

**České vysoké učení technické v Praze**

**Fakulta stavební**

Katedra technologie staveb



**Sulfátovápenaté pojivo na bázi popelovin po fluidním  
spoluspalování uhlí**

Sulfate-calcium binder based on ashes from fluidised bed coal  
combustion

**HABILITAČNÍ PRÁCE**



## **Poděkování**

Na tomto místě se sluší poděkovat kolegům, vědeckým institucím, průmyslovým partnerům a dalším osobám, se kterými jsem měl možnost spolupracovat na projektech a úkolech přímo souvisejících s touto prací, ale i všem ostatním, kteří mi umožnili pracovat v tvůrčím a přátelském prostředí.

Zvláštní díky patří kolegům z VŠCHT Praha, zejména Martině Šídlové za její cenné připomínky, podporu při sestavování této práce a skvělou spolupráci na společných výzkumných projektech. Děkuji též Františku Škvárovi za vynikající myšlenky, díky kterým vznikla řada společných vědeckých prací a projektů.

Ráby bych poděkoval též průmyslovým partnerům, díky kterým získal obsah výzkumu i praktickou formu. Díky Romanu Snopovi a Petru Formáčkovi z ČEZ Energetické produkty s.r.o. za jejich podporu a nasazení s jakým dokázali zcela nové a předtím průmyslově neověřené materiály, výrobky a postupy prosadit a aplikovat v praxi.

Naposlední díky patří kolegům z Katedry technologie staveb FSv ČVUT v Praze a jejímu vedoucímu a mému bývalému školiteli Pavlu Svobodovi za podporu a příjemné pracovní prostředí.

Největší díky patří mojí manželce Lucii za podporu při zpracování této práce a dětem Jindřichovi, Karolíně a Ondřejovi za obětovaný společný čas, o který jsem je všechny připravil při zpracování této práce.



## **Abstrakt**

V této práci je předložen základní koncept pro zpracování a využití jednoho z mnoha produktů po spalování uhlí, kterým je popel a popílek po spoluspalování uhlí s vápencem ve fluidních kotlích. Tento materiál je v současné době ve stavebnictví využíván minimálně na rozdíl od popelovin po klasickém vysokoteplotním spalování. Práce je rozdělena do sedmi samostatných částí. V první části je nejprve předložena studie vlastností fluidních popelovin, následuje příprava ternárního pojiva na bázi fluidních úletových popílků a výzkum jeho vlastností, dále je diskutována úprava fluidních popelovin a ternárních pojiv s ohledem na optimalizaci chemických a mechanických vlastností výsledného pojiva. Navazující část práce se zabývá náhradou cementu nově připraveným sulfátovápenným pojivem a studiem vlastností tohoto systému, zejména pak mechanickými vlastnostmi a objemovými změnami hydratovaného pojiva. V předposlední kapitole jsou popsány výsledky výzkumu sulfátovápenatých pojiv, malt a betonů s ohledem na odolnost materiálu v různých korozních prostředích, jakými jsou chemické látky nebo zvýšená/snížená teplota. Dále je popsána trvanlivost nových pojiv při zmrazovacích cyklech za přítomnosti roztoku solí. Poslední kapitola se věnuje aplikaci dosažených výsledků v praxi a uvádí vybrané vlastnosti reálných stavebních hmot na bázi fluidních popelovin.

## **Klíčová slova**

Produkty po spoluspalování uhlí; fluidní popeloviny; ternární pojivo; sulfátovápenatá pojiva; trvanlivost betonu; chemická odolnost; alkalicko-křemičitá reakce; objemové změny; tepelná stabilita.

## **Abstract**

This work presents a basic concept for the processing and utilization of one of the many coal combustion products, which is FBC ash produced by co-combustion of coal with limestone in circulating fluidized bed. This material is currently used minimally in the construction industry compared to fly ashes produced by classic high-temperature combustion. The work is divided into seven separate parts. In the first part, a study of the properties of FBC ash is presented, followed by the preparation of a ternary binder based on FBC fly ash and research of its properties. Furthermore, the treatment of FBC ash and ternary binders is discussed with regard to the optimization of the chemical and mechanical properties of the resulting binder. The work continues with the replacement of cement with a newly prepared sulfo-calcic binder and the study of the properties of this system, especially the mechanical properties and volume changes of the hydrated binder. The penultimate chapter describes the results of research on sulfo-calcic binders, mortars and concretes with regard to the material resistance in various corrosive environments, such as chemicals solutions or increased/decreased temperature. In addition, freez-thaw resistance is studied. The last chapter is devoted to the application of the achieved results in practice and presents selected properties of real building materials based on sulfo-calcic (FBC ash) binder.

## **Keywords**

Coal combustion products; fluidized bed combustion ash; ternary binder; sulfo-calcic binder; durability of concrete; chemical resistance; alkali-silica reaction; volume changes; thermal stability.

## Obsah

Seznam zkratk.....	9
1. Úvod .....	10
2. Produkty po spalování a spoluspalování uhlí .....	12
3. Popeloviny po fluidním spalování uhlí.....	15
3.1. Experimentální program.....	15
4. Ternární sulfátovápenaté pojivo .....	21
5. Sulfátovápenaté pojivo.....	33
5.1. Mechanické úpravnictví - zjemňování.....	33
5.2. Melitelnost .....	34
5.2.1. Experimentální program.....	34
5.2.2. Výsledky a diskuze .....	35
6. Částečná náhrada cementu sulfátovápenatým pojivem.....	41
6.1. Experimentální program.....	41
6.2. Výsledky a diskuze .....	43
7. Odolnost a trvanlivost .....	50
7.1. Chemická koroze solemi a kyselinami .....	50
7.1.1. Experimentální program.....	51
7.1.2. Výsledky a diskuze .....	52
7.2. Alkalicko-křemičitá reakce (ASR) .....	59
7.2.1. Experimentální program.....	60
7.2.2. Výsledky a diskuze .....	61
7.3. Tepelná odolnost.....	63
7.3.1. Experimentální program.....	63
7.3.2. Výsledky a diskuze .....	65
7.4. Trvanlivost .....	73
7.5. Mrazuvzdornost a odolnost vůči CHRL – pasty/malty.....	74
7.5.1. Experimentální program.....	74
7.5.1. Výsledky a diskuze .....	75
7.6. Mrazuvzdornost a odolnost vůči CHRL – betony.....	78
7.6.1. Experimentální program.....	78
7.6.2. Výsledky a diskuze .....	79
8. Aplikace sulfátovápenatého pojiva na bázi popelovin po fluidním spoluspalování uhlí.....	83
8.1. Vlastní aplikace pojiva Sorfix .....	83
8.1.1. Výrobní linka pojiva SORFIX.....	83
8.1.2. Bezcementové silniční panely .....	84

8.1.3.	Pojivo pro zlepšování vlastností zeminy .....	85
8.1.4.	Pojivo pro konstrukci stmelých vrstev metodou recyklace prováděné za studena .	87
8.1.5.	Směs pojiva SORFIX s cementem pro stříkaný beton .....	87
9.	Závěr .....	90
	Reference .....	91
	Normy a technické podmínky.....	103



## Seznam zkratek

VEP	vedlejší energetické produkty
CCPs	coal combustion products
FA	fly ash
BA	bottom ash (boiler slag)
FBC	fluidized bed combustion ash
FGD	flue gas desulfurization gypsum
SDA	semidry absorption product
BMA	biomass ash
TAP	tuhá alternativní paliva
CEM	cement
OPC	ordinary portland cement (portlandský cement)
SC fly-ash	sulfátovápenatý úletový popílek
SC bottom ash	sulfátovápenatý ložový popílek
PCC fly ash	vysokoteplotní úletový popílek
SFX	sulfátovápenaté ternární pojivo
B-SFX	beton se sulfátovápenatým ternárním pojivem
MET	metakaolin
ASR	Alkali-silica reaction (alkalicko-křemičitá reakce)
FT	freez-thaw (zmrazovací a rozmrazovací cyklus)
CHRL	chemické rozmrazovací látky
DTA	diferenční termická analýza
XRD	X-ray diffraction (rentgenová difrakční analýza)
SEM	skenovací elektronový mikroskop
EDS	elektronově disperzní spektrometr
PCE	polycarboxylate ether (polykraboxylát éter)
AEA	Air-entraining agent (provzdušňující přísada)

## 1. Úvod

Tradiční výroba elektrické energie spalováním uhlí v tepelných elektrárnách sebou přináší i produkci tzv. vedlejších energetických produktů (VEP). Největší objem spalovaného materiálu tvoří uhlí, minoritní podíl tvoří biomasa, tuhá alternativní paliva (TAP) a odpady (European Coal Combustion Products Association – ECOBA). V České republice je spalováno zejména hnědé uhlí (Asociace stavebních a alternativních materiálů – ASAM). Produkované VEP se dělí nejčastěji podle způsobu vzniku z pohledu použité technologie spalování a typu kotle a dále i z pohledu produkce VEP v daném zařízení. Vysokoteplotní spalování uhlí probíhá kolem 1200°C v práškových nebo roštových kotlích a postprodukty po spálení jsou označovány jako úletový popílek a struska, resp. škvára (Fečko et al., 2003). Úletové popílků jsou popílků zachycené ze spalin na filtrech nebo elektroodlučovačích. Struska vzniká jako zbytky vyhořelého paliva, které padají do výsypky, chladí se a následně jsou mechanicky či hydraulicky odváděny. Novější způsob spalování je tzv. spalování ve fluidní vrstvě neboli ve vznosu. Fluidní kotle spalují v rozsahu teplot 700 až 900 °C. Při spalování ve vznosu nesmí docházet ke spékání částic popela, proto se používá uhlí s relativně nízkou výhřevností, navíc se k uhlí přidávají různé retardéry hoření. Nejčastěji se používá vápenec, který navíc na sebe dokáže při procesu hoření vázat  $\text{SO}_3$  a  $\text{NO}_x$ . Odpadá tak potřeba úpravy spalin v odsiřovacích procesech, které jsou naopak nutné u vysokoteplotního spalování uhlí. Fluidním spalováním vzniká jak úletový popílek, tak i tzv. ložový popel, který se zachycuje v tzv. cyklonech popílků (Hudeček & Chládek, 1991). Dalšími VEP jsou pak produkty z odsiřovacích procesů při vysokoteplotním spalování. Jedná se zejména o energosádovec vzniklý mokrou vypírkou kouřových spalin a tzv. SDA produkt, což je produkt vzniklý při odsiřování spalin polosuchou metodou.

Produkty po spalování mohou být považovány za druhotné suroviny, které mají takovou kvalitu, že je možné je použít společně s primárními surovinami pro další výrobu. Obecně se za druhotnou surovinu považuje látka nebo objekt, který přestal být odpadem, nebo se odpadem nikdy nestal, a může být použit v dalším výrobním procesu nebo využití jako vedlejší produkt podle zákona o odpadech č. 541/2020 Sb. Nicméně použití druhotných surovin je časově omezené a pokud nejsou okamžitě dále zpracovány stávají se odpadem. Z tohoto důvodu jsou dnes VEP využívány zejména ke stavbě tzv. složišť materiálu a vznikají jejich různé směsi jako tzv. stabilizáty, deponáty nebo aglomeráty aj., které jsou charakterizované jako výrobky z VEP a uváděny na trh nejčastěji podle stavebně technického osvědčení dle nařízení vlády č. 163/2002 Sb. Takto uložené VEP jsou ale díky smísení s jinými VEP (vysokoteplotní popílek a energosádovec) či reakcí s vodou (fluidní popílků) z velké míry znehodnocené. I z tohoto důvodu producenti VEP někdy charakterizují VEP jako chemické látky podle nařízení REACH.

Tato práce se zaměřuje na využití fluidních popelovin, které dnes nemají prakticky žádné využití při produkci dalších výrobků. Fluidní popílků vznikají spoluspalováním vápence jako odsiřovacího činidla a materiálu pro redukci hoření při správném nastavení fluidní vrstvy. Při tomto druhu spalování dochází ke spálení hořlaviny uhlí, kalcinaci vápence za vzniku  $\text{CaO}$  a oxidaci sirných látek na  $\text{SO}_2$ , který je následně absorbován na povrchu  $\text{CaO}$ , přičemž dochází ke vzniku  $\text{CaSO}_4$ . Fluidní popílků převážně obsahují  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$  a  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$  látky jako zbytky nespalitelných látek z uhlí. Jejich potenciál pro hydrataci je tak značný. Na druhou stranu nesou fluidní popeloviny ve stavebnictví také značné riziko, zejména kvůli obsahu  $\text{CaSO}_4$  a možnému riziku vzniku korozních produktů při reakci s cementem. Motivací pro tuto práci pak bylo objasnění principů hydratace fluidních popílků, popsání hydratačních produktů, jejich vlivu na ostatní stavební materiály, stability nově vzniklých fází a odolnosti proti působením různých vlivů prostředí. Nedílnou součástí práce pak byl návrh smysluplného využití fluidních popelovin jako náhrady primárních surovin pro výrobu stavebních hmot. V závěru je pak zdůrazněn význam této

práce z pohledu využití dosažených znalostí, a to k přípravě nových alternativních pojmů, jež by mohly najít uplatnění po ukončení těžby a spalování uhlí.

## 2. Produkty po spalování a spoluspalování uhlí

Evropská asociace produktů pro spalování uhlí (ECOBA) uvádí, že v roce 2016 bylo 28 států Evropské unie vyprodukováno přes 105 mil. tun produktů vzniklých po spalování či spoluspalování uhlí a produktů vzniklých při úpravě spalin vznikajících při procesech spalování uhlí. Tyto produkty se postupně začaly v ČR označovat jako vedlejší energetické produkty (VEP), ve světě jako coal combustion products (CCPs). Česká republika, jakožto poměrně malý stát, přitom vyprodukuje kolem 10 mil. tun VEP ročně, což je dáno vysokým podílem nespalitelných složek v uhlí. Mezi tyto VEP patří produkty klasického vysokoteplotního spalování uhlí, a to vysokoteplotní úletový popílek (FA - fly ash) a struska (BA - bottom ash, boiler slag); produkty fluidního spalování uhlí, a to fluidní úletový popílek a fluidní ložový popel (FBC – fluidized bed combustion ash); a produkty odsířování sádrovec (FGD - flue gas desulfurization gypsum) spolu s produkty polosuché metody odsíření (SDA - semidry absorption product) (Kitto & Stultz, 2005) (Henderson, 2003). Komerční využití VEP je rozšířeno po celém světě a je řízeno trhem jež využívá všech jejich výhod, ekonomické dostupnosti a benefitů z pohledu životního prostředí (Robl et al., 2017).

Vysokoteplotní úletový popílek dnes vzniká nejčastěji spalováním práškového uhlí v uhelných elektrárnách při teplotách 1100 – 1500°C (Robl et al., 2017). Vysokoteplotní úletový popílek je unášen spolu se spalinami a je zachytáván na elektrostatických odlučovačích nebo na látkových filtrech. Jeho částice jsou většinou sférické, mohou mít však i nepravidelný tvar. Na jeho pucolánové vlastnosti upozornil již v roce 1914 Anon, (Anon, 1914). Do širšího povědomí se však uhelný popílek dostal až v USA ve 30. letech 20. století spolu s prací Davise (Davis et al., 1937). První větší využití ve stavebnictví souvisí se stavbou přehrady Hungry Horse v Montaně, USA (r. 1948). Dnes je vysokoteplotní úletový popílek využíván celosvětově, a to buď přímo jako složka cementu, nebo příměs do betonu. Vedle stavebnictví se používá pro rekultivace a zpětné zavážení lomů po těžbě uhlí (Ahmaruzzaman, 2010) (Caldas-Vieira & Feuerborn, 2013). Další využití nabízí zemědělství (Ghodрати et al., 1995) (Kumar & Jha, 2014). Současně se výzkum ubírá i k alternativnímu využití např. při sorpci SO<sub>3</sub> (Al-Shawabkeh et al., 1995), NO<sub>x</sub> a Hg (Rubel et al., 2005).

Elektrárenská struska a ložový popel (podle způsobu vzniku, resp. technologie spalování) vzniká stejně jako vysokoteplotní úletový popílek nejčastěji spalováním práškového uhlí v klasických kotlích popel (Fečko et al., 2003). Ložový popel má však větší a těžší zrna, které se shromažďují na dně uhelného kotle (Siddique & Cachim, 2018). Tyto částice jsou porézní s nepravidelným tvarem (M. Singh & Siddique, 2013). Jejich velikost se běžně pohybuje od 1 do 10 mm (Jayaranjan et al., 2014). Ložový popel nelze použít do cementu/betonu jako v případě popílku úletového. Přesto však ložový popel nachází uplatnění jako např. kamenivo (N. Singh et al., 2018), jako podkladní materiál silnic (Lovell et al., 1991), popřípadě k výrobě cihel, ohnivzdorných výrobků, keramiky, atd. (Ramme & Tharaniyil, 2013).

Fluidní popel a popílek vzniká při fluidním spalování při výrazně nižších teplotách nepřesahujících 950°C (Škvára et al., 2018). Fluidní popílek je zachycen na filtrech jako fluidní úletový popílek a fluidní popel je odloučen v cyklonech za kotlem (Fečko et al., 2003). Pokud je do kotle z důvodu odsířování navíc dávkován vápenec, fluidní popel a popílek obsahuje navíc anhydrit II a vápno (Anthony & Granatstein, 2001a). Využití fluidních popelovin je výrazně složitější ve srovnání s vysokoteplotními úletovými popílkami. Ukazuje se však, že i tyto vedlejší energetické produkt by mohly najít významné uplatnění ve stavebnictví (Ohenoja et al., 2020) (Škvára et al., 2018).

Mezi další vedlejší energetické produkty řadíme produkty odsířování kouřových spalin. Tyto produkty vznikají, buď mokrou, nebo suchou cestou, popř. polosuchou. Nejběžnější produkt odsíření vzniká mokrou metodou, tzv. mokrou vápencovou vypírkou, a je jím sádrovec CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Takto vzniklý

sádrovec má lepší vlastnosti ve srovnání se sádrovcem přírodním (Hao & Guo, 2012), je velmi čistý a má uniformní částice (Watts & Dick, 2014) (Laperche & Bigham, 2002) s velikostí mezi 30 – 50 µm (Hansen et al., 2011) (Tesárek et al., 2007). Nejširší využití má sádrovec opět ve stavebnictví při výrobě sádry a sádrokartonových desek, jiné využití, např. v zemědělství, je však také běžné (J. Wang & Yang, 2018). Polosuchá metoda odsíření vychází ze zjištění, že vlhká částice vápna intenzivněji absorbuje SO<sub>2</sub> (Ma et al., 2001). Jako aditiva se používá páleného vápna CaO, které je smícháno s vodou za vzniku Ca(OH)<sub>2</sub>. Princip polosuché metody odsíření spalin tedy spočívá v záchytu oxidu siřičitého ve vodní suspenzi hydroxidu vápenatého, který je vstřikován do proudu spalin v rozprašovací sušárně. Jelikož chemická reakce probíhá ve vodní fázi, nedochází při ní k oxidaci veškerého vzniklého siřičitanu vápenatého na síran. Vedlejším produktem polosuché metody odsíření spalin je tedy směs síranu a siřičitanu vápenatého, případně i popílku, v různých poměrech dle konstrukce zařízení (Korpela et al., 2015). Z proudu spalin je produkt polosuché metody odsíření spalin odlučován obvykle ve tkaninových filtrech.

Suchou metodou odsíření je myšleno dávkování vápence přímo do fluidního kotle při fluidním spalování uhlí, přičemž produktem odsíření je anhydrit II, jež je součástí fluidního popílku.

Souhrnná Tab. 1 uvádí produkci VEP v ČR a SR v letech 2018 – 2022 podle Asociace stavebních alternativních materiálů, z.s. (dříve ASVEP), což je sdružení nejvýznamnějších producentů vedlejších energetických produktů v ČR. Z dat vyplývá, že produkce fluidních popelovin je v čase poměrně stabilní v absolutním množství okolo 1,5 mil. tun za rok a tvoří cca. 12-15% celkové produkce vedlejších energetických produktů v ČR.

Tab. 1: Produkce VEP v ČR a SR v letech 2017 – 2022 zdroj: ASAM (dříve ASVEP)

Produkt	množství [t/rok]					
	2017	2018	2019	2020	2021	2022
FA	7 322 239	7 610 719	6 857 282	5 651 229	5 718 262	6 231 862
BA	1 287 574	1 410 865	1 319 323	1 095 148	1 122 364	1 224 276
FBC	1 452 175	1 386 772	1 019 189	1 068 136	1 471 479	1 440 983
BMA z FBC kotlů	118 783	4 593	37 226	36 053	84 201	38 976
BMA	5 707	6 621	6 815	8 010	10 722	9 131
SDA	70 380	84 039	24 560	81 314	114 502	115 380
FGD	1 952 843	2 051 511	2 012 474	1 508 571	1 609 495	1 676 526
<i>Celkem</i>	<i>12 209 701</i>	<i>12 555 120</i>	<i>11 276 869</i>	<i>9 448 462</i>	<i>10 131 025</i>	<i>10 737 135</i>

Využití VEP v rámci ČR zdaleka nepokrývá celkové množství produkce. Největší využití nacházejí produkty, které není potřeba dále upravovat a přinášejí koncovým výrobkům přidanou hodnotu nebo produkty, které nelze nahradit těžbou přírodních zdrojů, či mají některé lepší vlastnosti, což platí zejména o tzv. energosádrovci – FGD (Hao & Guo, 2012) (Laperche & Bigham, 2002) (Hansen et al., 2011). FGD se využívá jako vstupní surovina pro výrobu sádry a anhydritu, pro koncové výrobky, zejména pro výrobu sádrových malt pro omítky podle EN 13279-1, sádrových pojiv podle ČSN 72 23 01, sádrokartonových desek (SDK) podle EN 520+A1, a též jako přísada pro výrobu cementu podle ČSN 72 1206. Vysokoteplotní popílek se uplatňuje při výrobě cementu jako korekce slínkotvorné suroviny a zejména jako příměs do směsných cementů vyšších tříd (CEM II až CEM V) podle EN 197-1, nebo při výrobě betonu podle EN 206+A2 a to buď jako příměs typu II při splnění podmínek EN 450-1 nebo jako kamenivo do betonu podle EN 12620+A1, případně do stavebních výrobků podle norem ČSN EN 72 2071, ČSN 72 2072 část 1 až 11. Významné množství vedlejších energetických produktů se též uplatňuje v surovém stavu při stavbě dopravních staveb pro tvorbu zemního tělesa, při úpravě aktivní zóny a

pláně, při realizaci ztužující vrstvy násypů a přechodové oblasti nebo při realizaci podkladní a ochranné vrstvy vozovek, nejčastěji podle pokynů TP 93. Zdaleka největší množství vedlejších energetických produktů je však ukládáno ve formě různých směsí (aglomerát, stabilizát, deponát či litý granulát) ukládáno zpět do povrchových dolů jako materiál pro zpětné zásypy, nebo jsou ukládána na složiště a úložiště jako rekultivační směs. Fluidní popílek a popel, či fluidní popílek a popel ze spalování uhlí s biomasou je prakticky vždy využíván jako složka směsí určených pro uložení na složištích nebo úložištích. Jen zanedbatelná část produkce těchto typů materiálů najde využití při výrobě stavebních materiálů a výrobků, ačkoliv jeho použití upravují normy ČSN 72 2080, ČSN EN 72 2071 a normy řady ČSN 72 2072.

