analýza poukázala na vyšší obsah oxidu křemičitého u vysokoteplotního popílku.
- Ložový a úletový fluidní popílek obsahují přibližně o 20 % méně oxidu křemičitého, jako vysokoteplotní popílek. Navíc obsahují značný obsah oxidu vápenatého.
- Lze tedy tvrdit, že vysokoteplotní popílek se vyznačuje vyšší reaktivitou, jako fluidní popílek, i díky obsahu cenosfér, které jsou amorfního charakteru.
- Molární poměr C/S je určován pouze z aktivních oxidů, které reagují za vzniku CSH produktů. Lze tedy tvrdit, že chemická analýza popílků není dostačující na stanovení C/S poměru. A to z důvodu, že nejaktivnější složka v popílku je amorfní fáze SiO₂, a mullit, který oxid obsahuje také, do reakce nevstupuje. Proto by měl být obsah oxidu křemičitého v popílku, snížen o obsah minerálů, obsahujících SiO₂, které do reakce nevstupují.

Pozorování vlivu chemického složení fluidních popílků produkovaných v ČR na vlastnosti pórobetonu

- Významný vliv na mechanické vlastnosti pórobetonu má množství oxidu křemičitého, obsaženého ve fluidním popílku. Je klíčovou složkou při vzniku CSH produktů.
- Zásadní vliv má charakter a množství mineralogických fází ve fluidním popílku a jejich reaktivita. Zejména pak ty s obsahem oxidu křemičitého, kdy se může lišit rozpustnost fází, a jejich vliv při vzniku CSH produktů.
- Pozitivní vliv má také obsah oxidu vápenatého ve fluidním popílku. Při jeho vyšším obsahu dosahoval pórobeton vyšších pevností.
- Důležitým faktorem je také granulometrie popílků, kdy velikost zrn a jejich měrný povrch ovlivňují jejich reaktivitu. Při výrobě pórobetonu je proto důležité mletí popílku při jejich používání.

Sledování vlivu množství popílků z fluidního spalování při výrobě pórobetonu

- Fluidní popílek zhoršuje mechanické vlastnosti pórobetonu.
- Při mikroskopickém pozorování mikrostruktury pórobetonu byly viditelné krystaly tobermoritu, portlanditu, CSH gelů a také nezreagovaných vstupních surovin.
- Při použití vyššího množství fluidního popílku byla zpozorována nižší tvorba tobermoritu.
- Je potřeba zkoumat vliv fluidního popílku na vlastnosti pórobetonu, a maximalizovat jeho použití při výrobě pórobetonu, z ekonomického a ekologického důvodu.

E5 Návrh metodiky stanovení vlivu vstupních surovin na tvorbu tobermoritu

Metodika další činnosti

Rešerší literatury a výzkumem v oblasti tvorby tobermoritických fází v bakalářské práci slouží jako podklad pro budoucí výzkum této tematiky. V dnešní době je snaha spalovat uhlí efektivně, ekologicky a ekonomicky výhodně. Proto stoupá produkce popílků z fluidního spalování a je důležité hledat způsoby jejich efektivnějšího využití, například při výrobě autoklávovaných popílkových pórobetonů.

Vliv na tvorbu tobermoritických fází má hlavně surovinová základna pro jeho přípravu a charakter hydrotermálních reakcí. Jako základ pro porovnání výsledku, poslouží suroviny křemičitý písek a mikrosilika. Oba materiály jsou charakteristické svou čistotou v obsahu SiO_2 , avšak s různou reaktivitou. Po výzkumu těchto složek bude důraz ve výzkumu zaměřen na zkoumání chemického a mineralogického složení vysokoteplotních, a následně fluidních popílcích, míru reaktivity obsažených fází, a jejich vliv na vznik tobermoritických fází. Za důležitý faktor se pokládá také reaktivita a druh použitého vápna.

Začátkem studie by měl být výzkum charakteru vstupních surovin, se zřetelem na reaktivitu křemičitých materiálů. Dalším krokem je mísení křemičitých a vápenatých surovin, s různým molárním poměr C/S. Za důležité je považován výzkum vlivu sádrovce, jehož efekt je proměnný na základě molárního poměru C/S a charakteru výchozích látek. Na tvorbu hlavních mineralogických fází má vliv také doba autoklávování. Doporučuje se doba zkrácená 4 hod., provozní 12 hod., a dlouhá 24 hod.