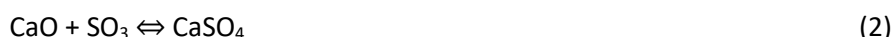
Tab. 2: Využití VEP v ČR a SR v letech 2017 – 2022 zdroj: ASAM (dříve ASVEP)

Využití	množství [t/rok]					
	2017	2018	2019	2020	2021	2022
beton a cement	1 008 162	1 162 582	948 812	1 083 867	1 103 629	1 191 224
dopravní stavby	55 199	424 682	488 519	528 753	964 540	1 187 200
povrchové doly	5 240 694	4 773 309	5 003 936	3 867 918	4 474 821	4 595 233
hlubinné doly	30 904	786 850	33 310	42 763	91 982	76 089
rekultivace území	4 739 612	4 164 805	3 661 833	2 950 831	1 912 873	2 118 809
sádra, anhydrit	395 256	647 072	765 240	630 190	845 265	872 201
odpad	151 204	105 455	81 929	112 184	106 847	86 633
ostatní	588 670	490 364	293 289	231 956	631 066	609 656

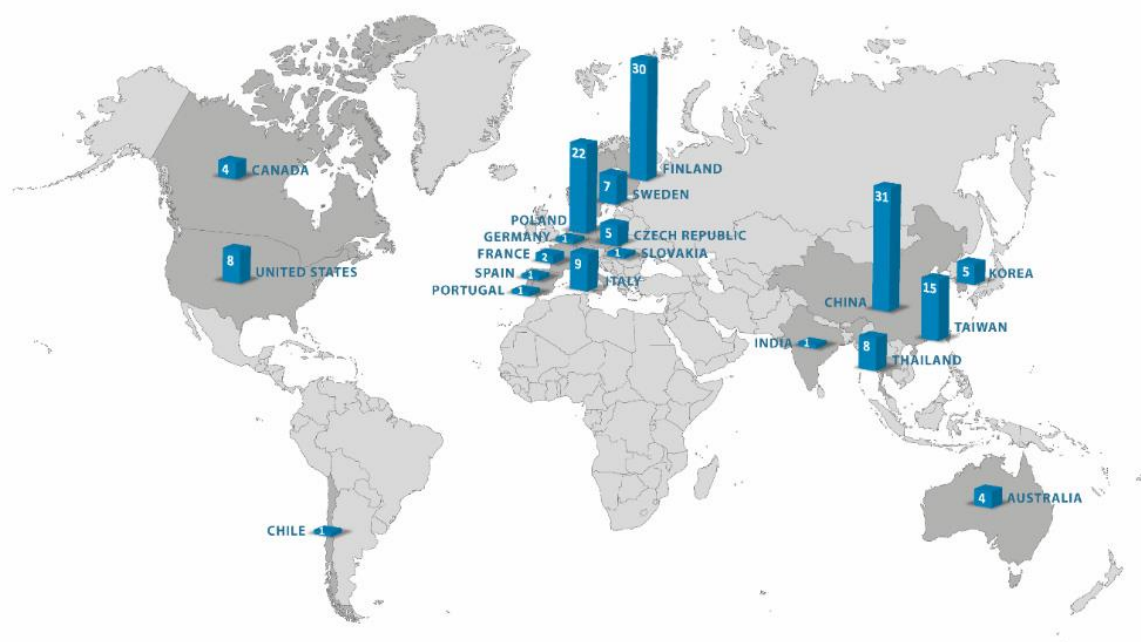
Z porovnání množství produkce a uplatnění vedlejších energetických produktů uvedených v Tab. 1 a Tab. 2 je zřejmé, že množství produktů uložené na složištích a úložištích za minulá desetiletí je ohromné a budou v budoucnu tvořit významnou surovinovou základnu ČR (Šulc et al., 2022) (Polonská et al., 2019). Již dnes je tak patrné, že ani s uzavřením uhelných elektráren, zcela neskončí jejich využívání jakožto aktivní složky do cementu nebo betonu. Znovu vytěžování těchto VEP se stane výzvou v budoucnu. Výzkum prováděný na deponovaných VEP ve světě je poměrně omezený, což je způsobeno, stejně jako u nás, stále ještě poměrně dobrou dostupností čerstvých VEP. Chemickými a fyzikálními vlastnostmi uložených popílků se ve světě zabývali např. McCarthy a kol. (McCarthy et al., 1999) (McCarthy et al., 1998), tito autoři současně poukázali na pucolánovou aktivitu deponovaných popílků stejně jako práce Šídlové a kol. (Šídlová et al., 2023). Další autoři (Sambor & Szymanek, 2014) analyzovali téměř 300 vzorků ze složiště popílku v hloubce 0 – 2,5 m vystavených povětrnostním vlivům. Práce (Zevenbergen et al., 1999) (Eze et al., 2013) ukazují na změnu morfologie povrchu částic deponovaného popílku, resp. na jeho rozpouštění a na vznik nových fází.

### 3. Popeloviny po fluidním spalování uhlí

Fluidní spalování uhlí dnes představuje výhodnou alternativu ke klasickému spalování jak z důvodu ekonomického, tak ekologického. Touto technologií lze spalovat efektivněji i méně kvalitní uhlí a jiná paliva díky fluidnímu pískovému loži, které zlepšuje přenos tepla a zajišťuje rovnoměrné spalování při relativně nízké teplotě 700 – 900 °C. Odsiřování uhlí při fluidním spalování probíhá přímo v kotli mísením uhlí s vápencem. Množství vápence je přitom variabilní dle obsahu síranů v uhlí a je regulováno na základě kontinuálně měřených hodnot  $SO_x$  na komínu elektrárny, rovnice (1) a (2) (Ohenoja et al., 2020).



Popeloviny po spálení uhlí ve fluidním loži tak obsahují na rozdíl od klasického vysokoteplotního popílku i produkty spojené s odsiřováním, a to anhydrit  $CaSO_4$  a nezreagovaný  $CaO$ . Nespalitelný zbytek z uhlí pak netvoří skelné, kulovité částice jako je tomu u vysokoteplotního popílku, ale bezvodé hlinitokřemičitaný nepravidelných tvarů. V roce 2020 Ohenoja a kol. (Ohenoja et al., 2020) publikovali přehledový článek zabývající se fluidními popílky a ukázali možnosti využití těchto popílků ve světě díky dostupným zdrojům v literatuře, Obr. 1. Současně konstatovali, že tyto produkty po spálení mají stále nevyužitý potenciál a většina z nich je skládkována nebo likvidována, což sebou přináší řadu problémů. Autoři zmiňují i práci Škváry, Šulce a kol. (Škvára et al., 2018) zabývající se využitím českých fluidních hnědouhelných popílků. Mnohaletý systematický výzkum týkající se českých fluidních popílků je představen níže.



Obr. 1: Počet studií o fluidním spalování popílku v různých zemích, (Ohenoja et al., 2020)

#### 3.1. Experimentální program

Fluidní popeloviny produkované uhelnými elektrárnami v České republice obsahují majoritně  $SiO_2$  (25 – 42 %),  $Al_2O_3$  (13 – 32 %),  $SO_3$  (5 – 15 %),  $CaO$  (6 – 28 %) a  $Fe_2O_3$  (4 – 6%), Tab. 3., Tab. 4. Celosvětově je pak variabilita chemického složení fluidních popílků mnohem větší (Ohenoja et al., 2020).

Mineralogicky je fluidní popílek přibližně z 50 až 70 % amorfni látka. Z krystalických fází je nejvíce v českých popílcích zastoupen anhydrit AlI ( $\text{CaSO}_4$ ), volné vápno ( $\text{CaO}$ ) a křemen ( $\text{SiO}_2$ ), Tab. 5. Stopově se může objevit, portlandit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kalcit  $\text{CaCO}_3$ , hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a minerály hořčíku a titanu, což je v souladu s literaturou (Šídlová, Maixner, et al., 2019) (Robl et al., 2017) (Zahedi et al., 2020) (Glinicki et al., 2019). Podle místa odloučení dělíme fluidní popílků na ložové a úletové. Ložový popel se získává ze spalování gravitačním odloučením v cyklóně a propadáva na dno výsypky. Úletový popílek se získává ze spalin zachycováním v elektrostatických odlučovačích nebo látkových filtrech. I v rámci ČR je zřejmá variabilita prvkového složení fluidních ložových popelů a úletových popílků, kdy zpravidla úletový popílek oproti ložovému popelu obsahuje menší množství  $\text{CaO}$  a má vyšší podíl amorfni fáze.

Tab. 3: Prvkové složení vybraných českých fluidních úletových popílků, odběr 2022

w [%]	Ledvice	Tisová	Poříčí	Kladno	Třinec
$\text{SiO}_2$	38,99	35,40	34,03	39,69	34,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32,31	30,52	17,07	26,44	22,37
$\text{SO}_3$	4,99	5,16	8,42	5,34	9,12
$\text{CaO}$	8,84	13,92	27,58	19,20	22,99
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,45	6,01	6,07	4,76	5,57
$\text{TiO}_2$	2,12	6,70	1,40	1,89	0,91
<b>Ostatní</b>	<b>7,30</b>	<b>2,29</b>	<b>5,43</b>	<b>2,68</b>	<b>4,44</b>

Tab. 4: Prvkové složení vybraných českých fluidních ložových popelů, odběr 2022

w [%]	Ledvice	Tisová	Poříčí	Kladno	Třinec
$\text{SiO}_2$	37,5	30,46	31,07	26,08	41,29
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28,8	24,65	13,71	16,47	21,45
$\text{SO}_3$	6,72	9,12	15,38	15,14	8,97
$\text{CaO}$	18,2	21,54	28,52	34,64	17,11
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,79	7,21	5,45	4,10	4,86
$\text{TiO}_2$	2,46	4,49	1,49	1,52	0,85
<b>Ostatní</b>	<b>1,53</b>	<b>2,53</b>	<b>4,38</b>	<b>2,05</b>	<b>5,47</b>

Tab. 5: Fázové složení vybraných českých fluidních úletových popílků, odběr 2022

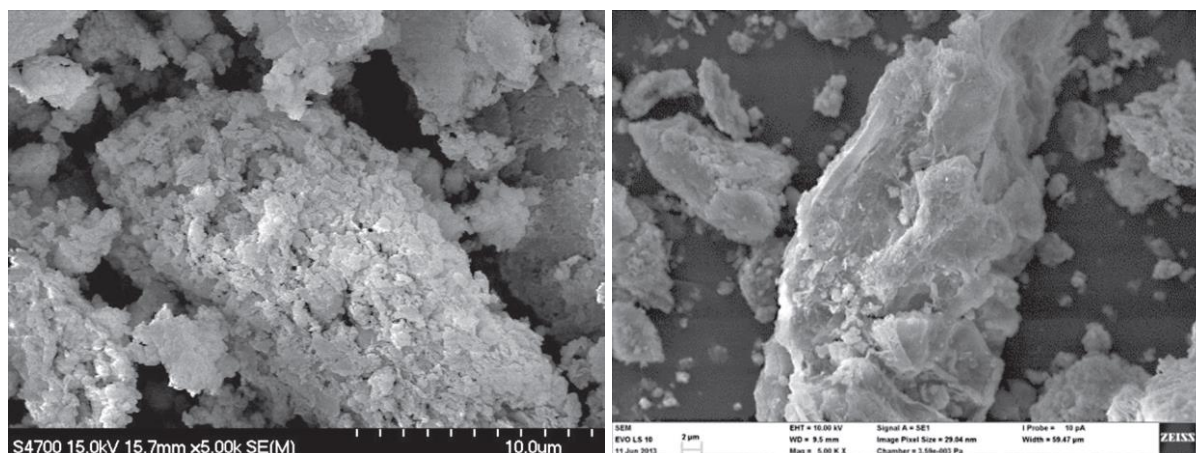
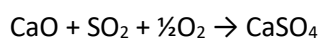
[%]	Ledvice	Tisová	Poříčí	Kladno	Třinec
<b>Amorfni fáze</b>	<b>60,5</b>	<b>52,0</b>	<b>61,0</b>	<b>62,5</b>	<b>64,5</b>
<b>Křemen</b>	<b>6,5</b>	<b>13,5</b>	<b>11,0</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>
<b>Anhydrit</b>	<b>14,0</b>	<b>14,5</b>	<b>11,0</b>	<b>11,5</b>	<b>11,0</b>
<b>Vápno</b>	<b>6,0</b>	<b>7,5</b>	<b>1,5</b>	<b>4,5</b>	<b>4,5</b>
<b>Portlandit</b>	<b>2,0</b>	<b>1,5</b>	<b>3,0</b>	<b>1,5</b>	<b>3,5</b>
<b>Kalcit</b>	<b>2,5</b>	<b>1,5</b>	<b>6,0</b>	<b>2,0</b>	<b>3,5</b>
<b>Hematit</b>	<b>2,0</b>	<b>2,5</b>	<b>3,0</b>	<b>4,5</b>	<b>3,0</b>
<b>Magnetit</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>
<b>Ostatní</b>	<b>6,0</b>	<b>7,0</b>	<b>3,5</b>	<b>5,5</b>	<b>2,0</b>



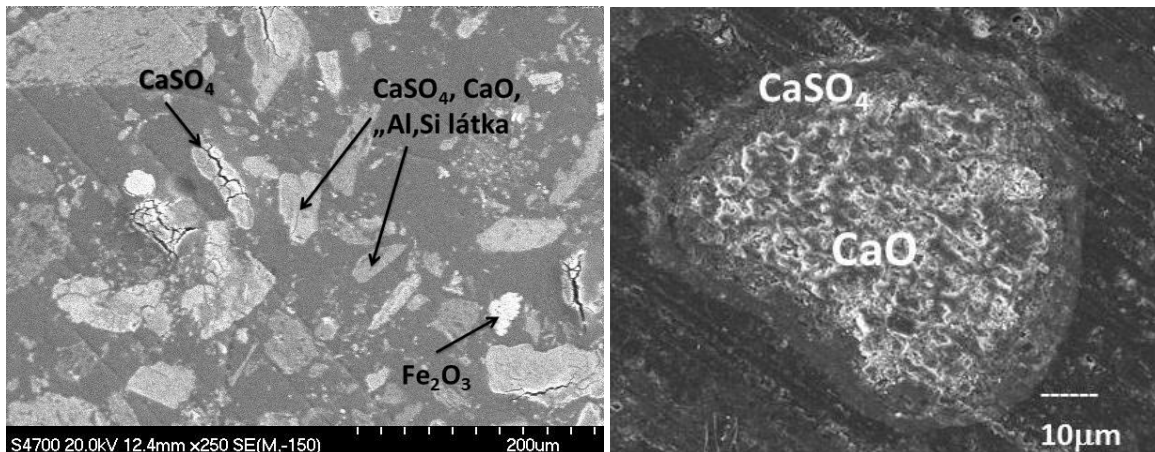
Tab. 6: Fázové složení vybraných českých fluidních ložových popelů, odběr 2022

[%]	Ledvice	Tisová	Poříčí	Kladno	Třinec
<b>Amorfní fáze</b>	57,0	46,5	65,0	48,0	58,5
<b>Křemen</b>	8,0	21,5	11,0	8,5	7,5
<b>Anhydrit</b>	19,0	11,5	13,0	17,0	15,0
<b>Vápno</b>	5,0	3,0	2,5	5,5	5,0
<b>Portlandit</b>	7,0	1,0	1,5	8,5	6,0
<b>Kalcit</b>	2,0	0,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hematit</b>	1,0	1,5	1,0	1,5	1,5
<b>Magnetit</b>	1,0	1,0	1,0	3,0	1,0
<b>Ostatní</b>	0,0	14,0	4,0	7,0	4,5

Morfologie částic fluidního popílku, někdy též autory označovaného jako sulfátovápenatý popílek, byla sledována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) (Škvára et al., 2016). V důsledku nižších teplot spalování jsou částice fluidního popílku omezeně slinuté a postrádají skelnou fázi, Obr. 2. Analýzy částic fluidního popílku bodovou a plošnou analýzou SEM/EDS z nábrusu ukazují na přítomnost částic anhydritu  $\text{AlI CaSO}_4$ , částic  $\text{CaO}$ , amorfní  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  fáze a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Obr. 3 (vlevo). Na Obr. 3 (vpravo) je zachycen průběh reakce vzniku anhydritu  $\text{AlI}$  ze zrna  $\text{CaO}$ , kdy je zřetelně vidět nezreagované zrno  $\text{CaO}$  obklopené vrstvou vzniklého  $\text{CaSO}_4$ . Vznik anhydritu ve fluidním kotli při teplotách do  $950^\circ\text{C}$  lze vyjádřit (Anthony & Granatstein, 2001b):



Obr. 2: SEM snímky fluidního popílku

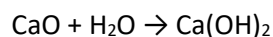


Obr. 3: SEM snímky fluidního popílku - nábrus

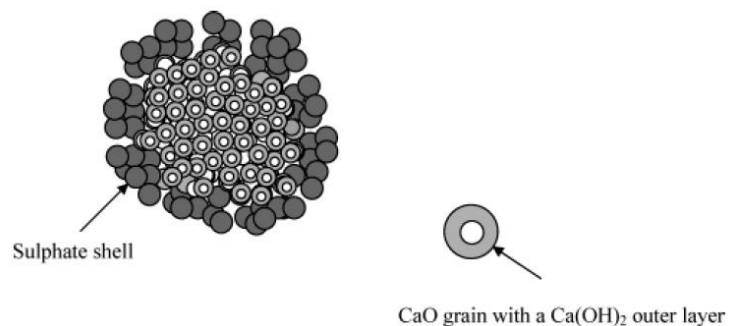
Částice sulfátovápenatého popílku jsou porézní s měrným povrchem (BET) 8-12 m<sup>2</sup>/g.

Smícháním sulfátovápenatého popílku s vodou dochází k reakcím aktivních složek popílku za vzniku hydratačních produktů. Tyto hydratační produkty jsou zcela odlišné od reakcí vysokoteplotního popílku (FA) s vodou. FA téměř s vodou nereaguje a produkty hydratace jsou přítomny pouze ve směsích s vápenatým aktivátorem jako např. Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> nebo slínek. Smíchání sulfátovápenatého popílku s vodou je doprovázeno pronikáním vody do jeho porézní struktury. Pro dosažení přijatelné zpracovatelnosti suspenze sulfátovápenatého popílku je nutné použít poměrně velký vodní součinitel 0,8 až 1,2.

Během hydratace nejprve probíhá rychlá reakce vody s CaO:

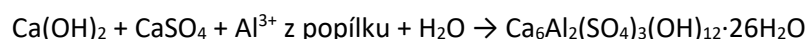


Uvnitř částice dochází k expanzi a vzniku trhlin, jejichž molární objem Ca(OH)<sub>2</sub> je větší než molární objem CaO, Obr. 4. Vrstva CaSO<sub>4</sub> praská a tím usnadňuje další přístup vody k částicím CaO.

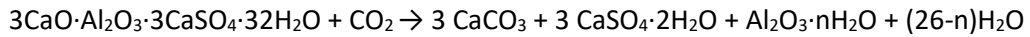


Obr. 4: Obrázné znázornění počátku hydratace sulfátovápenatého popílku (Y. Wu et al., 2004).

V následné fázi reaguje Ca(OH)<sub>2</sub> s CaSO<sub>4</sub> za vzniku ettringitu:

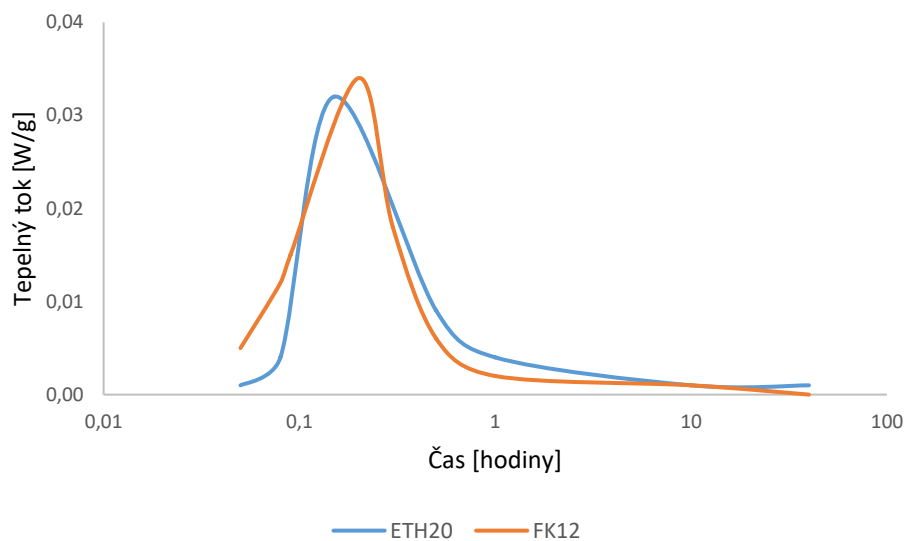


Reakce je doprovázena expanzí, která zřejmě končí v okamžiku, kdy se veškerý vzniklý Ca(OH)<sub>2</sub> přemění na ettringit (Y. Wu et al., 2004). V pozdějších fázích se ettringit částečně přeměňuje na komplexní hydratované hlinitany - uhličitany vápenaté nebo na ještě složitější sloučeniny jako je woodfordit Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>,SiO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O. Delší vystavení ettringitu atmosférickému CO<sub>2</sub> může následně vést k jeho rozkladu na CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel a vodu podle následující reakce (Nishikawa et al., 1992):



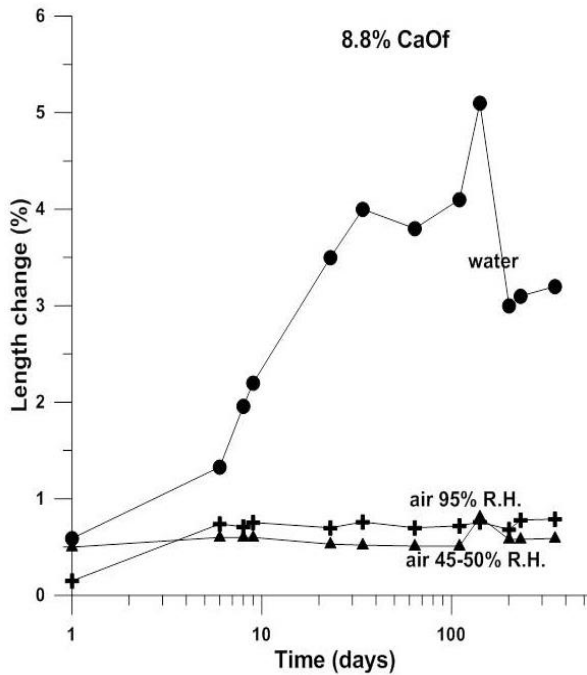
Další fází vznikající v hydratovaném sulfátovápenatém popílků je tzv. C-S-H fáze, analogicky ke vzniku C-S-H fáze v cementu (Hewlett & Liska, 2019) (Iribarne et al., 2001).

Na kalorimetrických křivkách hydratace sulfátovápenatých popílků lze pozorovat dvě exotermní oblasti, Obr. 5. První exotermní pík lze pozorovat během první hodiny hydratace, kdy dochází pravděpodobně k hydrataci volného CaO na Ca(OH)<sub>2</sub>, krystalizaci ettringitu a tvorbě fáze C-S-H fáze (oblast A). K druhému vývoji tepla došlo po 24 až 70 hodinách, zde není vývin tepla příliš výrazný. Tento jev může souviset s nárůstem fáze C-S-H (oblast B). Integrací křivek charakterizujících tepelné toky byly získány hodnoty celkového reakčního tepla vyjádřené v joulech na 1 gram popílků, tyto hodnoty se pohybovaly od 150 – 370 J/g, Obr. 5. Hodnoty hydratačního tepla získané měřením se kvalitativně shodují s hodnotami získanými pro kanadské popílků s tím, že poukazují na zřejmý vztah mezi obsahem volného CaO a uvolňováním hydratačního tepla (Anthony et al., 1999).



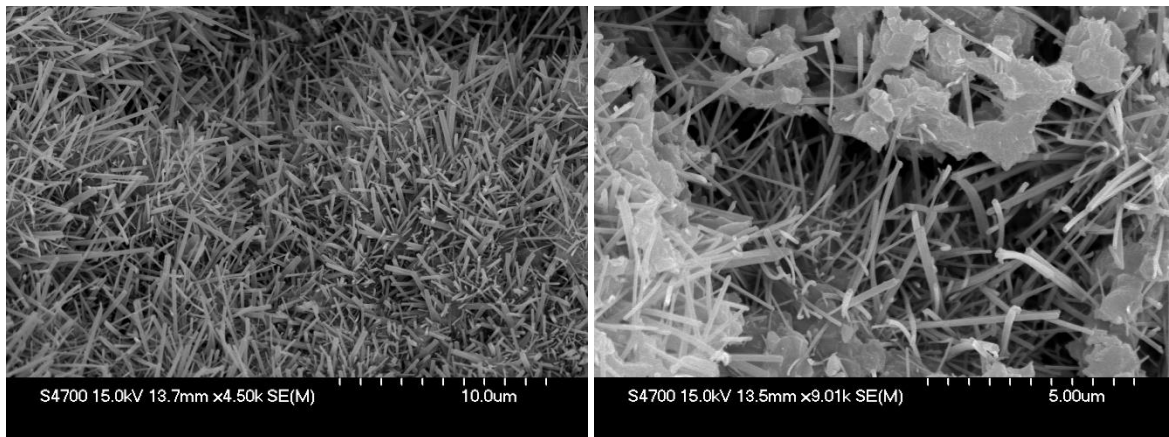
Obr. 5: Charakteristický vývoj hydratačního tepla pasty sulfátovápenatých směsných úletových popílků Tisová ETH20 a úletového popílků Tisová kotel 12

Hydratace sulfátovápenatých popílků vedla k objemovým změnám v zatvrdlých tělesech, což se projevilo jejich expanzí. Účinek expanze byl zvýrazněn, byla-li tělesa vystavena vodě, lepších výsledků bylo dosaženo při uložení vzorků na vzduchu nebo ve vlhkém prostředí, Obr. 6.



Obr. 6: Objemové změny těles 40x40x160 připravené ze sulfátovápennatého popílku s obsahem 8,8 hm.% volného vápna

Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu ukázaly, že hlavní příčinou expanzního chování zatvrdlých těles je vznik jehličkovitých krystalů sekundárního ettringitu, Obr. 7. Přítomnost ettringitu, jakožto expanzní fáze byla prezentována u hydratovaných fluidních popílků i v jiných pracích, jako např. (Anthony et al., 2002) (Kang & Choi, 2018) (Li et al., 2012).



Obr. 7: Ettringit přítomný v lomové ploše (vlevo) a v póru (vpravo) zatvrdlého pojiva připraveného z fluidního neupraveného popílku.

Experimentální práce na českých neupravených fluidních popílcích ukázaly, že tyto popílků mají hydraulické vlastnosti. Při hydrataci však dochází k výrazným objemovým změnám zatvrdlých těles, které jsou zvláště patrné při uložení těchto pojiv ve vodném prostředí. Expanzní chování je způsobeno vznikem sekundárního ettringitu v zatvrdlém pojivu.

## 4. Ternární sulfátovápenaté pojivo

Na základě předešlé experimentální práce, kdy závěrem bylo více či méně expandující hydraulické pojivo s neuspokojivými mechanickými vlastnostmi, začal se výzkum ubírat k přípravě sulfátovápenatého pojiva, jež by obsahovalo doprovodné složky, které by nežádoucí expanzi eliminovaly. Podrobná rešerše ukázala, že v roce 2016 existovalo jen velmi málo prací zabývajících se problematikou využití fluidních popílků, jakožto hydraulického pojiva. Rozsáhlejší výzkum prováděli Chen a kol. (C. T. Chen et al., 2015) a Nguyen a kol. (Nguyen et al., 2016) a ve svých pracích připravili bezcementové pojivo obsahující fluidní popílek spolu se struskou a vysokoteplotním popílkem. Kang a kol. (Kang & Choi, 2018) naproti tomu zjistili, že nejvyšších pevností dosahují hydratované fluidní popílků s 9 – 17 hm. % CaO. Větší část publikovaných prací pak řeší částečnou náhradu cementu fluidními popílků jako např. (Jewell et al., 2015) (Jozwiak-Niedzwiedzka, 2012) (Glinicki & Zielinski, 2009) nebo v České republice (Gazdič et al., 2017) (Šiler et al., 2015).

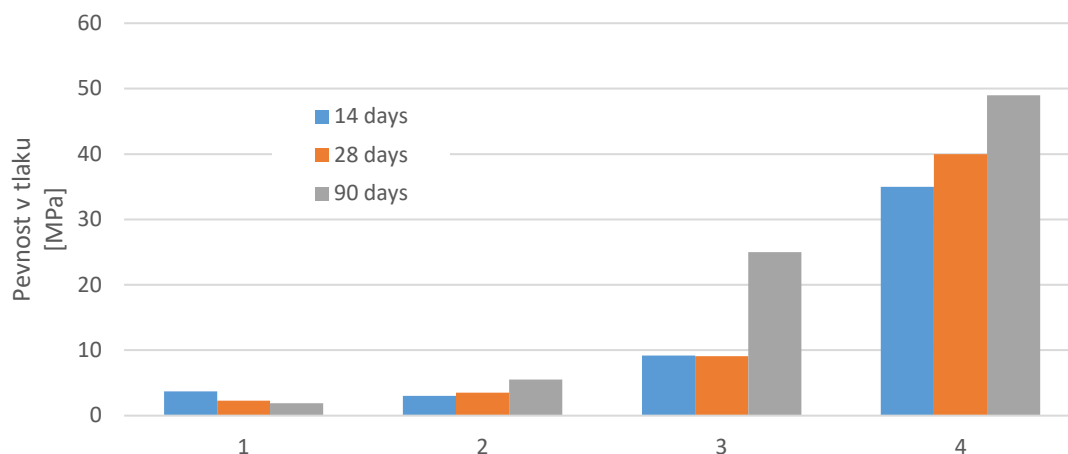
Na základě provedené rešerše a obecně platných teorií byl další výzkum zaměřen na aditivaci fluidního popílku o složky, jež by mohly mít potenciál expanzní chování při hydrataci fluidních popílků potlačit.

### Experimentální program

Následující experimentální program vedl k návrhu ternárního pojiva obsahujícího sulfátovápenatý popílek (SC fly-ash), vysokoteplotní popílek (PCC fly ash) a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (Škvára et al., 2018). Byla připravena řada směrů se stejnou konzistencí obsahující vedle dodaného sulfátovápenatého popílku i popílek vysokoteplotní a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :

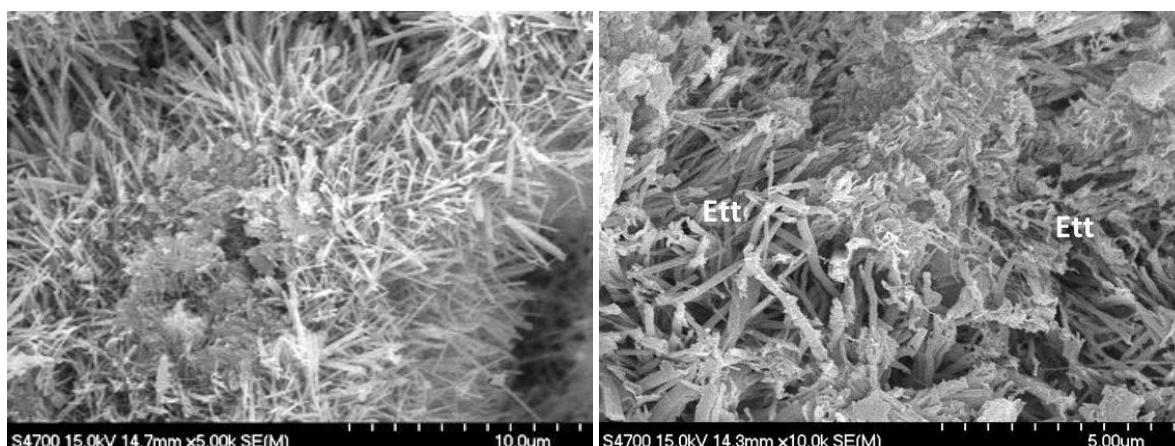
- (1) SC fly ash, w/b=1,0;
- (2) SC fly ash spolu s plastifikátorem w/b=0,85;
- (3) SC fly ash a PCC fly ash s plastifikátorem, w/b=0,45;
- (4) SC fly ash a PCC fly ash a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  s plastifikátorem, w/b=0,40.

Následovala příprava těles 40x40x160 a měření pevností v tlaku po 14, 28 a 90 dnech hydratace, Obr. 8. Bylo zjištěno, že tělesa obsahující pouze SC fly ash (1) mají nízké pevnosti v řádech jednotek MPa po zatuhnutí a dále prakticky nerostou. Pevnosti se nezvýší ani při snížení vodního součinitele v důsledku přidání plastifikátoru (2). Zvýšení pevností bylo dosaženo přípravou binárního pojiva, kdy byl k SC fly ash přidán k vysokoteplotní popílek za přítomnosti plastifikátoru (3). Výrazné zvýšení pevností bylo dosaženo až u ternárního pojiva: SC fly ash + PCC fly ash +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  spolu s plastifikátorem (4). Pevnosti u těchto směrů se pohybují již v hodnotách blízkých pevnostem portlandského cementu.



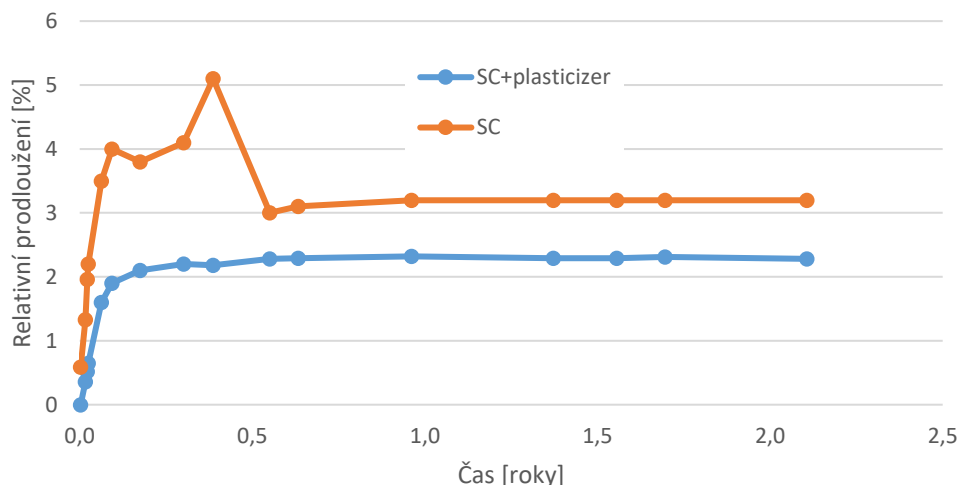
Obr. 8: Porovnání pevnosti v tlaku zatvrdlých past připravených na stejnou zpracovatelnost

Vliv přidavku plastifikátoru na bázi polykarboxylátů se projevil jednak ve zlepšení zpracovatelnosti směsí, současně se projevil i na charakteru habitu krystalů ettringitu. Za přítomnosti polykarboxylátů došlo u části krystalů ettringitu z původně vektorově usměrněného charakteru na změnu na prohnutě vláknitý charakter, Obr. 9. Obdobný efekt byl sledován Langem a Plankem (Lange & Plank, 2015) na zatvrdlých cementech. Změnou charakteru krystalků ettringitu při hydrataci sulfátovápenatého popílku se mění i tendence k expanzi, kdy mizí usměrněný tlak uvnitř struktury.



Obr. 9: Lomová plocha pasty ze sulfátovápenatého pojiva bez plastifikátoru (vlevo) a s plastifikátorem (vpravo), hydratace 28 dní, uložení ve vodě

Vliv přidavku plastifikátoru na objemové změny byl studován na zatvrdlých tělesech 40 x 40 x 160 dle ČSN 72 1179 pro vzorky SC fly ash (1) a SC fly ash spolu s plastifikátorem (2), Obr. 10. Hodnoty expanze na zatvrdlých pastách obsahujících SC fly ash (1) byly výrazně větší než hodnoty expanze na zatvrdlých pastách SC fly ash s plastifikátorem (2). Expanze kaší z SC fly ash probíhá na počátku hydratace při prvních kontaktech SC fly ash s vodou, poté se zpomalí či zcela zastaví. Z rentgenových difrakčních analýz vyplývá, že expanze se zastaví v okamžiku, když není již přítomen  $\text{Ca(OH)}_2$  nebo  $\text{CaO}$ . Podobný závěr o hydrataci byl nalezen při studiu kanadských fluidních popílků (Anthony et al., 2006).

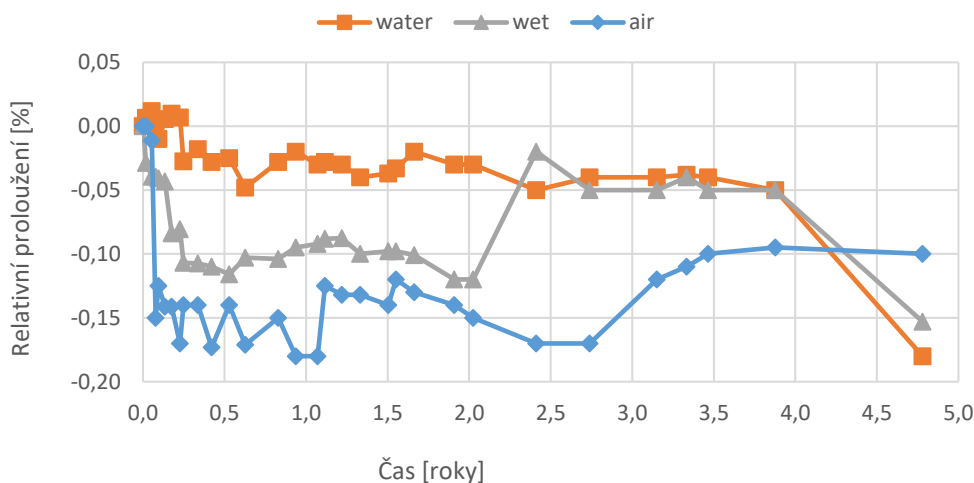


Obr. 10: Relativní prodloužení těles SC fly ash,  $w/b=0,95$  a SC fly ash s plastifikátorem,  $w/b=0,8$  o stejné zpracovatelnosti

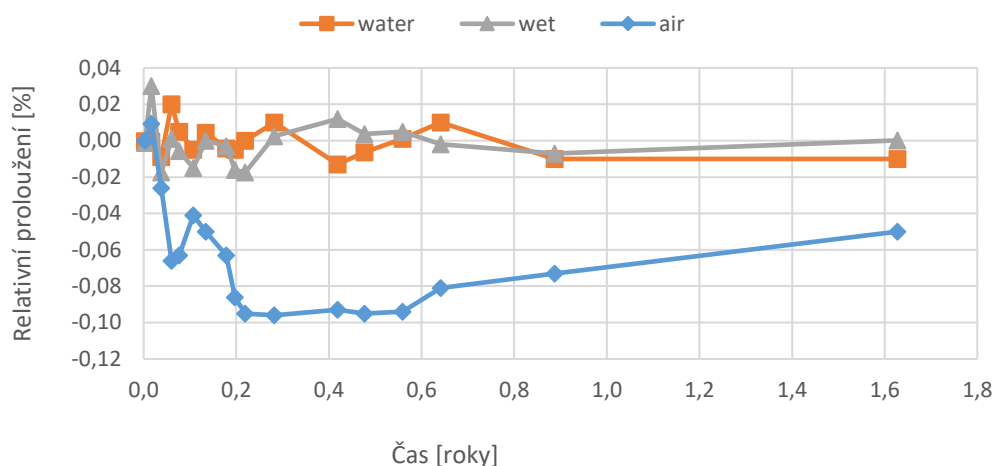
Objemové změny byly následně měřeny dle ČSN 72 1179 i na zatvrdlých pastách (S2) a maltách (M1) připravených z ternárního pojiva, Tab. 7. Tělesa byla uložena po odformování ve třech prostředích - ve vodě (water), v prostředí s 95% relativní vlhkostí vzduchu (wet) a na vzduchu s relativní vlhkostí v místnosti 35 - 45% (air). Z Obr. 11 a Obr. 12 vyplývá, že zatvrdlé pasty i malty připravené z ternárního pojiva obsahujícího SF fly ash + PCC fly ash a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  spolu s plastifikátorem jsou objemově stálé ve všech prostředích. Hlavní příčinu neexpanzivního chování přisuzujeme působení plastifikátoru na morfologii krystalů ettringitu v ternárním pojivu.

Tab. 7: Složení past (S) a malt (M) připravených z ternárního pojiva

	w/b	SC fly ash [%]	PCC fly ash [%]	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	písek / pojivo
S1	0,35	42,5	42,5	15	0,00
S2	0,40	45	45	10	0,00
M1	0,35	45	45	10	0,66
M2	0,30	45	45	10	0,93



Obr. 11: Relativní prodloužení zatvrdlých past S2 připravených z ternárního pojiva



Obr. 12: Relativní prodloužení zatvrdlých malt M1 připravených z ternárního pojiva

Optimální složení ternárního pojiva bylo studováno na velmi široké škále kombinací tří vstupních složek s přihlédnutím k reologickým vlivům materiálu. Část výsledků je mimo jiné publikována v práci P. Formáček a R. Šulc „Optimization of the composition of the binder based on CFBC fly ash” (Formáček & Šulc, 2018).