Metodika analýz

Prvotním cílem bude určení chemického složení vstupních surovin (vápno, křemičitý písek, mikrosilika, vysokoteplotní a fluidní popílek, sádrovec), a to na obsah oxidů (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , Fe_2O_3). Dále je potřeba určit mineralogii popílků, a jejich reaktivitu. Důležité je také určení vlastností vápna, se zřetelem na jeho vydatnost a reaktivitu.

Pro analýzy vzorků je doporučeno použití rentgenové difrakční analýzy. V záznamech analýzy, difraktogramech, je důležité sledování intenzity píků tobermoritu, mullitu, nezreagovaného křemene, portlanditu, kalcitu a sádrovce. Intenzita píků tobermoritu naznačuje množství vykrystalizovaného CSH gelu, a zároveň výška pozadí difraktogramu naznačuje obsah amorfní fáze. Kalcit, míru využití vápna, a křemen míru reaktivity této složky. Obsah mullitu potvrzuje nízkou reaktivitu této složky.

Tab. 12 Charakteristický difrakční úhel pro pozorované mineralogické fáze

Minerál		Difrakční úhel 2 Θ (°)			
tobermorit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,00	16,20	29,10	31,90
kalcit	CaCO_3	29,40	39,40	43,20	47,50
portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	18,20	34,20	47,30	51,00
křemen	SiO_2	20,80	26,60	50,20	60,00
sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,70	20,80	29,20	33,40
katoit	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$; $x = 1,5-3,0$	10,80	20,70	30,20	40,00

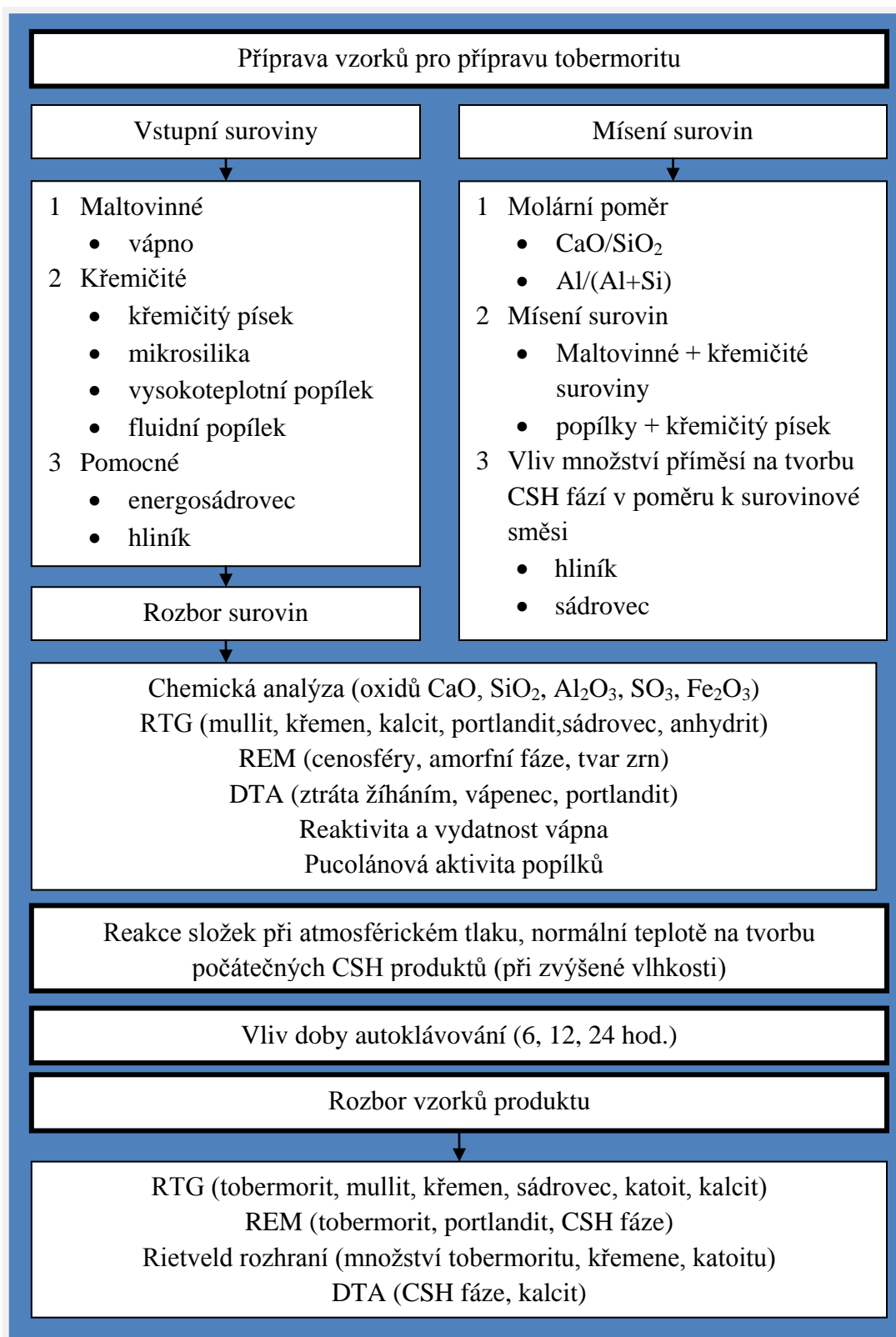
DTA analýza poslouží pro určení množství mineralogického složení vzorků. Každá fáze je charakteristická teplotou rozkladu, viz. Tab. 13.