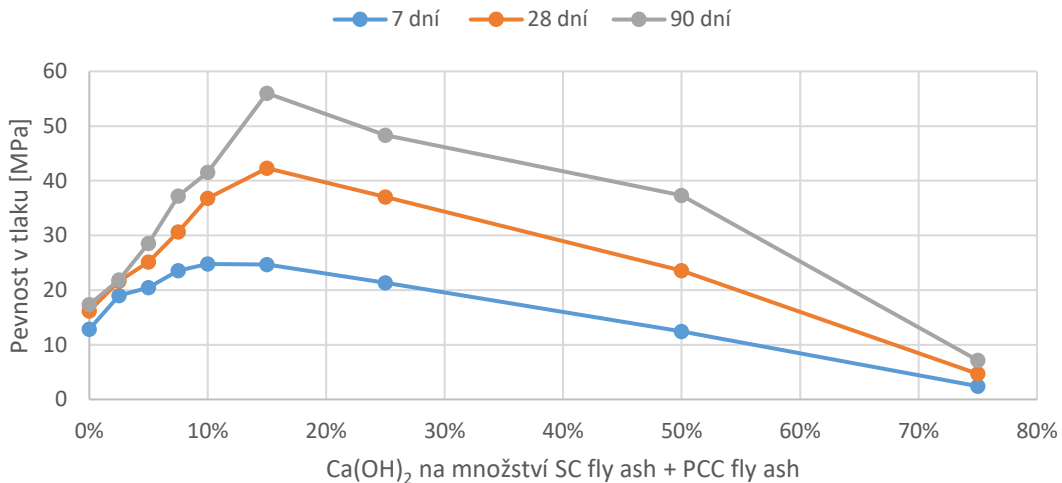
Podle dříve popsaných postupů bylo provedeno hledání optimálního poměru složek ternárního pojiva. Zejména s ohledem na možné praktické využití pojiva bylo v prvním kroku ověřeno optimální množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Různé množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bylo dávkováno v sériích na pojivových pastách s konstantním poměrem SC fly ash/PCC fly ash= 1:1. Byl zachován konstantní vodní součinitel (w/b) a konstantní množství plastifikační přísady u všech připravených vzorků 1.1 až 1.9.

Tab. 8 Složení past pro ověření optimálního množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

	w/b	SC fly ash [%]	PCC fly ash [%]	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [%]	Plasticizer [%]	Water [%]
1.1	0,40	35,28	35,28	0,00	1,23	28,22
1.2	0,40	34,39	34,39	1,76	1,23	28,22
1.3	0,40	33,51	33,51	3,53	1,23	28,22
1.4	0,40	32,63	32,63	5,29	1,23	28,22
1.5	0,40	31,75	31,75	7,06	1,23	28,22
1.6	0,40	29,98	29,98	10,58	1,23	28,22
1.7	0,40	26,46	26,46	17,64	1,23	28,22
1.8	0,40	17,64	17,64	35,28	1,23	28,22
1.9	0,41	8,77	8,77	52,59	1,22	28,66

Relativní množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v poměru ku složení SC fly ash + PCC fly ash odpovídalo hodnotám 0%; 2,5%; 5%; 7,5%; 10%; 15%; 25%; 50% a 75%.





Obr. 13 Optimalizace množství  $\text{Ca(OH)}_2$  z pohledu maximálních pevností v tlaku

Pro  $\text{Ca(OH)}_2$  bylo nalezeno optimum v závislosti na vývoji amorfních a krystalických fází pojiva v rozsahu 10-17% na množství SC fly ash + PCC fly ash, při zachování poměru SC fly ash/PCC fly ash = 1:1.

Bylo též ověřeno optimální složení směsi popílků v různých poměrech SC fly ash/PCC fly ash. K těmto směsím bylo přidáno dříve zjištěné optimální množství  $\text{Ca(OH)}_2$  a byl zachován konstantní vodní součinitel a množství plastifikátoru.

Tab. 9 Složení past ternárního pojiva pro ověření zastoupení SC fly ash/PCC fly ash s konstantním vodním součinitelem

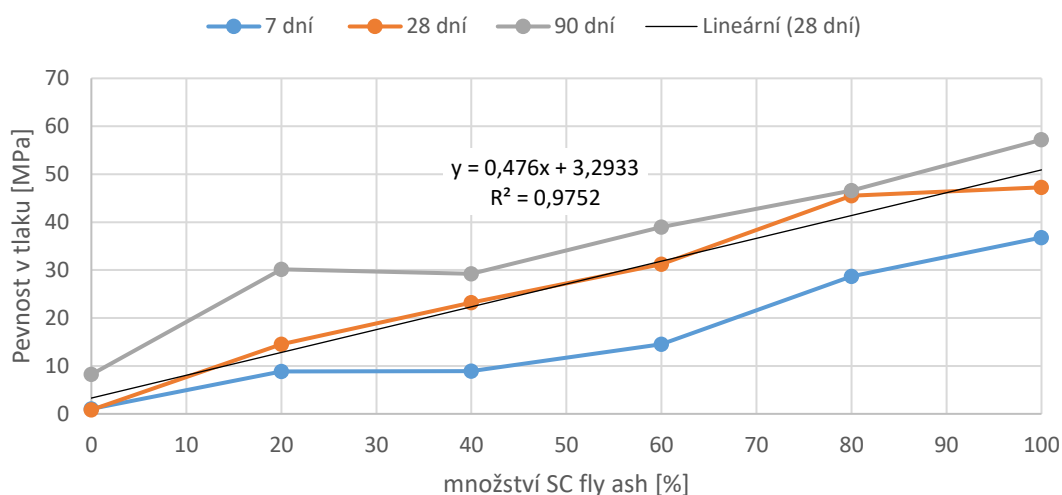
	w/b	SC fly ash [%]	PCC fly ash [%]	$\text{Ca(OH)}_2$ [%]	plastifikátor [%]	voda [%]
2.1	0,48	56,67	0,00	10,00	1,16	32,17
2.2	0,48	45,33	11,33	10,00	1,16	32,17
2.3	0,48	34,00	22,67	10,00	1,16	32,17
2.4	0,48	22,67	34,00	10,00	1,16	32,17
2.5	0,48	11,33	45,33	10,00	1,16	32,17
2.6	0,48	0,00	56,67	10,00	1,16	32,17

Vzhledem k velice rozdílné zpracovatelnosti, která způsobovala nehomogenitu některých připravených past, bylo nutné přistoupit ke korekci vodního součinitele tak, aby zkušební pasty měly jednotnou hodnotu rozlití podle EN 1015-3.

Tab. 10 Složení past ternárního pojiva pro ověření zastoupení SC fly ash/PCC fly ash se stejnou konzistencí

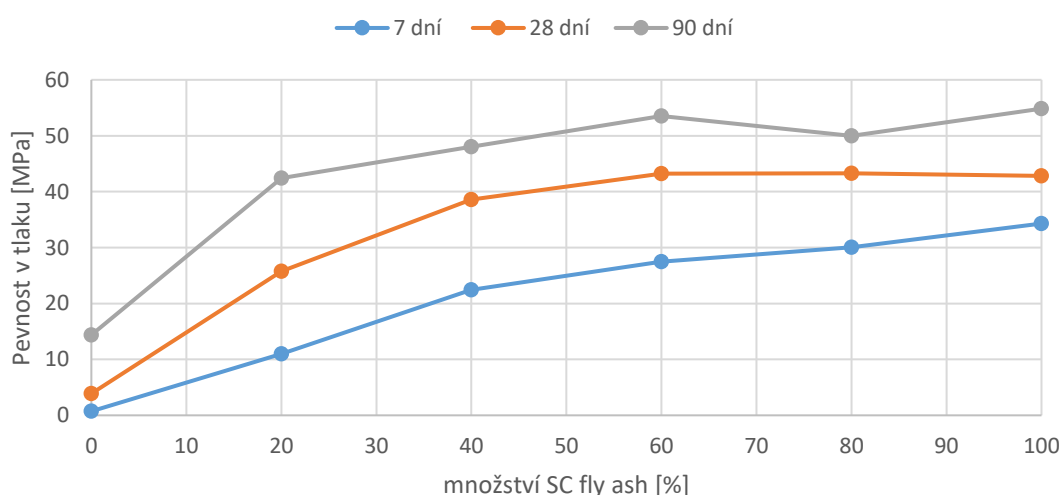
	w/b	SC fly ash [%]	PCC fly ash [%]	$\text{Ca(OH)}_2$ [%]	plastifikátor [%]	voda [%]
3.1	0,30	64,31	0,00	11,35	1,32	23,03
3.2	0,30	51,45	12,86	11,35	1,32	23,03
3.3	0,34	37,60	25,06	11,06	1,28	25,00
3.4	0,39	24,14	36,20	10,65	1,23	27,78
3.5	0,45	11,57	46,27	10,21	1,18	30,77
3.6	0,50	0,00	56,18	9,91	1,15	32,76

K těmto směsím bylo přidáno dříve zjištěné optimální množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a bylo zachováno konstantní množství plastifikátoru vzhledem k množství suchých složek pojiva. V Tab. 9 a Tab. 10 je uvedeno složení jednotlivých sérií navržených pro získání optimálních poměrů jednotlivých složek ternárního pojiva.



Obr. 14 Optimalizace poměru SC fly ash/PCC fly ash při zachování konstantního vodního součinitele

Pro vývoj pevnosti v tlaku je možné stanovit poměrně jasnou lineární závislost na množství SC fly ash v ternárním pojivu. Do jisté míry mohou být tyto výsledky zkráceny nižším množstvím záměsové vody, která vstupuje do hydratační reakce. Tento jev se projevuje rozdílnou zpracovatelností směsí. Směsi s vyšším podílem SC fly ash vykazují obtížnou zpracovatelnost a jistou nehomogenitu výsledné pasty.

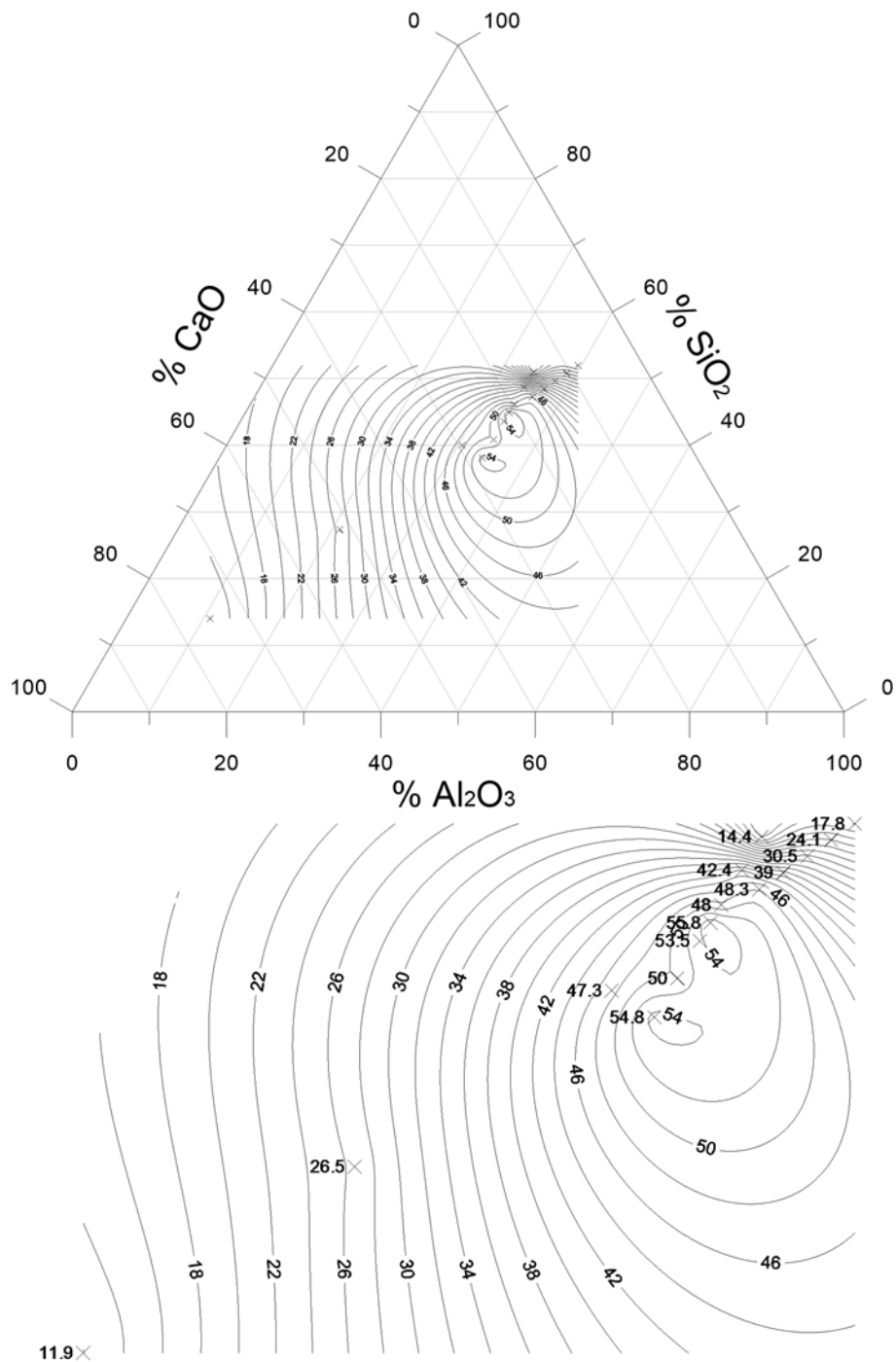


Obr. 15 Optimalizace poměru SC fly ash/PCC fly ash při zachování konstantního rozlivu pasty

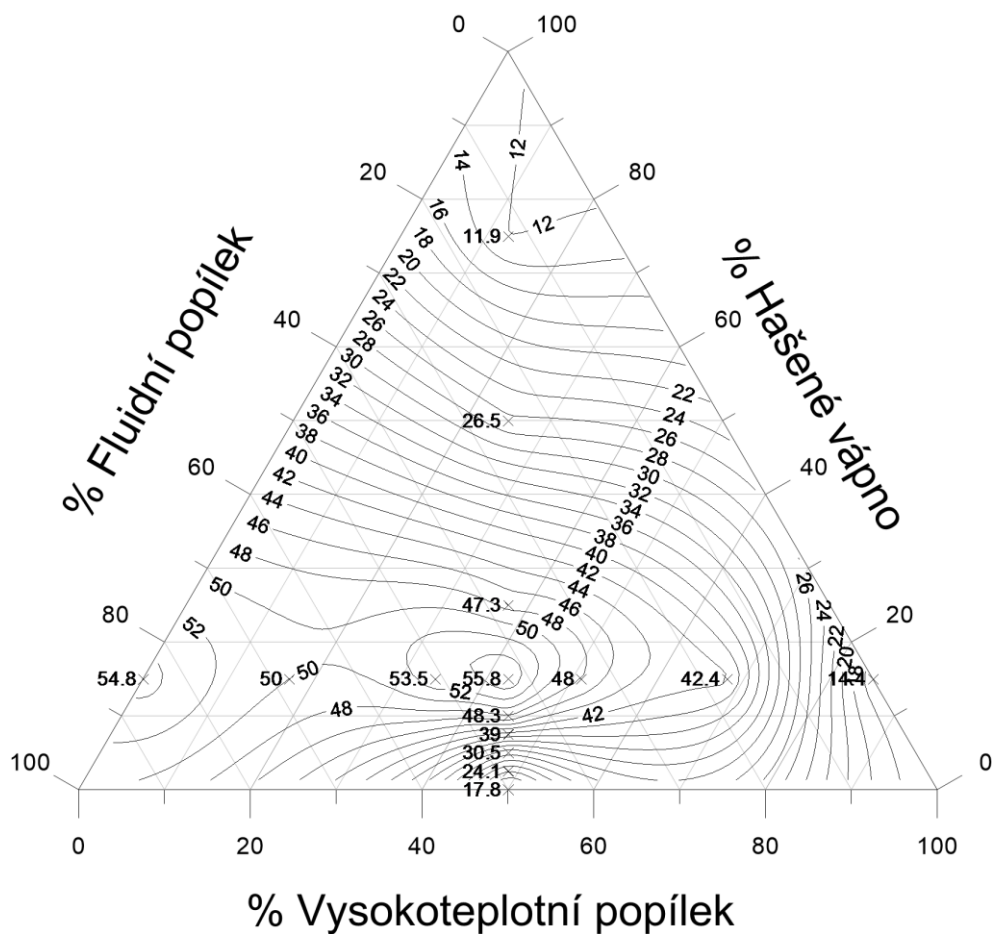
Závislost pevnosti v tlaku na množství SC fly ash při zohlednění množství záměsové vody nutné pro dosažení srovnatelné konzistence pojivových past není již zcela zřejmá. Optimální rozsah poměrů SC fly ash / PCC fly ash je pak v širokém pásmu 1:1 až 1:0 %.

Pro lepší vyjádření výsledků tak byly vypracovány ternární diagramy, ve kterých jsou promítnuty výsledky pevností v tlaku ve formě vrstevnic v závislosti na poměru vstupních složek přepočtených na celkové množství  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{CaO}$  ve směsi. Pro zobrazovanou oblast byly použity výsledky 1.1 až 1.9

a 3.1 až 3.6 jak je uvedeno na Obr. 16. Pro praktické využití byl ternární diagram upraven i pro jednotlivé složky ternárního pojiva viz Obr. 17.

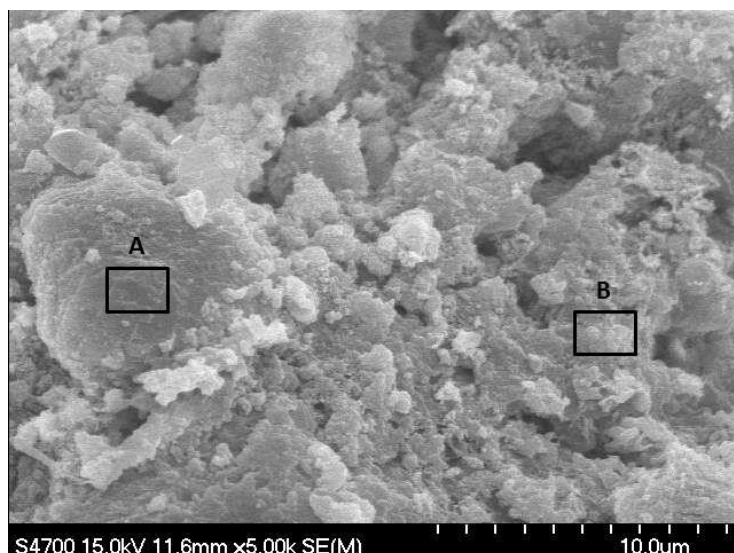


Obr. 16 Ternární diagram závislosti pevností v tlaku po 90 dnech v závislosti na množství SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CaO



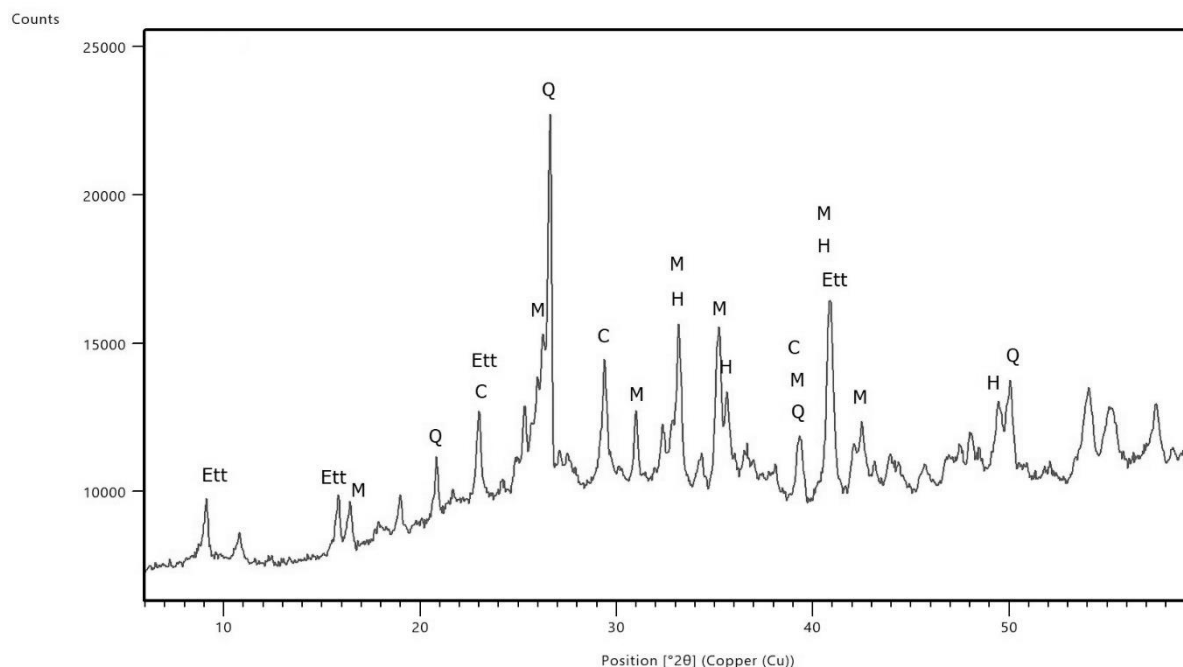
Obr. 17 Ternární diagram složek směsi pevnosti v tlaku po 90 dnech v závislosti na vstupních složkách

Součástí nově syntetizovaného ternárního sulfátovápenatého pojiva byl výzkum zaměřený na studium fázového složení zatvrdlých těles. Důvodem bylo, pokusit se objasnit velmi dobré hydraulické a mechanické vlastnosti získaného ternárního pojiva. Analýzy SEM/EDX ukázaly, že složení amorfni části neodpovídá složení C-S-H fáze, neboť v této fázi je přítomen hliník (Al), Obr. 18. V hydratovaném ternárním pojivu je přítomna amorfni fáze C-A-S-H fáze, krystalická C-A-S-H fáze ettringit a zbytky fází z vysokoteplotního popílku (krystalický mullit, křemen, hematit). Přítomnost "čisté" C-S-H fáze je diskutabilní. Přítomnost amorfni C-A-S-H fáze a krystalické C-A-S-H fáze ettringitu byla v pojivu obsahujícím fluidní popílek potvrzena i autory Chen a kol. (C. T. Chen et al., 2015).