Tab. 13 Teploty rozkladu mineralogických fází

Teplota (°C)	Mineralogická fáze
60 – 150	Odpařování povrchové a hydrátové vody
290	Rozklad CSH fází
300	Proměna 11 Å tobermoritu na 9 Å tobermorit
260 - 350	Rozklad hydrogranátu
350 – 500	Rozklad portlanditu a sádrovce
530 - 650	Rozklad karbonatované CSH fáze
750 - 750	Rozklad lépe vykrytalizovaného kalcitu

Na určení množství mineralogických složek může také posloužit analýza Rietveld rozhraním, zde je důležité precizní vypracování analýzy, pro co nejpřesnější možné vyhodnocení. Na závěr je doporučeno sledování mineralogie vzorků pod elektronovým mikroskopem, a to tobermoritu, portlanditu, CSH gelu, křemene, katoitu a další. Důraz je kladen na tvar, velikost, a poškození krystalů, způsobené dobou autoklávování, a použitými surovinami.

Na základě požadavků pro výzkum vlivu vstupních surovin na tvorbu tobermoritu bylo zhotoveno schéma postupu prací. Začátkem práce je výběr vhodných surovin, které reprezentují vliv rozpustnosti křemičitých látek na tvorbu CSH fází. Dále je potřebné jejich mísení se zřetelem na požadované složení, s pohledem na molární poměr C/S. Pro každou analýzu byly vypsány hlavní sledované vlastnosti vstupních surovin a výsledného produktu. Metodika práce slouží pro usnadnění výzkumu, na jejíž vypracování posloužili znalosti získané z rešerší literatury.



Obr. 28 Schéma metodiky práce

ZÁVĚR

Cílem práce bylo zhodnotit vliv vstupních surovin na parametry a především mikrostrukturu pórobetonu. Na základě rozsáhlé rešerše zahraniční literatury bylo zjištěno, že při použití méně rozpustné křemičité látky, například křemičitého písku, vytvořené CSH gely vykazovaly vyšší C/S poměr. Jejich řetězce byly kratší a krystalizace jednodušší. Kdyžto při použití více reaktivní křemičité látky, např. mikrosiliky, popílku, vznikali CSH gely bohaté na křemík, a tím byla krystalizace na tobermorit obtížnější, i díky dlouhým řetězcům gelu. Hliník obsažen v popílku zrychluje krystalizaci tobermoritu, vytváří katoit, který se také podílí na jeho tvorbě, a mění jeho tvar krystalů. I přes fakta, je v konečném důsledku množství tobermoritu ve výsledném produktu menší. Pozitivní vliv na krystalizaci tobermoritu má také sádrovec. Způsobuje mírný průběh reakce, a tobermorit může krystalizovat pozvolněji. Při delších autoklávovacích časech způsobuje porušení krystalů, díky substituci do jeho krystalické mřížky.

Výše uvedené zkušenosti byly ověřeny a potvrzeny laboratorním zkoušením. Bylo také navíc zjištěno, že tvar krystalů tobermoritu, při použití popílku, připomínal tvar latek, anebo pírek. Úlohou experimentální části bylo studium popílků z klasického a fluidního spalování uhlí, a jejich vliv na vlastnosti pórobetonu. Vysokoteplotní popílek je charakterizován vyšším obsahem oxidu křemičitého, který je hlavně v amorfni fázi. Při mikroskopickém pozorování je výrazný také obsah cenosfér, které jsou právě amorfniho charakteru. Proto jsou vysokoteplotní popílků kvalitnější a lépe použitelné. Fluidní popílků obsahují méně oxidu křemičitého, obsahují také vysoký obsah oxidu vápenatého a sírany. Při ověřování vlivu fluidních popílků bylo zjištěno, že jsou pro výrobu pórobetonu méně vhodné. Zhoršují mechanické vlastnosti, také snižují krystalizaci tobermoritu. Přesto jsou používány i pro jejich pozitivní vlastnosti, a to jako náhrada vápna, zlepšení reologie, urychlováním tuhnutí před řezáním, nižší cenu atd.