Obr. 18: Lomová plocha pasty S1 připravená z ternárního pojiva, 270 dní hydratace, uložení ve vlhku. Analýza A: CaO 21.9%, SiO<sub>2</sub> 45.1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.1%, SO<sub>3</sub> 0%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.2%, TiO<sub>2</sub> 3.1%, K<sub>2</sub>O 2.46% - odpovídá C-A-S-H fázi. Analýza B: CaO 19.9%, SiO<sub>2</sub> 43.4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24.1%, SO<sub>3</sub> 1.1%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,9%, TiO<sub>2</sub> 1.8%, K<sub>2</sub>O 2.66% - odpovídá C-S-H fázi, C-A-S-H fáze a C<sub>6</sub>A $\bar{S}$ <sub>3</sub>H<sub>32</sub>

Vedle „neaktivních“ fází křemene a mullitu, byla rentgenovou difrakční analýzou hydratovaného ternárního pojiva, prokázala přítomnost ettringitu C<sub>6</sub>A $\bar{S}$ <sub>3</sub>H<sub>32</sub> jako hlavní krystalické fáze. Dále pak byly identifikovány fáze jako thaumasit C<sub>4</sub>A<sub>2</sub>  $\bar{S}$ <sub>0,17</sub>OH<sub>0,50</sub>  $\bar{C}$ <sub>0,33</sub>xH<sub>2</sub>O, woodfordit 6Al<sub>2</sub>( $\bar{S}$ ,SiO<sub>4</sub>, $\bar{C}$ )<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub> a malé množství Ca(OH)<sub>2</sub> a CaSO<sub>4</sub> All. Nebyly nalezeny krystalické fáze ze systému C-A-S-H jako jsou: C<sub>4</sub>AH<sub>n</sub>, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> gehlenit hydrát, hydrogranáty. Nebyla prokázána přítomnost C<sub>4</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub> monosulfátu, který vzniká přeměnou z ettringitu v hydratovaném portlandském cementu.



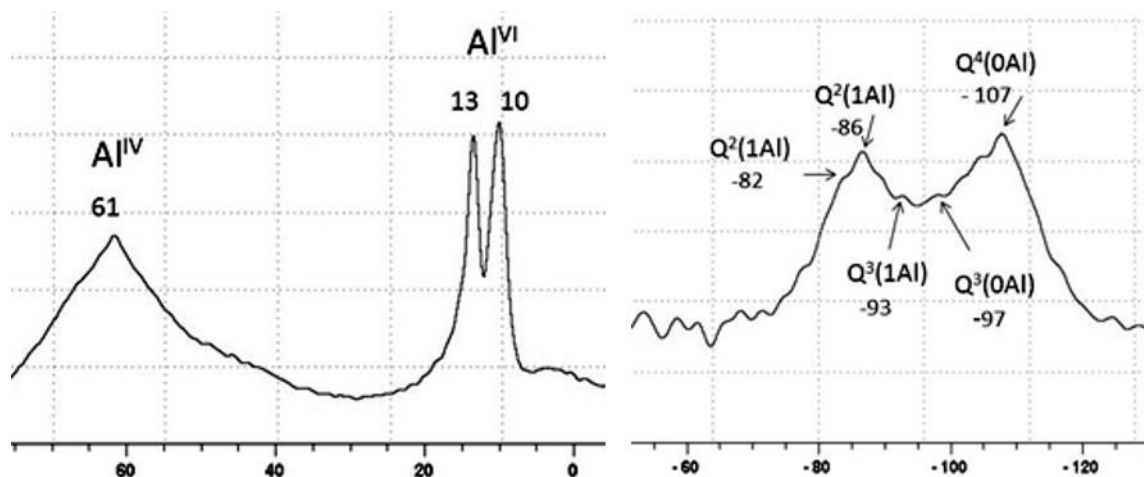
Obr. 19: XRD analýza past z ternárního pojiva S1, 270 dní hydratace, uložení ve vlhku; (Ett) ettringit/thaumasit/woodfordit, (Q)křemen, (C) CaCO<sub>3</sub>, (M) mullit, (H) hematite

Hydratované ternární pojivo bylo dále studováno pomocí <sup>21</sup>Al a <sup>29</sup>Si NMR v pevné fázi. Výsledky analýz byly vyhodnoceny v souladu s dostupnou literaturou (Taylor et al., 2010) (Žemlička et al., 2015) (Sun et al., 2006) (Jackson et al., 2012) (Brandon et al., 2014) (Komarneni et al., 1985), Tab. 11. NMR spektra

hydratovaného ternárního pojiva uvádí Obr. 20. Byla prokázána přítomnost amorfnní C-A-S-H fáze díky přítomností  $\text{Al}^{3+}$  v tetraedrické koordinaci (Pardal et al., 2012). Alumosilikátové látky, v nichž je  $\text{Al}^{3+}$  v tetraedrické koordinaci, jsou chápány také jako geopolymery (Davidovits, 2020) (Myers et al., 2015). Amorfnní C-A-S-H fáze byla doposud chápána jako produkt vzniklý hydratací směsných portlandských cementů za přítomnosti alkálií, případně za vyšších teplot. U hydratovaného ternárního pojiva se jedná zřejmě o vznik amorfnní C-A-S-H fáze aktivací  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  amorfnních částí fluidního popílku, podobně jako vzniká geopolymer alkalickou aktivací (např.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) aluminosilikátových látek (metakaolin, popílek). C-A-S-H fázi v hydratovaném ternárním pojivu je možné pojímat také jako vápenatý geopolymer.

Tab. 11: Identifikace fází pomocí dostupné literatury pro  $^{21}\text{Al}$  a  $^{29}\text{Si}$  NMR v pevné fázi

$\text{Al}^{\text{IV}}$ (tetraedrická koordinace)	C-A-S-H fáze (Al-substituuje C-S-H fázi) mullit (PCC fly ash zbytek)
$\text{Al}^{\text{VI}}$ (oktaedrická koordinace)	ettringit $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ modifikovaný ettringit $\text{C}_4\text{A}_2\bar{\text{S}}_{0.17}\text{OH}_{0.50}\bar{\text{C}}_{0.33} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ woodfordit $\text{C}_6\text{Al}_2(\bar{\text{S}},\text{SiO}_4,\bar{\text{C}})_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ mullit (PCC fly ash zbytek)
$\text{Q}^4(\text{OAl})$	křemen (PCC + SC fly ash zbytky)
$\text{Q}^2, \text{Q}^3$	Si struktury ve fázích C-A-S-H a C-S-H

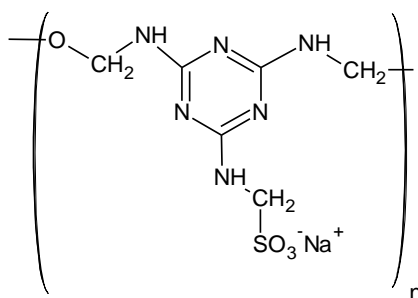


Obr. 20: NMR spektra  $^{21}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  pasty z ternárního zatvrdlého pojiva S1, 180 dní hydratace, uložení ve vlhku (souřadnice uvedeny v ppm)

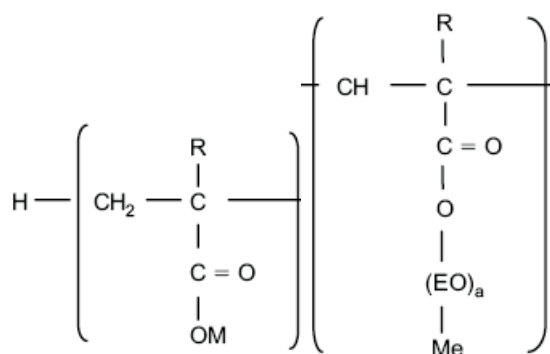
Metodou NMR v pevné fázi byly potvrzeny výsledky SEM i XRD fázové analýzy. V hydratovaném ternárním pojivu je přítomna amorfnní fáze C-A-S-H, krystalická C-A-S-H fáze ettringit a zbytky krystalických fází (krystalický mullit, křemen, hematit) z úletového popílku. Přítomnost „čisté“ C-S-H fáze je diskutabilní. Vzhledem k přítomnosti C-A-S-H fáze v zatvrdlém pojivu se lze domnívat, že hydratované ternární pojivo by mohlo být podobné a vykazovat analogické vlastnosti jako římský beton (Jackson et al., 2013) (Provis & Deventer, 2009). Výsledky experimentálního programu jsou v souladu s prací Hlaváček a kol. (Hlaváček et al., 2018), kde byly navíc prezentovány výsledky termické analýzy spolu s objemovým modelem vývoje hydratačních fází.

Závěry tohoto výzkumu byly využity pro konstrukci pojiva, které bylo aplikováno při výrobě modulových dílců. Základní principy konstrukce ternárního bezslínkového hydraulického pojiva jsou:

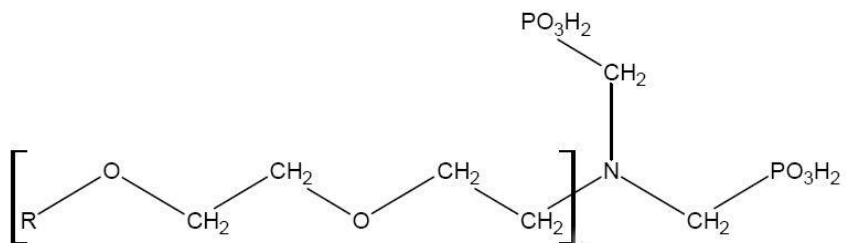
- Ternární pojivo vzniká smísením fluidního popílku ze spoluspalování uhlí s mletým vápencem, který obsahuje kromě hlinitokřemičité látky také nejméně 2% volného CaO a nejméně 2% CaSO<sub>4</sub>, vztaženo na hmotnost celkové kompozice, s křemičito hlinitým úletovým popílkem a Ca(OH)<sub>2</sub>. Dále se přidá záměsová voda obsahující plastifikátor pro zlepšení reologických vlastností v koncentraci 0,2 až 3 %, vztaženo na hmotnost fluidního popílku nebo jeho směsi, přičemž fluidní popílek ze spoluspalování uhlí s mletým vápencem má měrný povrch 350 až 650 m<sup>2</sup>/kg.
- Pro přípravu ternárního pojiva platí, že k fluidnímu popílkem se před smícháním se záměsovou vodou přidá křemičito hlinitý úletový popílek tak, aby množství křemičito hlinitého úletového popílku tvořilo hmotnostně maximálně 50% směsi.
- Pro přidání Ca(OH)<sub>2</sub> platí, že ke směsi fluidního popílku s křemičito hlinitý úletový popílek se před smícháním se záměsovou vodou přidá maximálně 20 % Ca(OH)<sub>2</sub>, vztaženo na hmotnost směsi fluidního popílku s křemičito hlinitý úletovým popílkem.
- Ke vzniklému ternárnímu pojivu se přidá záměsová voda v hmotnostním poměru 0,2 až 0,65.
- Plastifikátor je vybrán ze skupiny tvořené sulfonovanými polymery melaminu s formaldehydem viz Obr. 21, polymery polykarboxylátů, které obsahují základní jednotky na Obr. 22 nebo polymery fosfonátů na Obr. 23.



Obr. 21: Základní jednotka plasifikátoru na bázi sulfonovanými polymery melaminu s formaldehydem



Obr. 22: Základní jednotky plasifikátoru na bázi polykarboxylátů, M=kov, Me=metylová skupina, EO= oxyetylenová skupina, R=metylová skupina nebo H



Obr. 23: Základní jednotka plasifikátoru na bázi polymer fosfonátů

Takto experimentálně připravené ternární hydraulické pojivo je chráněno patentem č. 306 484, č. přihlášky PV 2015-882, datum podání 10.12.2015, s názvem „Způsob přípravy bezslínkového hydraulického pojiva“, původci: Škvára, F., Šulc, R., Snop, R., který je platný v České republice.



## 5. Sulfátovápenaté pojivo

Další část experimentální práce se věnovala zlepšení vlastností ternárního pojiva obsahujícího fluidní popílek. Cílem bylo zrychlit hydratační reakce, dosáhnout vyššího stupně zreagování všech složek, další potlačení expanzních reakcí a zlepšení odolnosti pojiva proti vlivům prostředí. Chen a kol. (X. Chen et al., 2017) v roce 2017 dospěl k závěru, že při použití fluidních popílků do cementu by měl být preferován proces mletí. Jemnější materiál vede nejen k vyšší pevnosti zatvrdlých těles obecně, ale také přispívá k rychlejším reakcím na počátku hydratace a rozvoji expanze co nejdříve. Současně Wang a Song (B. Wang & Song, 2013) ukázali, že objemovou stabilitu cementového systému s fluidním popílkem lze omezit i obsahem celkového  $\text{SO}_3$  pod 3,5 %, popřípadě vytvrzováním v autoklávu.

### 5.1. Mechanické úpravnictví - zjemňování

Procesy zjemňování sypkých materiálů zahrnují řadu postupů, při nichž dochází ke změně zejména fyzikálních parametrů. Základním fyzikálním parametrem při zjemňování materiálu je měrný povrch (někdy též specifický povrch), který udává hrubost zrnitého systému vztažením plochy povrchu pevné látky na jednotku hmotnosti (obvykle  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Gross, 1965). Měrný povrch stoupá se zmenšující se velikostí částic hyperbolicky. Mezi hlavní metody zjemňování materiálu patří metody třídění a metody mletí. Obě skupiny metod zjemňování materiálu je možné provádět za sucha i za mokra s různou účinností, ovšem pro hydraulická pojiva jsou metody zjemňování za mokra prakticky nepoužitelné. Třídící metody se dále dělí na tzv. mechanické třídění, kdy jsou oddělovány jemné částice s větším měrným povrchem na základě propadu materiálu přes síta nebo štěrby definovaných rozměrů nebo metody vzduchového třídění založené na letu částice materiálu v proudu vzduchu. Tyto metody však nenaplnují představu narušení povrchové vrstvy částice fluidního popílku, navíc při jejich využití vzniká značné množství zbytku, který je následně průmyslově těžko zpracovatelný nebo nezpracovatelný. Tyto metody nebyly tedy použity v experimentálním programu. Mletí materiálu může probíhat buď suchým, nebo mokřým způsobem. Při mletí za mokra vytváří vhodné mlecí prostředí voda. Její molekuly se dostanou do jemnějších povrchových trhlinek (Dinter, 1960). Obsah vody se pohybuje okolo 40 % (Tomek & Těhník, 1985). Mokré mletí má oproti suchému několik výhod. Je potřeba menšího množství mlecích těles, mlýny jsou účinněji chlazeny, dojde k lepší homogenizaci materiálu a pracovní prostředí je méně prašné (Šebor, 1983). Suché mletí se používá v případech, že výsledný produkt má zůstat suchý nebo s vodou reaguje. Výhodou suchého mletí je menší spotřeba energie než u mokrého mletí, protože voda brzdí náraz mlecích těles (Malý, 1973). Navíc není potřeba další úpravnický proces, kterým by se odstranila přebytečná voda, jako je tomu u mokrého mletí, kde je potřeba následně filtrovat, sušit apod. (Tomek & Těhník, 1985).

Mletí je definováno v dnes již zrušené normě ČSN 44 7010 jako mechanické rozpojování na zrno převážně menší než 1,25 mm, které se provádí v mlýnech. Jemným mletím se rozumí rozpojování na zrno převážně menší než 0,08 mm (Gross, 1965). Účelem mletí je zmenšování rozměru zrn látky a zároveň zvětšování povrchu jednotlivých částic látky. Při mletí dochází k mechanickému namáhání částic v podobě tlaku, ohybu, stříhu, obrusu a dalších. V místech mechanicky nejslabších – což nemusí být nejvyšší místo, ale i místo se štěpnými plochami, mikrotrhlinami a mikro dutinami – vznikají trhlinky, podél nichž se částice rozpadají. Kromě mechanického namáhání probíhá i změna samotné hmoty, což se projevuje změnami krystalické mřížky (Tomek & Těhník, 1985). Od určité doby mletí jsou částice již tak jemné, že se dále nezdobňují, nebo může zdobňování materiálu přejít opět k aglomeraci jednotlivých zrn, což vede k poklesu měrného povrchu (Jančar, 2013). Závislost mezi mlecí prací, která je dána dosaženou jemností mletí při propadu na síť dané velikosti, a jemností mletí v konkrétním mlýnu ukazuje tzv. mlecí křivka (Tomek & Těhník, 1985).

## 5.2. Melitelnost

ČSN 72 1085 definuje melitelnost jako materiálovou charakteristiku, která udává schopnost tuhých látek se mechanicky zdobňovat, přičemž závisí na měrném povrchu a práci spotřebované mlýnem při mletí vzorku.

Melitelnost v  $m^2/J$  se určí pomocí vzorce:

$$Me = \frac{\Delta S \cdot m}{W}$$

kde  $\Delta S$  je přírůstek měrného povrchu v  $m^2/kg$ ,  $m$  je hmotnost navážky v  $kg$  a  $W$  je spotřebovaná práce na mletí v  $J$ .

Mlecí práce v  $J$  se stanoví na základě vztahu:

$$W = 3,6 \cdot 10^6 \cdot P \cdot t$$

kde  $P$  je příkon během mletí v  $kW$  a  $t$  je doba mletí v *hod* [32].

Pro určení příkonu je v odborné literatuře popsáno poměrně velké množství variant výpočtu. Většina z nich zohledňuje zejména vnitřní průměr mlýna a hmotnost mlecí náplně. V dalších parametrech se odlišují, takže některé výpočty uvažují stupeň plnění mlýna, účinnost zařízení, počet otáček, nebo materiál mlecí náplně. [24, 25, 28]

Pro určení příkonu v  $kW$  byl využit postup podle Malého [25]:

$$P = \frac{0,353 \cdot G \cdot R \cdot n}{\eta}$$

kde  $G$  je celková hmotnost náplně mlýna v  $t$ ,  $R$  je poloměr světlého průřezu mlýna v  $m$ ,  $n$  je frekvence otáčení mlýna v  $min^{-1}$  a  $\eta$  je mechanická účinnost mlýna, udávající ztráty na překonávání tření v ložiskách [25]. Hodnota takto určeného výkonu odpovídá též postupu popsanému Šeborem [28]

### 5.2.1. Experimentální program

Následující experiment zahrnoval mechanickou úpravu, resp. rozrušení zrn fluidního popílku tak, aby došlo k zvýšení jejich měrného povrchu, rozrušení slinuté nebo částečně slinuté struktury částic fluidního popílku popsané v Obr. 4 (Y. Wu et al., 2004). Tím současně dojde k rychlejším hydratačním reakcím za vzniku pojivové fáze a primárního ettringitu, bez opožděných reakcí a vzniku nežádoucího ettringitu sekundárního. Byla připravena řada experimentů týkajících se mechanické úpravy ternárních pojiv a fluidních popelovin. Byl použit sulfátovápenatý úletový popílek (SC fly-ash), sulfátovápenatý popel. ložový popel (SC bottom ash), vysokoteplotní popílek (PCC fly ash) a směsi ternárních pojiv na bázi SC fly-ash, PCC fly ash,  $Ca(OH)_2$  (SFX I) a směs na bázi SC bottom ash, PCC fly ash,  $Ca(OH)_2$  (SFX II). Pro mlecí zkoušky byl použit omílací buben pro diskontinuální mletí OM-20, Brio Hranice.

Následně byly mletím připravené materiály použity pro přípravu pojivových past při požadavku stejné zpracovatelnosti – normální konzistence podle EN 196-1. Pro zkoušky mechanických vlastností pojiv byly použity stupně mletí 0 – bez mletí, II – mletí po dobu 15 min, IV – mletí po dobu 45 min a VII – mletí po dobu 180 min. Pro mletý PCC fly ash bylo k aktivaci použito  $Ca(OH)_2$  v množství 15% na PCC fly ash. K pojivu byla přidána konstantní dávka plastifikační přísady na bázi polykarboxyléru v množství 2% na suché složky pojiva. Míchání probíhalo v laboratorní míchačce odpovídající požadavkům EN 196-1 s upraveným postupem, kdy byla využita pouze nízká rychlost míchaní po dobu 12 min. Zkušební tělesa byla zpracována pomocí vibrace dle EN 196-1 a uložena do forem o rozměrech

40x40x160 mm. Následně byla uložena do vlhkostní skříně s relativní vlhkostí 95% při teplotě 20°C ± 2°C a po 48 hodinách odformována a opět uložena do vlhkostní skříně. V daných časových intervalech byla stanovena pevnost těles v tlaku.

Pro ověření počátečních objemových změn tvrdnouceho pojiva SC bottom ash, SFX I (oboje stupeň mletí IV) a kontrolního materiálu CEM (CEM I 42,5 R z cementárny Mokrá) byla použita metoda ztracené vlnovcové formy navržená Hoškem (Hošek, 1986), které dokumentuje chemické smrštění. Pojiva byla po zamíchání umístěna okamžitě do forem a byla měřena délková změna. Vzorky byly měřeny po dobu 14 dnů. Dále bylo provedeno měření délkové změny na vzorcích trámečků o rozměrech 40x40x160 mm podle EN 12617-4. Očekávaný výsledek zahrnuje celkové smrštění, tedy jak chemické, tak smrštění od vysychání. Vzorky byly uloženy ve vlhkostní komoře a obaleny igelitovou fólií. Po pěti dnech byly vzorky odbedněny bylo započato s měřením délkových změn po dobu 14 dnů.

### 5.2.2. Výsledky a diskuze

U vstupních materiálů a směsí byla určena velikost středního zrna pomocí laserové difrakce přístrojem Bettersizer ST pro jednotlivé stupně mletí Tab. 12., hustota materiálu podle EN 1097-7 Tab. 13, měrný povrch podle EN 196-6 Tab. 14 a byla vypočtena jejich melitelnost Obr. 24.

Tab. 12: Velikost středního zrna [ $\mu\text{m}$ ]  $d_{50}$  mletého materiálu v množství 5 kg po stanovenou dobu

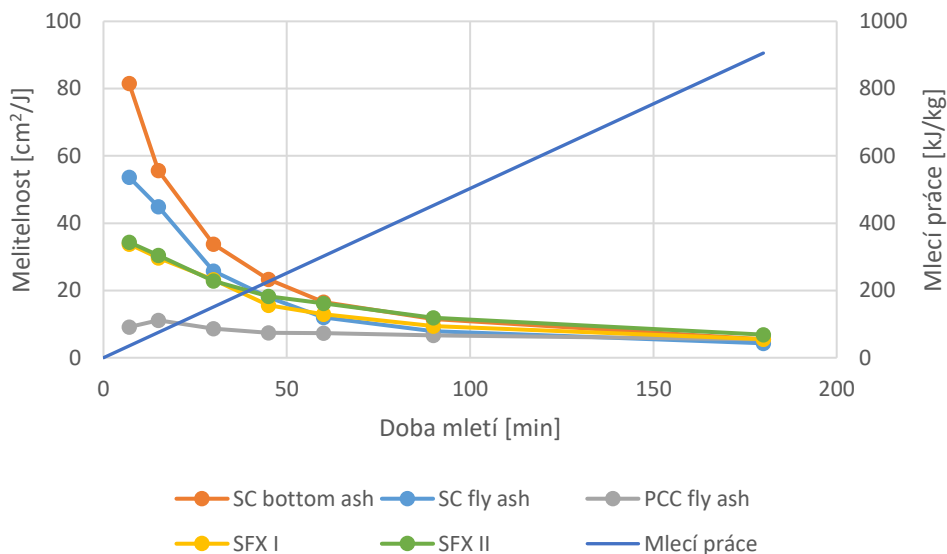
d50 [ $\mu\text{m}$ ]	Doba mletí [hod]							
	0	0,12	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	3,00
SC fly-ash	32,10	15,32	9,52	7,37	7,02	6,57	6,34	6,22
SC bottom ash	230,64	34,25	19,06	11,07	9,26	8,00	7,54	7,65
PCC fly ash	59,16	30,94	24,79	18,33	15,33	12,98	9,80	9,81
SFX I	28,14	18,74	11,08	7,44	6,22	5,64	5,13	4,64
SFX II	45,73	20,77	17,20	10,76	8,14	6,39	5,30	4,28

Tab. 13: Hustota mletých materiálů [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] v závislosti na době mletí pro množství materiálu 5 kg po stanovenou dobu

Hustota [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Doba mletí [hod]							
	0	0,12	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	3,00
SC fly-ash	2,555	2,679	2,713	2,742	2,734	2,738	2,700	2,660
SC bottom ash	2,516	2,700	2,698	2,730	2,814	2,765	2,680	2,662
PCC fly ash	1,833	2,029	2,102	2,217	2,264	2,343	2,415	2,442
SFX I	2,095	2,231	2,232	2,323	2,492	2,476	2,509	2,550
SFX II	2,170	2,369	2,389	2,454	2,438	2,473	2,498	2,503

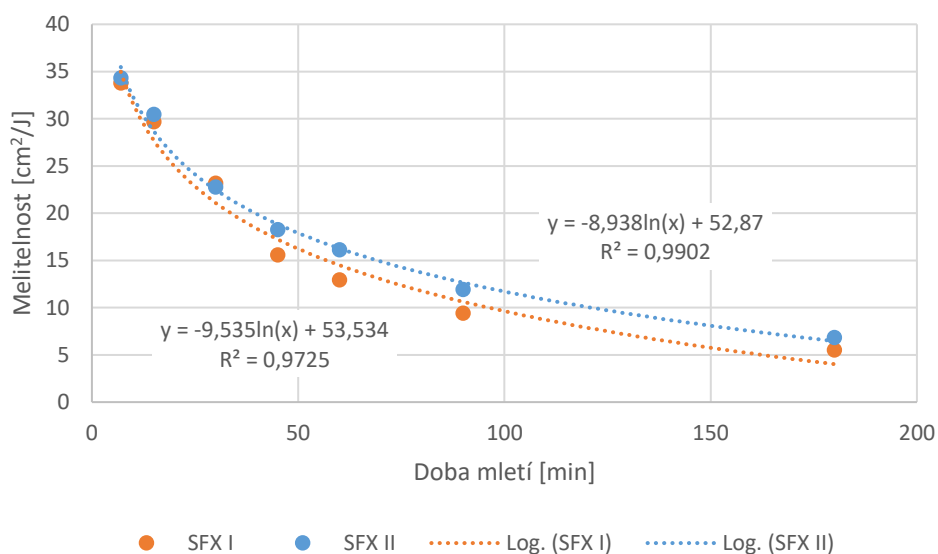
Tab. 14: Měrný povrch mletých materiálů [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] v závislosti na době mletí pro množství materiálu 5 kg po stanovenou dobu

Měrný povrch [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	Doba mletí [hod]							
	0	0,12	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	3,00
SC fly-ash	4140	6030	7530	8030	8210	7770	7720	8030
SC bottom ash	840	3710	5040	5930	6120	5950	6060	6010
PCC fly ash	2370	2690	3210	3680	4050	4570	5400	7330
SFX I	4770	5960	7010	8270	8300	8690	9040	9770
SFX II	4060	5270	6360	7500	8200	8930	9460	10270

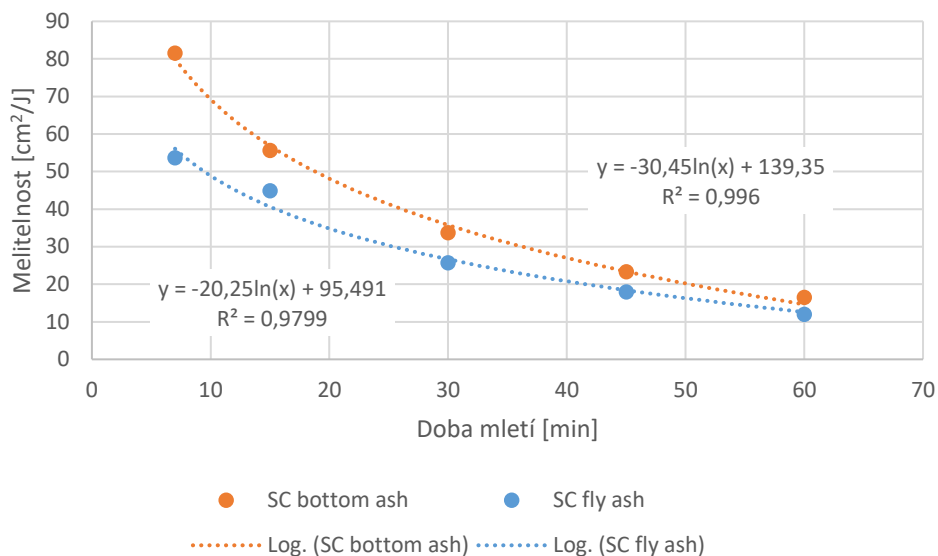


Obr. 24: Melitelnost vstupních materiálů pro přípravu ternárního pojiva

Bylo zjištěno, že největší efekt mlecí práce ve vztahu k zjemňování materiálu nastává u vzorků SC bottom ash. Leze tedy konstatovat, že tento materiál je dobře melitelný, nicméně jeho zjemňování pod velikost středního zrna 7  $\mu\text{m}$  není efektivní. Naopak nejmenší efekt mlecí práce se projevil u PCC fly ash, což souvisí s jeho slinutější strukturou danou původem vzniku. U ternárních pojiv SFX I a SFX II bylo zjemňování dosaženo největších měrných povrchů, což koliduje s výsledky velikosti středního zrna materiálu. Lze předpokládat, že vzájemné působení různě tvrdých materiálů tak dochází k vhodnému doplnění materiálem, kdy tvrdší materiál částečně nahrazuje mlecí náplň. Pro směsi ternárních pojiv jsou tak zřejmé logaritmické závislosti melitelnosti na době mletí viz Obr. 25 a to v rozsahu  $d_{50}$  4 – 45  $\mu\text{m}$ . Pro samotné SC popeloviny lze exponenciální závislost prokázat v rozsahu  $d_{50}$  7 – 230  $\mu\text{m}$ , což odpovídalo, při optimálním plnění mlýna) době mletí cca 60 min. Další zjemňování materiálu je vzhledem k vynaložené mlecí práci neefektivní Obr. 26.

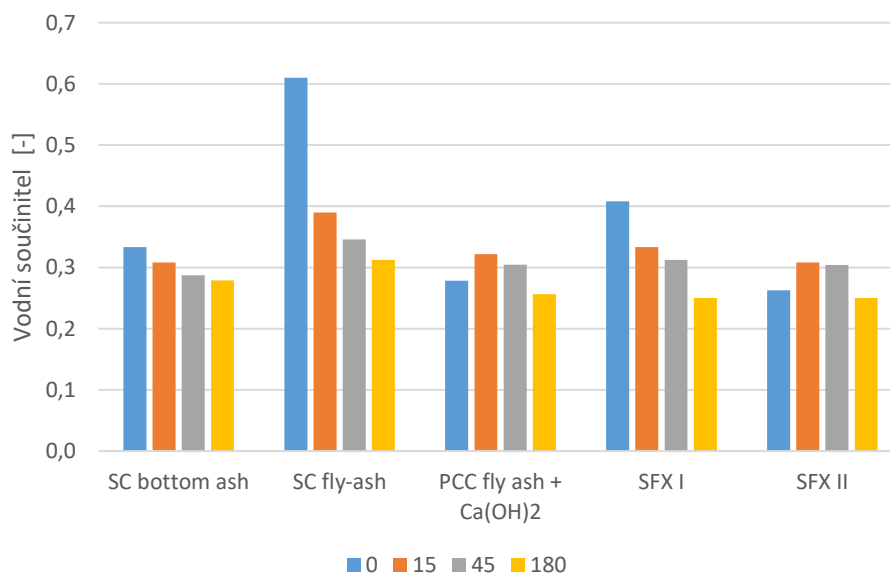


Obr. 25: Melitelnost směsí ternárního pojiva SFX I a SFX II



Obr. 26: Melitnost SC bottom ash a SC fly ash

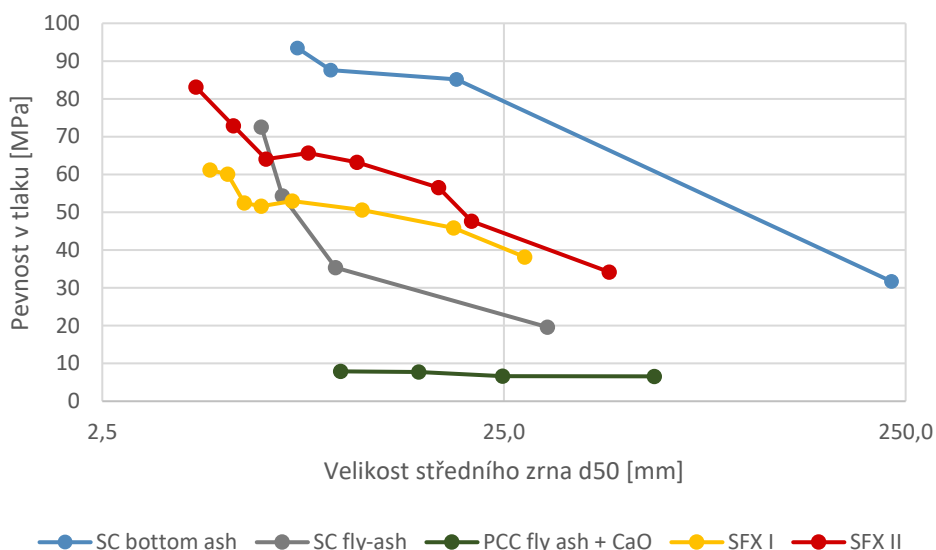
Pro přípravu vzorků o stejné zpracovatelnosti bylo nutné upravit dobu míchání, která se pohybovala od 9 do 18 minut v závislosti na rychlosti dosažení normální konzistence definované v EN 196-3. Zpracování vibrací na vibračním stolku podle EN 196-1 bylo trvalo v rozmezí 2 až 5 minut v závislosti na zpracovatelnosti směsi. Doba vibrace tedy byla u některých vzorků až dva a půl krát prodloužena oproti předpisu EN 196-1. Zpracovatelnost materiálu se prodlužuje s rostoucí jemností materiálu. Pro dosažení normální konzistence zkušebních vzorků byly upraveny vodní součinitele Obr. 27, přičemž vzorky s větší jemností dosahovaly normální konzistence při nižším množství záměsové vody.



Obr. 27: Vodní součinitel nutný pro dosažení normální konzistence

Základní sledovanou veličinou byla pevnost v tlaku. Pevnosti v tlaku byly měřeny po 7, 28 a 60 dnech. Podle očekávání došlo ke slabé aktivaci PCC fly ash pomocí Ca(OH)<sub>2</sub>, přičemž nebyla prokázána závislost na jemnosti materiálu. Pro vzorky SC fly-ash a SC bottom ash je charakteristický nárůst pevnosti pro materiál charakterizovaný d<sub>50</sub> v rozmezí 7-10 μm. Ternární pojivo SFX I a SFX II vykazuje konstantní hodnoty pevností pro jemnost d<sub>50</sub> v rozmezí 7-15 μm s cca. 20-30% nárůstem pevností při zjemnění

d50 na 4-5  $\mu\text{m}$  Obr. 25. Je pravděpodobné, že toto zjištění potvrzuje předpoklad o rychlé tvorbě a následném rozpadu ettringitu již po několika minutách od smíchání pojiva s vodou, přičemž tento jev je narušen mechanickou prací míchačky, které poruší vznikající krystaly ettringitu v průběhu prodlouženého míchání.



Obr. 28: Pevnost v tlaku zkušebních past ve stáří 28 dní v závislosti na jemnosti pojiva

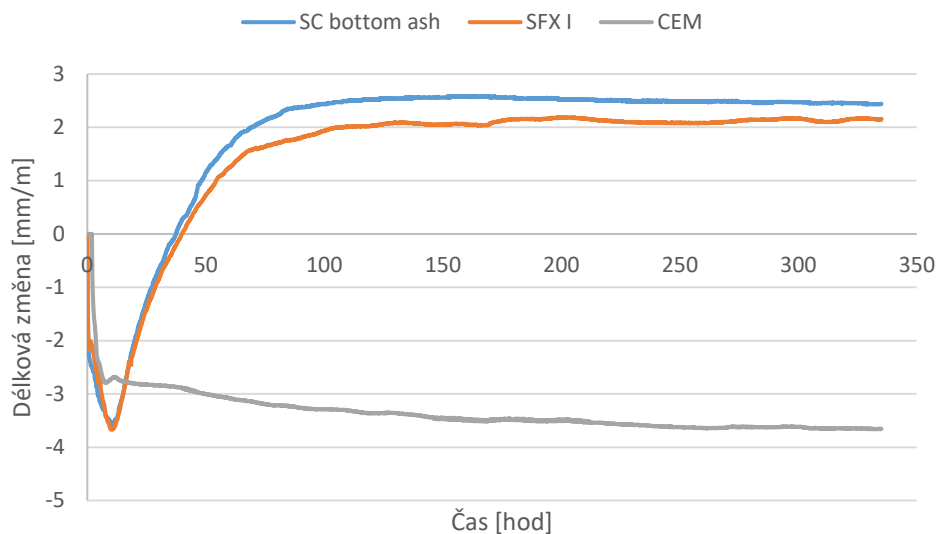
Zjemňování vstupních materiálů dále vede k rychlejšímu nárůstu pevností v čase Tab. 15. Po 28 dnech tak dosahují pojiva 80 - 90% pevnosti dosažené po 60 dnech a 110 - 115% pevnosti dosažené po 7 dnech. Výsledky pevností v tlaku tak odpovídají hodnotám směsných cementů a jsou v souladu se zjištěními na obdobně konstruovaných pojivech např. Nguyen v roce 2016. (Nguyen et al., 2016)

Tab. 15: Pevnost v tlaku [MPa] v závislosti na stupni mletí materiálu

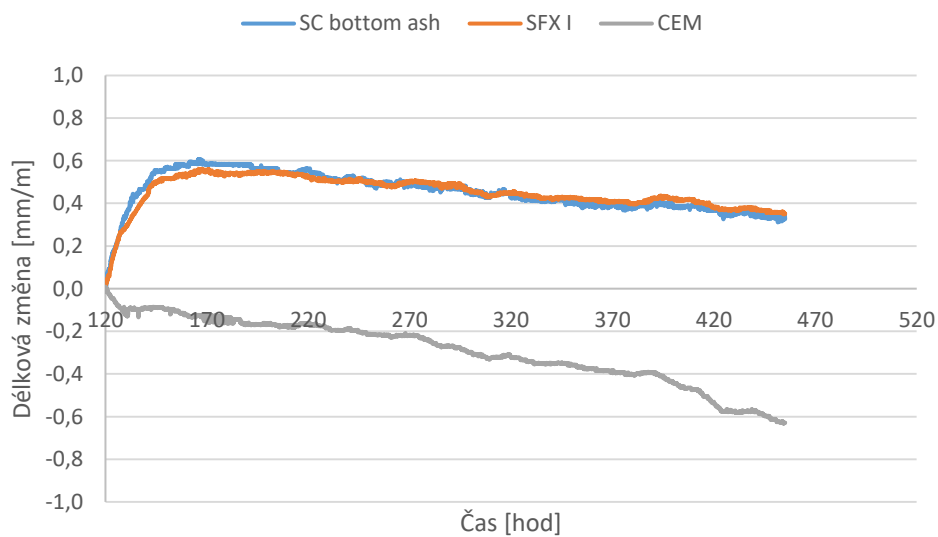
Stupeň mletí	Pevnost v tlaku [MPa]											
	0			II			IV			VII		
	7	28	60	7	28	60	7	28	60	7	28	60
SC bottom ash	27,9	31,7	34,7	60,3	85,1	87,6	77,2	87,6	101,1	84,5	93,4	114,0
SC fly ash	16,5	19,6	19,5	35,3	49,5	53,1	47,7	54,3	54,6	64,7	72,6	72,7
PCC fly ash + Ca(OH) <sub>2</sub>	1,3	6,6	17,3	1,7	6,6	16,2	2,6	7,7	23,9	3,0	7,9	23,8
SFX I	23,0	38,2	42,4	37,3	50,6	57,9	45,5	51,6	63,6	48,8	61,1	69,2
SFX II	13,8	34,2	45,2	35,4	56,5	74,0	42,0	65,7	64,3	64,3	83,1	88,1

Vlnovcová forma umožňuje měření chemického smrštění, neboť je v ní pojivo hermeticky odděleno od okolního prostředí. Měření na trámcích naopak zohledňuje i smrštění způsobené vysycháním. Výsledky měření smrštění na vlnovcích vykazaly u všech pojiv nejprve rychlé smrštění, které je spíš důsledkem sednutí vlnovcové formy než důsledek chemického smrštění. Očekávané smrštění následně probíhalo u pojiva CEM, kde se po 14 dnech smrštění zastavilo na hodnotě - 3,66 mm/m. U vzorků SC bottom ash a SFX I došlo po počátečním rychlém smrštění k expanzi. Expanze dosáhla po 14 dnech hodnoty 6,02 mm/m v případě SC bottom ash a v případě SFX I 5,81 mm/m. Při odečtení smrštění vzorky celkově expandovaly v případě SC bottom ash o 2,44 mm/m a SFX I o 2,16 mm/m oproti původním rozměrům. Expanze probíhala relativně rychle, 5. den se hodnoty expanze ustálily. U vzorků CEM po počátečním

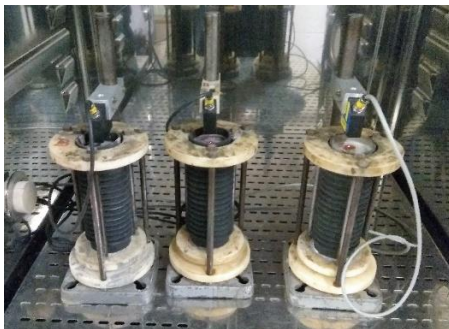
sednutí, smrštění probíhalo pomalu a plynule až do 10. dne, kdy se také ustálilo. To odpovídá výsledkům uvedeným Strnadem v roce 2010 (Strnad, 2010).



Obr. 29: Chemické smrštění SC bottom (mletí stupeň IV), SFX I (mletí stupeň IV) a CEM

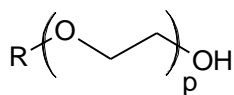


Obr. 30: Celkové smrštění SC bottom (mletí stupeň IV), SFX I (mletí stupeň IV) a CEM



Obr. 31: měření smrštění na vlnovcích

Pojivo vyrobené na základě těchto závěrů bylo použito pro sériovou výrobu prefabrikovaných dílců, stabilizaci zemin, tzv. studenou recyklaci silničních krytů, stříkaný beton podle EN 14487-1, příměs pro výboru betonu podle EN 206+A2 a ČSN P 73 2404 pod komerčním názvem SORFIX. Podstata vynálezu spočívá ve způsobu výroby hydraulického pojiva na bázi popela, který se vyznačuje tím, že se ložový fluidní popel ze spalování nebo spoluspalování uhlí s mletým vápencem, obsahující alespoň 8 % CaO, alespoň 2 % CaSO<sub>4</sub> a alespoň 5 % hlinitokřemičité látky, vztaženo na hmotnost fluidního popela, umele na měrný povrch 350 až 1050 m<sup>2</sup>/kg, odpovídající mediánu velikostí částic d<sub>50</sub> větší než 5 μm, a takto umletý ložový fluidní popel se dále smíchá se záměsovou vodou, jejíž množství je v rozmezí od 20 do 65 % hmotnosti ložového fluidního popela, za vzniku hydraulického pojiva. Fluidní popel je charakterizován způsobem vzniku tak, že se jedná o popel zachycený v cykloně za spalovací komorou jako tzv. ložový popel. Dále je charakterizován tím, že obsahuje alespoň 90 % částic o velikosti v rozmezí od 0,5 μm do 3 cm. Záměsová voda obsahuje plastifikátor v množství do 6 % hmotnosti ložového fluidního popela, přičemž plastifikátor je vybrán ze skupiny tvořené sulfonovanými polymery melaminu s formaldehydem viz Obr. 21, polymery polykarboxylátů, které obsahují základní jednotky na Obr. 22 nebo polymery fosfonátů na Obr. 23, případně polyethylenglykoly Obr. 32.