Studium popílků na tvorbu tobermoritických fází je obtížné. Důvodem je jejich heterogenní složení, a míra reaktivity jednotlivých složek popílků. Z celkového obsahu oxidu křemičitého, se při hlavní reakci podílí jenom jeho část. A to díky mineralogickým fázím, které obsahují křemík, a díky jejich malé rozpustnosti zůstávají nezměněny. Proto je důležité určení kvantitativního mineralogického složení popílků, a studium reaktivity jednotlivých složek. Technologie výroby pórobetonu a pochopení dějů při tvorbě mineralogických fází je komplexní téma. Pro pochopení a predikci vývoje pórobetonové směsi je důležité pochopit základním dějům. Proto je potřebné zkoumat toto téma od počátku a v čistě chemickém měřítku. Sledovat vliv vstupních surovin, hlavně křemičitých složek, na tvorbu tobermoritu, poměr jejich mísení a vliv doby autoklávování na jeho tvorbu.

Považuje se za důležité další zkoumání mechanismu vzniku tobermoritu. Proto byla navržena metodika postupu budoucí experimentální činnosti. Zaměřuje se na výzkum vlivu vstupních surovin. Poslouží na využití rozsáhlých vědomostí získaných z rešerší zahraniční literatury, a určení reaktivity jednotlivých fází v surovinové směsi. Pro postup práce byla také navržena metodika vyhodnocení analýz pro optimální popis vlivu vstupních surovin na mechanismus vývinu a kvalitu výsledného tobermoritu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DROCHYTKA R., *Pórobeton*, Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 1999, 156 s. ISBN 80-214-1476-6.
- [2] SVOBODA L., a kol., *Stavební hmoty*, JAGA GROUP s.r.o., 2009, 400 s., ISBN 978-80-8076-057-1.
- [3] MATOUŠEK M., *Lehké stavební látky – díl III*, páté nezměněné vydání Brno: VUT, 1987, 96 s.
- [4] BRANDŠTETR J., ŠAUMAN Z., *Teorie struktury stavebních látek*, druhé přepracované vydání Brno: VUT, 1979, 258 s.
- [5] FEČKO P., *Popílky*, Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2003, 187 s., ISBN 80-248-0327-5.
- [6] MATSUI K., KIKUMA J., TSUNASHIMA M., ISHIKAWA T., MATSUNO S., OGAWA A., SATO M., In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, *Cement and Concrete Research* 41, 2011, pp. 510 - 519.
- [7] SHAW S., CLARK S.M., HENDERSON C.M.B., Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermoritu ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an in situ synchrotron study, *Chemical Geology* 167, 2000, pp. 129 - 140.
- [8] KIKUMA J., TSUNASHIMA M., ISHIKAWA T., MATSUNO S., OGAWA A., MATSUI K., SATO M., Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studies by in-situ time-resolved X-ray diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2011, pp. 2066 - 2074.
- [9] HOUSTON J.H., MAXWELL R.S., CARROLL S.A., Transformation of meta-stable calcium silica hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy, *Geochemical Transactions* v.10, 2009, 1.
- [10] SIAUCIUNAS R., BALTUSNIKAS A., Influence of SiO_2 modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cement and Concrete Research* 33, 2003, pp. 1789 - 1793.
- [11] HUBER M., FEHR K.T., ZUEM S.G., Kinetics of Al-tobermorite formation under hydrothermal conditions, *Proceedings of Joint 6th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 4th International Conference on Solvo-Thermal Reactions, Tokyo, Japan*, 2000, pp. 274-277.
- [12] BALTAKIS K., SIAUCIUNAS R., Influence of gypsum additive on the gyrolite formation process, *Cement and Concrete Research* 40, 2010, pp. 376 - 383.
- [13] KRZHEMINSKIJ S.A., KROJCHUK L.A., KOTIKOVA Z.P., BRUSNITSKAJA L.M., The influence of gypsum on the reaction rate of calcium oxide during hydrothermal treatment of silicate products and its strength, *VNIISTROM Works* 24 (52), 1972, pp. 15 - 22.
- [14] KUATBAEV K.K., Physical and chemical properties of hardening and durability processes of hydrothermally treated aluminum silicate and silicate materials, *Almaty: PhD thesis*, 1982.