Obr. 32: Základní jednotky plastifikátoru na bázi polyethylenglykoly, kde R je H nebo methyl

Způsob přípravy pojiva lze obměnit také tak, že se ke směsi umletého ložového fluidního popela se záměsovou vodou přimísí do 99 % vysokoteplotního úletového popílku, přičemž optimální množství je do 50 % vysokoteplotního úletového popílku, vztaženo na celkovou hmotnost ložového fluidního popela. Postup je možné provést i opačně, tedy před mletím na měrný povrch 350 až 1050 m<sup>2</sup>/kg se ložový fluidní popel smísí s vysokoteplotním úletovým popílkem ve výše popsáných poměrech. K jednotlivým složkám nebo ke směsi je dále možné přidat Ca(OH)<sub>2</sub> a to v kterémkoliv kroku přípravy.

Podmínkou, aby pojivo plnilo svou funkci a nedocházelo k přílišným objemovým změnám, je semletí fluidního ložového popela na měrný povrch 350 až 1050 m<sup>2</sup>/kg. Mletí na vyšší měrný povrch nad 1050 m<sup>2</sup>/kg a další zvýšení obsahu frakce menších než 2 μm způsobuje větší smrštění a křehnutí materiálu. Mletí na nižší měrný povrch menší než 350 m<sup>2</sup>/kg způsobuje dosažení nižších pevností a tendenci k vyšším objemovým změnám. Semletím ložového fluidního popela se výrazně zvýší objemová stálost pojiva. Bylo zjištěno, že rozložení volného CaO v ložovém fluidním popelu je nestejněměrné. V hrubých frakcích s velikostí částic nad 250 až 500 μm je obsah volného CaO a CaSO<sub>4</sub> velmi nízký. Naopak v těchto frakcích je výrazně vyšší obsah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Vzniklé pojivo pak pro dosažení optimální zpracovatelnosti kaší, malt i betonů vyžaduje výrazně nižší množství záměsové vody v poměru k pojivu než u směsí nemletého fluidního popílku. Snížení vodního součinitele a zvýšení reaktivity fluidního popílku mletím se projeví ve značném zvýšení pevností směsí po zatvrdnutí. Dále se zkrátí se doba míchání kaší, malt i betonů v důsledku snížení nasákavosti mletého fluidního popela. Směsi obsahující mletý fluidní popel dosahují vysokých pevností i při tvrdnutí v oblasti teplot 10-35°C a tím odpadá nutnost hydrotermálního procesu pro dosažení vyšších počátečních pevností.

**Takto experimentálně připravené ternární hydraulické pojivo je chráněno patentem č. 308 584, č. přihlášky PV 2018-19, datum podání 17. 1. 2018, s názvem „Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi popela, hydraulické pojivo a jejich použití“, původci: Šulc, R., Škvára, F., Snop, R., který je platný v České republice.**



## 6. Částečná náhrada cementu sulfátovápenatým pojivem

Další výzkum na sulfátovápenatých popílcích se začal ubírat i směrem jejich částečné náhrady v cementu. Řada autorů ve svých pracích doporučuje jako limitní hodnotu pro náhradu cementu fluidním popílkem 20 %, dle autorů nad touto hodnotou pak dochází k prudkému poklesu pevností zatvrdlých těles (T. Wu et al., 2014) (Chi, 2016) (Tosti et al., 2018). Z práce V roce 2016 Nguyen (Nguyen et al., 2016) syntetizovali hydraulické pojivo (SFC cement) obsahující fluidní popílek, strusku a klasický vysokoteplotní popílek. V roce 2020 Zahedi a kol. (Zahedi et al., 2020) v severní Americe použili 20 % náhradu fluidního popílku za cement do betonu a malt a hodnotili jejich účinky. Bylo pozorováno, že lze dosáhnout žádoucího sednutí, obsahu vzduchu, struktury vzduchových dutin a pevnosti. Navíc fluidní popílek zlepšil měrný odpor betonu a zvýšil odolnost proti pronikání chloridů. Na druhou stranu však byl fluidní popílek náchylnější k napadení sírany a s tím spojenou expanzí. Jiní autoři zaznamenali výborné vlastnosti směsí obsahujících fluidní popílek i ve vyšších množstvích náhrady, a to 25 % (Nocuń-Wczelik et al., 2014) nebo i 40 % (Rissanen et al., 2017). Využitím fluidního popílku ve směsi s cementem se zabývali Jewell a kol. (Jewell et al., 2015), přičemž autoři testovali využití FBC popílku jakožto sulfáto-alumináto-belitický cement.

Objemové změny materiálu zkoumal Wu a kol. (T. Wu et al., 2014), z jehož práce vyplývá, že objemová stálost směsí portlandského cementu a fluidního popílku při obsahu fluidního popílku 20 % v cementu byly délkové změny zkušebních těles o 6 až 43 % větší než u referenčního vzorku portlandského cementu. Při obsahu 30 % fluidního popílku byla expanze větší o 52 až 78 %, při obsahu 50 % fluidního popílku pak expanze byla ještě větší. Sheng a kol. (Sheng et al., 2007) uvádějí, že vyhovující objemovou stabilitu má směs portlandského cementu a fluidního popílku pokud obsah  $SO_3$  nepřekročí 4,4 % a obsah volného CaO 3 %. Z práce Lin a kol. (Lin et al., 2017), vyplývá, že lze použít fluidní popílek do 10 % obsahu ve směsném cementu. Do válcovaného betonu z portlandského cementu lze použít přísadu 5 % fluidního popílku, jak vyplývá z práce Chi a Huang (Chi & Huang, 2014). Chen a kol. (Chen et al., 2017), uvádějí, že expanze směsí portlandského cementu a fluidního popílku je v rozmezí 0,2 až 0,8 % (měřeno jako délkové změny). Thomas Robl a kol. (Robl et al., 2010) uvádějí, že škodlivou expanzi ve směsích fluidního popílku a cementu lze odstranit předhydratací fluidního popílku.

Z pohledu českých fluidních popílků se potenciálem jejich využití v roce 2015 zabýval Šiler s kol. (Šiler et al., 2015). Tito autoři použili až 60 % náhradu FBC popílku za cement a sledovali vliv CaO na hydrataci, současně konstatovali, že některá zatvrdlá tělesa mají větší pevnosti ve srovnání s portlandským cementem. V roce 2017 se potenciálem využití fluidních popílků jakožto částečnou náhradou cementu zabýval i Gazdič a kol. (Gazdič et al., 2017). Autoři ve své práci konstatují, že částečná náhrada fluidního popílku za cementem je možná.

### 6.1. Experimentální program

Byly vyrobeny série zkušebních těles past a malt, u kterých byla zvyšována náhrada cementu sulfátovápenatým pojivem. Tato náhrada se pohybovala od 10 % do 100 % celkové v celkovém směsi pojiv. Pro výrobu past byl použit cement CEM I 42,5 R z cementárny Mokrý, pro výrobu malt bylo navíc použito kamenivo s plynulou granulometrickou křivkou dle EN 13139 Kamenivo pro malty. Celková doba míchání těles byla 15 minut. Receptury jednotlivých sérií uvádí Tab. 16 a Tab. 17. Pasty byly připraveny dle EN 196-3 na normální konzistenci vždy při použití plastifikátoru v množství 2 % na hmotnost směsi pojiv. U past byly následně stanoveny počátky a konce tuhnutí (EN 196-3) a objemová stálost (EN 196-3).

Tab. 16: Složení cementových past se sulfátovápenatým pojivem (SFX)

Série	SFX [%]	cement [%]	plastifikátor [%]	voda [%]
<b>SFX 100</b>	77,52	0,00	1,55	20,93
<b>SFX 70</b>	55,26	23,68	1,58	19,47
<b>SFX 50</b>	39,89	39,89	1,60	18,62
<b>SFX 30</b>	24,46	57,07	1,63	16,85
<b>SFX 20</b>	16,35	65,40	1,63	16,62
<b>SFX 10</b>	8,26	74,38	1,65	15,70
<b>SFX 0</b>	0,00	82,42	1,65	15,93

Zatvrdlá tělesa byla podrobena mikrodifrakční analýze a bylo stanoveno fázové složení hydratovaných těles v čase. Pro maltová tělesa byly vyrobeny čtyři série se stejným vodním součinitelem, následovaly čtyři série s upraveným vodním součinitelem pomocí vytvořené regresní křivky, která vycházela z požadavku na stejnou zpracovatelnost výsledných malt vzhledem k potřebě většího množství vody u jednotlivých cementových past s různou náhradou sulfátovápenatým pojivem (SFX). Vyrobené směsi byly plněny do ocelových forem 40 x 40 x 160 mm, byly zavibrované a uloženy do vlhkostní skříně a po 48 hodinách odformovány. V daných časových intervalech byla stanovena pevnost těles v tlaku.

Malty byly připraveny ve dvou krocích. Pro využití SFX pojiva jako přímé náhrady cementu byly připraveny malty podle EN 196-1 s vodním součinitelem 0,5. Sérii se SFX pojivem v množství 100% nebylo možné při požadavku na vodní součinitel 0,5 připravit bez použití plastifikátoru. Pro dosažení požadovaného vodního součinitele byla použita plastifikační přísada na bázi polymerů polykarboxylátů v množství 2% na hmotnost pojiva. V návaznosti na tento postup byl v druhém kroku upraven vodní součinitel malt tak, aby konzistence odpovídala konzistenci referenční malty s pojivem s obsahem pouze cementu Tab. 17: Složení maltových směsí se sulfátovápenatým pojivem (SFX).

Tab. 17: Složení maltových směsí se sulfátovápenatým pojivem (SFX)

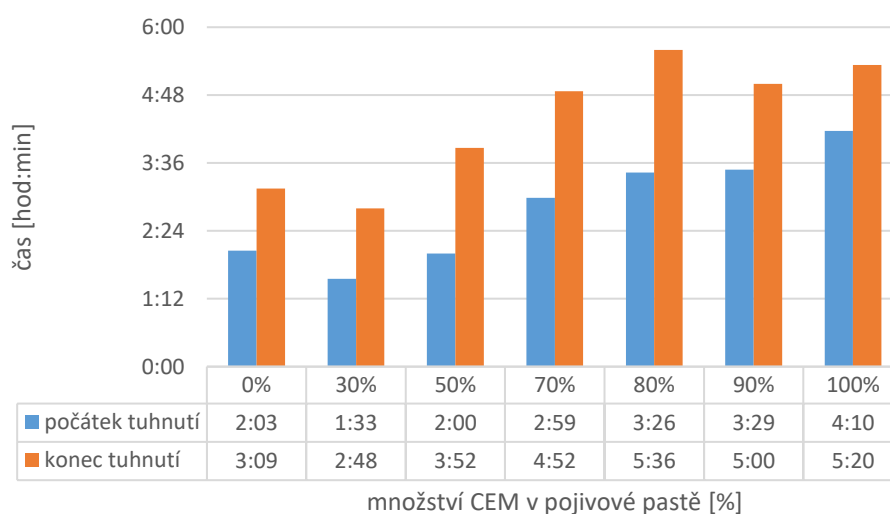
Série	SFX [kg]	Cement [kg]	voda [%]	plastifikátor [%]	kamenivo [%]
SFX 0-M	0,00	22,22	11,11	0,00	66,67
SFX 25a-M	5,56	16,67	11,11	0,00	66,67
SFX 50b-M	11,11	11,11	11,11	0,00	66,67
SFX 75c-M	16,67	5,56	11,11	0,00	66,67
SFX 100d-M	22,12	0,00	11,06	0,44	63,37
SFX 25e-M	5,53	16,59	11,52	0,00	66,67
SFX 50f-M	11,01	11,01	11,93	0,00	66,67
SFX 75g-M	16,44	5,48	12,34	0,00	66,67
SFX 100h-M	21,82	0,00	12,74	0,00	66,67

Pro ověření objemové stálosti byly provedeny zkoušky podle EN 196-3 na kaších podle Tab. 16 a dále měření lineární roztažnosti podle EN 12617-4. Pro měření lineárních změn byla připravena pasta ze směsi pojiva SFX a cementu CEM 52,5 v poměru 75 % SFX ku 25 % cementu CEM 52,5R. Ze směsi byly připraveny pasty s vodním součinitelem  $w = 0,6$  při použití plastifikační přísady na bázi polykarboxylátu v množství 1,8 % na hmotnost směsi pojiv. Pasta byla uložena do forem 40x40x160 mm a byl zpracována podle EN 196-1. Byly měřeny objemové změny (jako změny délkové) při trvalém uložení ve vodě, v prostředí s 95 % relativní vlhkostí, a v prostředí s 40 až 50 % relativní vlhkostí. Vzorky byly

uloženy do vlhkostní skříně a po 48 hodinách odformovány. V daných časových intervalech byla stanovena lineární změna délky zkušebních těles.

## 6.2. Výsledky a diskuze

Výsledky ukázaly, že počátek a konec doby tuhnutí je ovlivněn množstvím přidaného sulfátovápenatého pojiva, Obr. 33. Z výsledků je patrné, že nejvíce času bylo zapotřebí pro dosažení počátku tuhnutí čisté cementové pasty (4h 10min), naopak nejkratších časů bylo dosaženo pro pasty obsahující 50–70 % SFX pojiva. Konec tuhnutí byl pak výrazně vyšší pro pasty obsahující 0–20 % pojiva SFX ve srovnání s pastami obsahujícími 30 % SFX a více. Obecně lze říci, že s rostoucí náhradou sulfátovápenatého pojiva za cement dochází ke zkrácení doby tuhnutí směsi. Důvodem je pravděpodobně přítomnost volného vápna a současně tvorba ettringitu v počátečních stádiích hydratace, kdy se krystaly ettringitu obvykle tvoří rychleji, než jiné hydráty. S narůstajícím obsahem SFX pojiva tak roste množství ettringitu v hydratovaném produktu a současně rychleji klesá množství volné vody v systému. Toto je způsobeno faktem, že k tvorbě ettringitu je potřeba až 3x více vody ve srovnání se vznikem CSH fáze (Hewlett & Liska, 2019). Důsledkem toho dochází s rostoucím obsahem přidávaného SC pojiva k rychlejší tvorbě hydratačních produktů včetně C-S-H fáze, což souvisí s nižšími počátky tuhnutí. Navíc vyšší nároky ettringitu na vodu způsobují rychlejší ukončení hydratačních procesů, a tím i nižší doby konce tuhnutí směsí s vyšším obsahem SC pojiva. Tyto závěry jsou v souladu s pozorování Šilera a kol. (Šiler et al., 2015), kteří konstatovali, že fluidní popílek urychluje proces hydratace díky přítomnosti volného vápna.



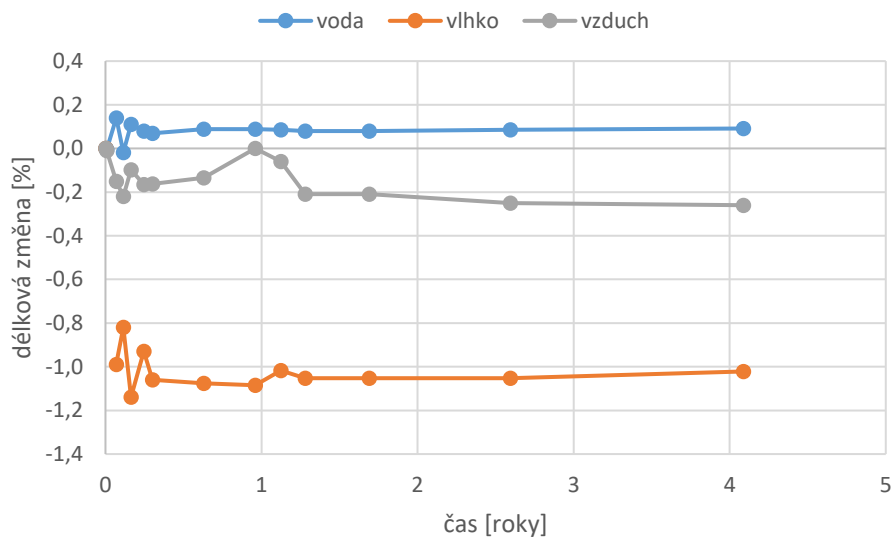
Obr. 33: Počátky a konce tuhnutí past připravených z cementu a sulfátovápenatého pojiva podle EN 196-3

Požadavky na objemovou stálost byly splněny pro všechny připravené směsi a dosažené hodnoty jsou v souladu s normovými požadavky. Objemová stálost se dle EN 196-3 vyhodnocuje jako rozdíl vzdálenosti tyčinek na konci Le Chatelierovy objímky v milimetrech, přičemž hodnota nesmí přesáhnout 10 mm. Maximální dosažená hodnota rozepnutí objímky byla 2,8 mm (po 3 hodinách ve vroucí vodě) a 4 mm (po vychladnutí vzorků na pokojovou teplotu po 3 hodinách ve vroucí vodě).

Tab. 18: Rozepnutí Le Chatelierovy objímky podle EN 196-3

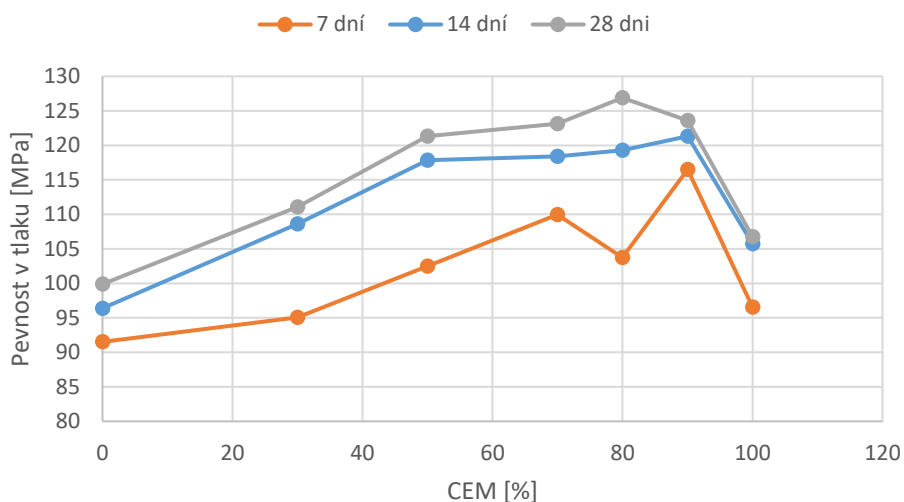
Série	SFX 100	SFX 70	SFX 50	SFX 30	SFX 20	SFX 10	SFX 0
rozepnutí objímky [mm]	0,79	0,93	2,8	2,63	1,74	0,98	0,53

Výsledky lineární roztažnosti směsi pojiv SFX a CEM 52,5 ukazují na stabilitu materiálu v dlouhodobém horizontu a to při uložení v různých prostředích. Tělesa uložená ve vlhkostní skříni vykázala počáteční smrštění na úrovni 10 mm/m po 28 dnech.

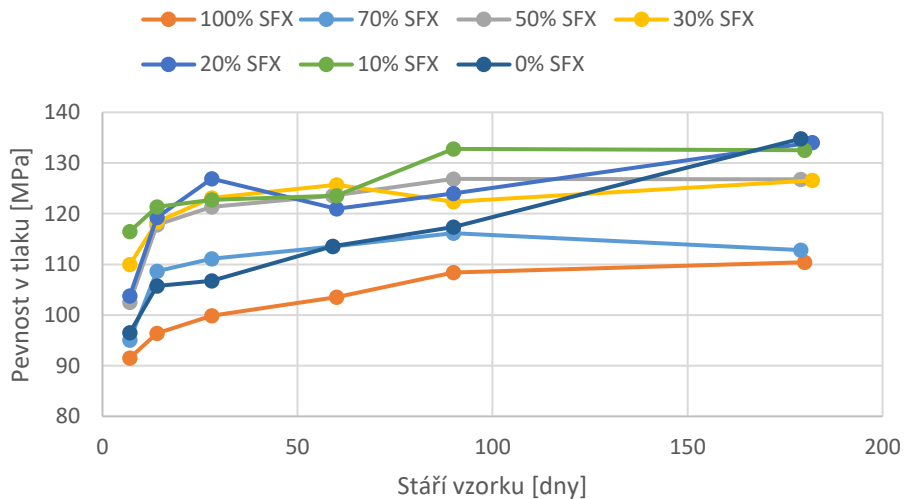


Obr. 34: Lineární změna směsi pojiv při uložení v různých prostředích

Pevnost v tlaku past byla studována v časovém rozmezí 7, 14 a 28 dní a pro vybrané směsi v rozmezí až 180 dní. Hodnoty pevností v tlaku se pohybovaly v rozmezí 91 MPa až 116 MPa pro 7denní pevnosti, 96 MPa až 121 MPa pro 14denní pevnosti a 100 MPa až 127 MPa pro 28denní pevnosti, Obr. 35. Pevnost v tlaku v dlouhodobějším časovém horizontu (60, 90 a 180 dní) je pro cementovou pastu s 30 % až 50 % náhradou cementu sulfátovápenatým pojivem 120 MPa až 130 MPa, Obr. 36. Lze konstatovat, že nejvyšší pevnosti vykazovaly pasty s 10 až 50% množstvím SFX pojiva, přičemž nárůst pevnosti se pohyboval okolo 15%.