- [15] GRABKO S.I., Research of an opportunity of optimization of technology shale-sand hydrothermally treated concrete, *Tallinn: PhD thesis*, 1975.
- [16] VEKTARIS R., LESKAUSKAS B., SASNAUSKAS K., The influence of gypsum additives on formation process of low-base calcium silicate hydrates, *Proceedings: Research of buildings materials, Vilnius*, 1987.
- [17] BUDNIKOV P.P., KROJCHUK I.A., Hydrothermally treated building materials, *J.D.M Mendeleev Chem. Soc. 13 (2)*, 1986, pp. 176 - 181.
- [18] SAKIYAMA M., MITSUDA T., Influence of gypsum on formation of tobermorite, *Review of 31st General Meeting, The Cement Association of Japan, Tokyo*, 1977, pp. 35 - 36.
- [19] KURAMA H., TOPÇU İ.B., KARAKURT C., Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash, *Journal of materials processing technology 209*, 2009, s. 767-773.
- [20] TUNEGA D., ZAOUI A., Understanding Of Bonding and Mechanical Characteristics of Cementitious Mineral Tobermorite From First Principles, *Journal of Computational Chemistry vol. 32, Issue 2*, 2010.
- [21] KANEHIRA S., KANAMORI S., NAGASHIMA K., SAEKI T., VISBAL H., FUKUI T., HIRAO K., Controllable hydrogen release via aluminum powder corrosion in calcium hydroxide solutions, *Journal of Asian Ceramic Societies 1*, 2013, pp. 296 – 303.
- [22] NOCUŃ-WCZELIK W., Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions, *Cement and Concrete Research 27*, 1997, pp. 83-92.
- [23] BALKOVIC S., DRÁBIK M., Fluidný popolček vo výrobe pórobetonu, *Silitech*, 2010.
- [24] KLIMESCH D., RAY A., DTA – TGA evaluations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system treated hydrothermally, *Thermochimica Acta 334*, 1999, pp. 115 – 122.
- [25] MOSTAFA N.Y., SHALTOUT A.A., OMAR H., ABO-EL-ENEIN S.A., Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites, *Journal of Alloys and Compounds 467*, 2009, pp. 332 – 337.
- [26] RÍOS C.A., WILLIAMS C.D., FULLEN M.A., Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite on the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system: A comparative study, *Applied Clay Science 43*, 2009, pp. 228 – 237.
- [27] MOSTAFA N.Y., EL-HEMALY S.A.S., AL-WAKEEL E.I., EL-KORASHY S.A., Activity of silica fume and dealuminated kaolin at different temperatures, *Cement and Concrete research 31*, 2001, pp. 905 – 911.
- [28] SAOÛT G.L., LÉCOLIER E., RIVEREAU A., ZANNI H., Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part II: Low permeability class G oilwell cement, *Cement and Concrete Research 36*, 2006, pp. 428 – 433.

- [29] ZHANG Z., QIAN J., YOU C., HU C., Use of circulating fluidized bed combustion fly ash and slag in autoclave brick, *Construction and Building Materials* 35, 2012, pp. 109 – 116.
- [30] JING Z., JIN F., HASHIDA T., YAMASAKI N., ISHIDA E.H., Influence of additions of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag, *Cement and Concrete Research* 38, 2008, pp. 976 – 982.
- [31] ISU N., ISHIDA H., MITSUDA T., Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (I) tobermorite formation, *Cement and Concrete Research* 25, 1995, p. 243 – 248.
- [32] ČSN P ENV 459 – 1. *Stavební vápno: Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody.* 1996.
- [33] ČSN EN 459 – 2. *Stavební vápno: Část 2: Zkušební metody.* 2011
- [34] ČSN P ENV 197 – 1. *Složení, jakostní požadavky a kritéria pro stanovení shody: Část 1: Cementy pro obecné použití.* 1992
- [35] ČSN 72 2072 – 5. *Popílek pro stavební účely: Část 5: Popílek pro výrobu pórobetonu.* 1992
- [36] ČSN P 72 2081 – 4. *Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely: Část 4: Fluidní popel a popílek pro výrobu pórobetonu.* 2001

SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Grafické znázornění změn teploty v jednotlivých fázích autoklávování</i>	<i>16</i>
<i>Obr. 2 Grafické znázornění změn tlaku v jednotlivých fázích autoklávování</i>	<i>16</i>
<i>Obr. 3 Schéma technologie výroby popílkových pórobetonu</i>	<i>21</i>
<i>Obr. 4 Typický průběh uvolňování plynu v závislosti na čase (I), RTG analýza produktů reakce Al a Ca(OH)₂ (II).....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 5 Model koroze hliníkového prášku v roztoku hydroxidu vápenatého.....</i>	<i>24</i>
<i>Obr. 6 Rozpustnost Ca(OH)₂, β-křemene a amorfního SiO₂ ve vodě za různých teplot.....</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 7 Hypotetický fázový diagram CaO – SiO₂ – H₂O podle Bosseye</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 8 Základní stavební jednotka struktury tobermoritu.....</i>	<i>28</i>
<i>Obr. 9 Uspořádání vrstev ve struktuře tobermoritu.....</i>	<i>28</i>
<i>Obr. 10 SEM snímky (a) čistého tobermoritu, (B) tobermoritu s přidavkem hliníku, autoklávovaných 24 hod.</i>	<i>31</i>
<i>Obr. 11 REM snímky (a) tobermoritu s přidavkem iontů hliníku a síranu, (b) tobermoritu s přidavkem iontů síranu, autoklávovaných 24 hod.</i>	<i>31</i>
<i>Obr. 12 Prostorové uspořádání xonotlitu v ploše ac</i>	<i>32</i>
<i>Obr. 13 Mikrostruktura pórobetonu při nahrazení písku popílkem v 25 % (vlevo) a 75 % (vpravo) podílu</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 14 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku směsí s různým poměrem písek/popílek</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 15 Schematický průběh tuhnutí a nárůstu hmoty</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 16 REM snímky vzorků tobermoritu.....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 17 (1) vysokoteplotní popílek, (2) fluidní úletový popílek, (3) ložový popel.....</i>	<i>42</i>
<i>Obr. 18 SEM snímek VPS (vlevo), a cenosféry (vpravo).....</i>	<i>44</i>

<i>Obr. 19</i>	<i>Objemová hmotnost a pevnost v tlaku pórobetonu</i>	<i>45</i>
<i>Obr. 20</i>	<i>Graf pro objemovou hmotnost pórobetonů</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 21</i>	<i>Graf pro pevnost v tlaku pórobetonů</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 22</i>	<i>Graf pro pevnost v tahu za ohybu pórobetonů</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 23</i>	<i>RTG analýza pórobetonu (T-tobermorit)</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 24</i>	<i>DTA analýza pórobetonu s 23 % obsahem fluidního popílku</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 25</i>	<i>REM snímek pórobetonu s 0 % množstvím fluidním popílkem</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 26</i>	<i>REM snímek pórobetonu s 13 % množstvím fluidního popílku</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 27</i>	<i>REM snímek pórobetonu s 23 % množstvím fluidního popílku</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 28</i>	<i>Schéma metodiky práce</i>	<i>56</i>

SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK

<i>Tab. 1</i>	<i>Požadavky na vápno dle ČSN EN 459 - 2</i>	<i>17</i>
<i>Tab. 2</i>	<i>Požadavky na vlastnosti popílku dle ČSN 72 2072 - 5</i>	<i>18</i>
<i>Tab. 3</i>	<i>Požadavky na vlastnosti fluidního popílku dle ČSN P 72 2081 - 4</i>	<i>19</i>
<i>Tab. 4</i>	<i>Požadavky na vlastnosti hliníkového prášku</i>	<i>19</i>
<i>Tab. 5</i>	<i>Klasifikace minerálů skupiny tobermoritů</i>	<i>27</i>
<i>Tab. 6</i>	<i>Složení surovinové směsi pro přípravu tobermoritu</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 7</i>	<i>Chemické složení použitých popílků</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 8</i>	<i>Chemické složení vápenopopílkové směsi</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 9</i>	<i>Chemické složení popílku z fluidního spalování uhlí v ČR</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 10</i>	<i>Chemické složení použitých popílků</i>	<i>46</i>
<i>Tab. 11</i>	<i>Hodnoty objemových hmotností a pevností pórobetonů (v směru růstu hmoty ↑)</i>	<i>46</i>
<i>Tab. 12</i>	<i>Charakteristický difrakční úhel pro pozorované mineralogické fáze</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 13</i>	<i>Teploty rozkladu mineralogických fází</i>	<i>55</i>