Obr. 35: Pevnost v tlaku past po 2, 7 a 28 dnech hydratace v závislosti na poměru složek pojiva



Obr. 36: Pevnost v tlaku připravených past

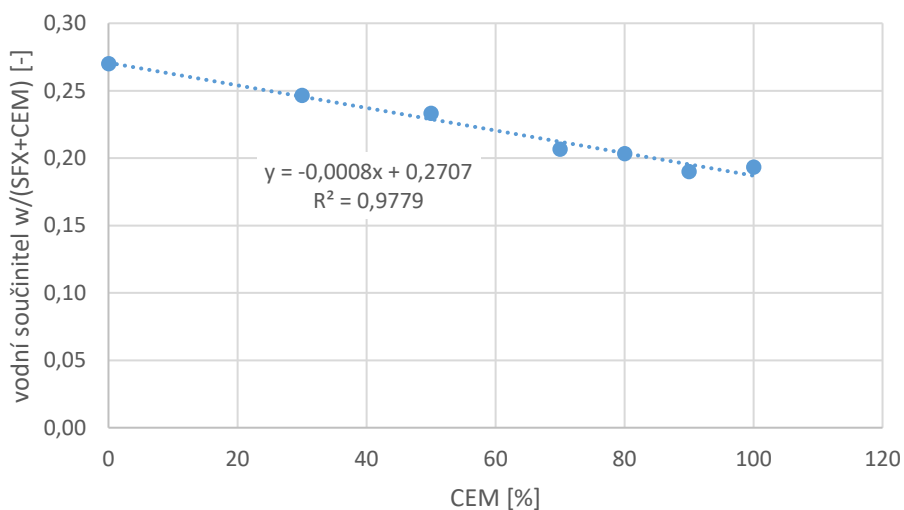
Pro návrh malt se stejnou konzistencí byl použit koncept vodního součinitele podle zjištěných hodnot potřeby vody pro dosažení normální konzistence na pastách Obr. 37. Při znalosti směrnice křivky vodního součinitele byl vypočten odpovídající vodní součinitel pro malty podle vztahu:

$$w_{mod} = (m_{SFX} + m_{CEM}) \times (100 - n) \times (-k) + 0,5$$

kde  $w_{mod}$  je modifikovaný vodní součinitel malty se směsí pojiv,  $m_{SFX}$  je hmotnost pojiva SFX,  $m_{CEM}$  je hmotnost cementu,  $n$  je množství cementu v pojivu v % a  $k$  je určená směrnice křivky vodního součinitele pro pasty, kde proměnnou veličinou je množství cementu ve směsi pojiv v % a závislou veličinou vodní součinitel  $w$  nutný pro dosažení normální konzistence podle EN 196-3 definovaný podle vztahu:

$$w = \frac{m_{H_2O}}{m_{SFX} + m_{CEM}}$$

kde  $m_{H_2O}$  je hmotnost záměsové vody,  $m_{SFX}$  je hmotnost pojiva SFX,  $m_{CEM}$  je hmotnost cementu.



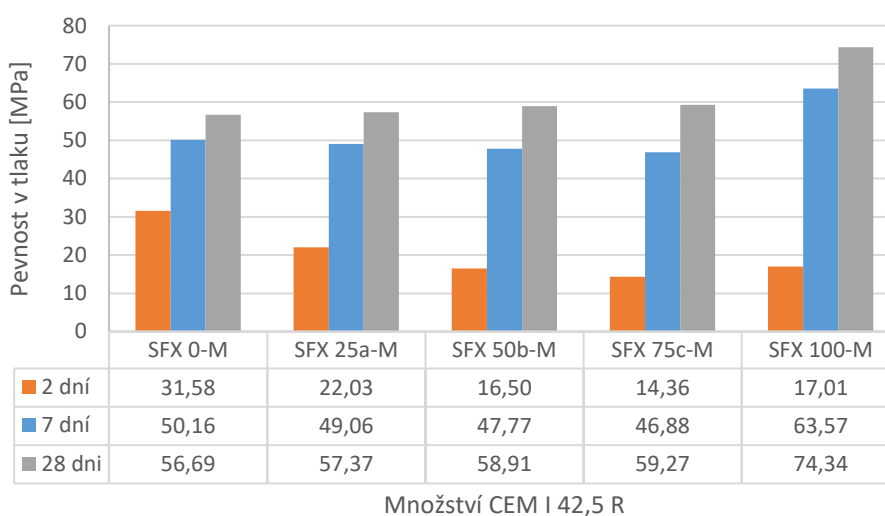
Obr. 37: Vodní součinitel nutný pro dosažení normální konzistence podle EN 196-3 pro přípravu past

Upravený vodní součinitel v konkrétním je v Tab. 19. Pro upravenou malta pak byla kontrolně ověřena konzistence rozlitém na střešacím stolku podle EN 1015-3.

Tab. 19: Upravený vodní součinitel pro malty

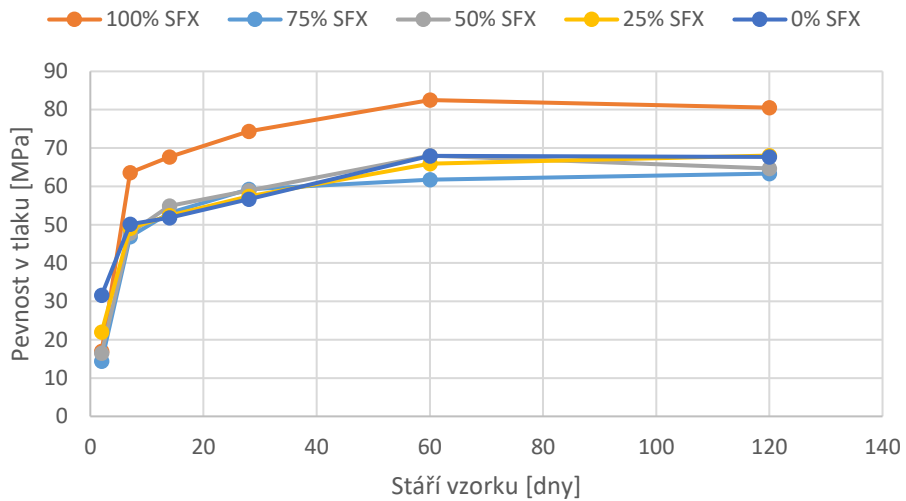
Série	SFX 0-M	SFX 25e-M	SFX 50f-M	SFX 75g-M	SFX 100h-M
$w_{\text{mod}} [-]$	0,5000	0,5209	0,5419	0,5628	0,5838

Výsledky pevností v tlaku cementových malt obsahujících SFX pojivo (v hmotnostním podílu 25 % - 100 %) se po 28 dnech hydratace pohybovaly v rozmezí 57 MPa až 59 MPa, Obr. 38. V dlouhodobějším časovém horizontu 120 dní dosahovaly cementové malty hodnoty pevností v tlaku 63 MPa až 68 MPa pro 120denní pevnost, u malty obsahující pouze sulfátovápenatého pojivo (SFX 100-M) hodnoty 81 MPa, Obr. 39. Výrazně vyšších pevností u vzorku SFX 100-M bylo dosaženo z důvodu přidavku plastifikátoru.

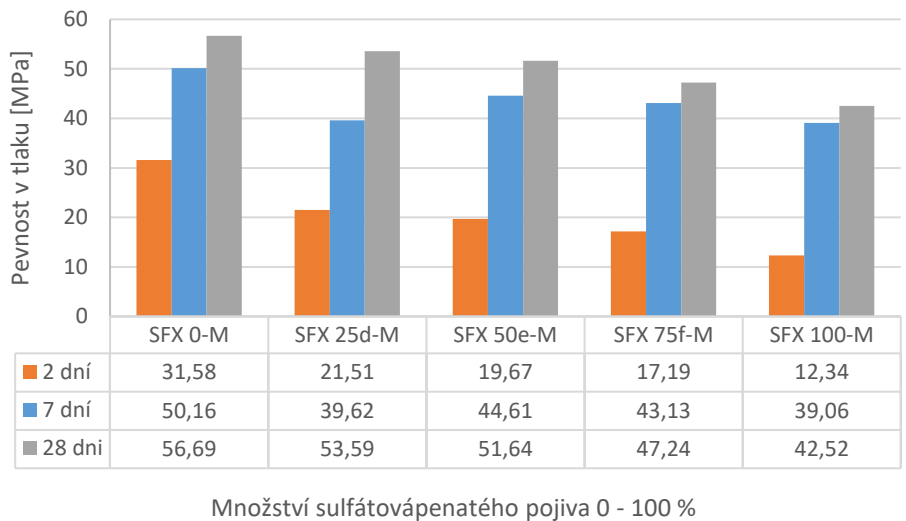


Obr. 38: Pevnost v tlaku malt se stejným vodním součinitelem po 2, 7 a 28 dnech hydratace

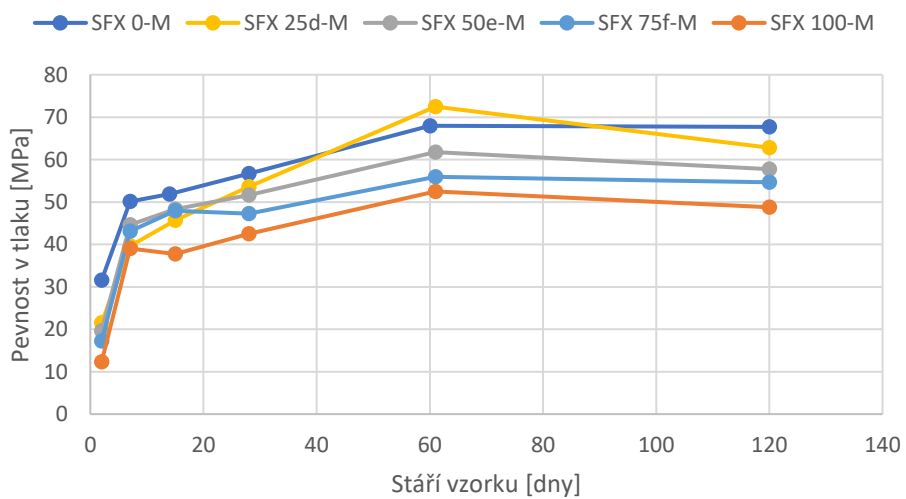
O něco nižších hodnot dosahují vzorky s upraveným vodním součinitelem. Pevnosti v tlaku cementových malt s upraveným vodním součinitelem se po 28 dnech hydratace pohybovaly v rozmezí 47 MPa až 54 MPa (pro vzorky s obsahem 25 % - 75 % sulfátovápenatého popílku), Obr. 40. Po 120 dnech, nejvyšší pevnosti v tlaku 63 MPa, bylo dosaženo pro maltu s obsahem 25 % sulfátovápenatého popílku. Referenční cementová malta (SFX 0) vykazovala pevnost 68 MPa. Tento jev souvisí s množstvím pórů vzniklých v pojivové části v důsledku odpaření reologické vody. Pro reálné malty a betony je tak nutné použít vyšší množství plastifikačních přísad pro maximální snížení množství reologické vody, neboť se prokázala velká citlivost systému kombinovaných pojiv na množství záměsové vody.



Obr. 39: Pevnost v tlaku malt se stejným vodním součinitelem po 120 dnech hydratace



Obr. 40: Pevnost v tlaku malt s upraveným vodním součinitelem po 2, 7 a 28 dnech



Obr. 41: Pevnost v tlaku malt s upraveným vodním součinitelem po 120 dnech

Zajímavé výsledky přineslo pozorování fázového složení zatvrdlých past v čase, Tab. 20. Kvantitativní analýza zatvrdlého sulfátovápennatého pojiva po 7 dnech ukázala, že 62% tvoří amorfní podíl. Nejvíce zastoupenou krystalickou fází je ettringit (27%), dále je ve vzorku přítomno 3% nezreagovaného anhydritu. Vzorek navíc obsahuje fáze neúčastníci se hydratace jako je křemen (5%), kalcit (1%) a magnetit (1%). Vzorek hydratovaného portlandského cementu obsahoval po 7 dnech 58% amorfní fáze, dále se ve vzorku vyskytovaly nezreagované slídkové minerály, a to hatrurit (10%), larnit (5%) a brownmillerit (3%). Ve vzorku byly podle očekávání identifikovány portlandit (12%), ettringit (8%) a kalcit (5%). Vzorek připravený z 50% cementu a 50% sulfátovápennatého pojiva má fázové složení odpovídající kombinaci jednotlivých vstupních pojiv.

Fázová analýza zatvrdlých pojiv připravených ve směsi se sulfátovápennatým pojivem a cement po jednom roce hydratace ukazuje velmi dobrou stabilitu. Všechny vzorky primárně obsahují amorfní pojivovou fázi. S rostoucím podílem sulfátovápennatého pojiva roste podíl ettringitu a klesá podíl slídkových minerálů. Vznik kalcitu, který souvisí s karbonatací vzorků je nejvíce patrný u čistého cementu, což bude pravděpodobně souviset s vyšším obsahem portlanditu ve srovnání se sulfátovápennatým pojivem. Obsah kalcitu klesá v řadě směrem k čistému sulfátovápennatému pojivu, kde byly po 1 roce hydratace zaznamenány 2%  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  ve srovnání s 5% u čistého cementu. Množství portlanditu naopak narůstá v řadě směrem k čistému cementovému vzorku.

Tab. 20: Fázová analýza zatvrdlých těles po 7, 180 a 365 dnech.

	doba hydratace [dny]	Amorfní fáze	ettringit	Křemen	kalcit	Anhydrit	portlandit	magnetit	hatrurit C3S	larnit C2S	brownmillerit $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$
SFX 100	7	62	27	5	1	3	0	1	0	0	0
SFX 70	7	61	24	4	3	1	3	0	3	0	1
SFX 50	7	63	16	3	2	1	5	0	7	2	1
SFX 0	7	58	8	0	5	0	12	0	10	5	3

Tab. 21: Fázová analýza zatvrdlých těles po 7, 180 a 365 dnech.

	doba hydratace [dny]	Amorfní fáze	ettringit	Křemen	kalcit	Anhydrit	portlandit	magnetit	hatrurit C3S	larnit C2S	brownmillerit $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$
SFX 100	180	61	27	6	1	4	1	1	0	0	0
SFX 70	180	60	23	5	2	2	3	0	5	0	0
SFX 50	180	62	18	2	3	1	4	0	7	1	2
SFX 0	180	62	6	0	4	0	7	0	15	3	3
SFX 100	365	60	28	6	2	4	0	1	0	0	0
SFX 70	365	61	24	4	3	2	2	0	4	0	0
SFX 50	365	58	20	3	4	1	3	0	7	1	2
SFX 0	365	61	5	0	5	0	9	0	14	3	3



**Z experimentů bylo prokázáno, že lze cement nahradit sulfátovápenným pojivem bez výrazných změn z pohledu krátkodobých i dlouhodobých mechanických vlastností. Pro cementové pasty i pro cementové malty se optimální množství náhrady cementu sulfátovápenným pojivem pohybovalo v rozmezí 10 % až 50 % hmotnosti cementu. S ohledem na výsledky vývoje krystalických fází bylo nutné dále ověřit stabilitu a odolnost směšného pojiva, zejména stabilitu ettringitu s ohledem na riziko tvorby sekundárního ettringitu.**

Pro komerční využití byla připravena řada reálných směsí obsahující kombinaci pojiv SFX a cementů různých druhů. Pro konstrukci směsi pojiv a materiálů se směsí pojiv (malty a betony) je třeba respektovat následující závěry.

Směsné hydraulické pojivo obsahující cement deklarovaný podle EN 197-1 a fluidní popílek a/nebo fluidní popel z procesu spalování uhlí za přísady vápence měl měrný povrch v rozmezí 200 až 1000 m<sup>2</sup>/kg, a střední velikost částic d<sub>50</sub> v rozmezí od 1 μm do 50 μm.

Fluidní popílek/popel je optimální před smísením s cementem nebo jako přísada do betonu upravit mletím nebo tříděním na vzdušném třídíči. Tímto postupem se sníží možnost nežádoucí expanze ettringitu a Ca(OH)<sub>2</sub>.

Fluidní popílek a/nebo fluidní popel z procesu spalování uhlí za přísady vápence může obsahovat 2 až 30 % volného CaO, nejméně 2 % bezvodého CaSO<sub>4</sub> anhydritu II a nejméně 5 % hlinitokřemičité látky.

Směs pojiv z fluidního popílku/popela ku cementu je možné dávkovat pro dosažení optimálních vlastností v poměru v rozmezí od 5:95 do 50:50.

Nežádoucí expanzní vlivy přidavku fluidního popílku/popela do cementu lze eliminovat přísadou plastifikátoru na bázi polykarboxylátů. Přísada polykarboxylátu do záměsové vody ovlivňuje habitus krystalů ettringitu, kdy se původní „usměrněné“ krystalky změni na prohnuté nepravidelné tvary. Tím je expanze daná ettringitem omezena. Pokud se projevuje expanze ve směsi fluidního popílku a cementu, pak jen v omezené míře v krátkém časovém intervalu na počátku procesu hydratace. Při použití polykarboxylátů při přípravě směsí cementu a fluidního popílku/fluidního ložového popela byly naměřeny hodnoty expanze jen velmi malé a to v horizontu 4 až 5 let. Množství plastifikátoru na bázi polykarboxylátů se základními jednotkami vzorců podle Obr. 22 je do 6 hmotn. % plastifikátoru vztaheno na hmotnost směsi pojiv.

**Takto experimentálně připravené ternární hydraulické pojivo je chráněno patentem č. 308486, č. přihlášky PV 2019-361, datum podání 10.6.2019, s názvem „Hydraulické pojivo, stavební hmota, způsob jejich výroby a použití hydraulického pojiva“, původci: Šulc, R., Škvára, F., Snop, R., který je platný v České republice.**

## 7. Odolnost a trvanlivost

Koroze betonu je proces, při kterém dochází v průběhu času k jeho degradaci. Beton ztrácí působením vnějších i vnitřních vlivů své mechanické vlastnosti. Současně je odolnost betonu ovlivněna kombinací jeho chemického složení, mikrostruktury, povrchovou úpravou, aj. Jsou známy tři druhy koroze betonu – fyzikální, chemická a biologická. Tyto procesy často probíhají současně, čímž se jejich účinek podstatně zvětšuje. Pro působení koroze jsou zásadní transportní jevy. Difúzí a objemovým tokem spojeným s gravitací či kapilárními silami pronikají agresivní složky dovnitř materiálu, kde následně působí změny chemického a fyzikálního charakteru.

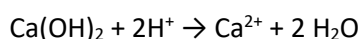
Fyzikální koroze zahrnuje mechanické, vlhkostní a teplotní vlivy, dále působení záření a elektrického proudu. Mechanické namáhání je často spojeno s nárazy, třením nebo prouděním kapalin. Vysoké, anebo naopak nízké teploty rovněž výrazným způsobem ovlivňují vlastnosti betonu, resp. cementového kamene. S rostoucí teplotou dochází k uvolňování vody a rozkladu celé řady fází, které nad teplotu 600°C vedou až úplné destrukci materiálu. Nízké teploty naopak způsobují vnitřní tlaky uvnitř pórovité struktury betonu, které jsou způsobeny přechodem vody na led, současně se navíc negativně mohou projevit krystalizační tlaky vlivem chemických rozmrazovacích látek.

Dalším typem koroze je koroze chemická, která je způsobena působením plynů z atmosféry nebo působením agresivních činitelů v kapalném prostředí. Korozí způsobují převážně látky kyselého charakteru a anorganické sole, které způsobují snížení obsahu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v betonu. Atmosférická koroze v sobě zahrnuje primárně působení  $\text{CO}_2$  na beton, méně často se pak může jednat o kyselé plyny v atmosféře jako je  $\text{SO}_3$ . Koroze v kapalném prostředí je dále dělena na korozi I., II. a III. druhu. Patří sem koroze vyluhováním, solná a kyselinová koroze.

Z pohledu kameniva je ještě důležité zmínit alkalickou reakci kameniva (AAR) a alkalicko-křemičitou reakci (ASR). Zde hrají zásadní roli reaktivní formy kameniva, které vytváří s cementem expanzní produkty, jež vedou ke vzniku trhlin.

### 7.1. Chemická koroze solemi a kyselinami

Koroze kyselinami bývá řazena mezi koroze II. druhu a dochází při ní k reakci kyselin s hydroxidem vápenatým, popř. s dalšími produkty hydratace slínekových minerálů za vzniku neexpanzních vápenatých solí. Obecně lze tuto reakci zapsat:



Nejčastější formou kyselinové koroze betonů je síranová koroze. Vzhledem k tomu, že reakční produkty mají expanzní charakter, je nutno podotknout, že tento typ kyselinové koroze je řazen mezi koroze III. druhu. Tento typ kyselinové koroze je v literatuře hojně diskutován (Santhanam et al., 2002). Přehledová práce, kterou uveřejnil Neville (Neville, 2004) však poukazuje na neshody a rozpory jak ve výzkumu, tak v praxi. Obecně lze konstatovat, že síranovou korozi můžeme rozdělit na dva základní typy, a to na korozi vnitřní a korozi vnější. Produktem síranové koroze je nejčastěji sádrovec (1) (Hewlett & Liska, 2019) a ettringit. Vznik sádrovce je doprovázen „změkčením“ betonu spolu s poklesem pevností a objemovou expanzí (Santhanam et al., 2003). Následná reakce sádrovce s alumináty pak vede ke vzniku ettringitu  $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  (2) (3) a (4) (Hewlett & Liska, 2019).



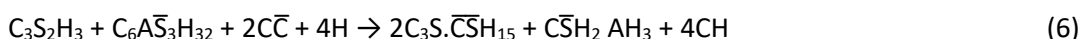
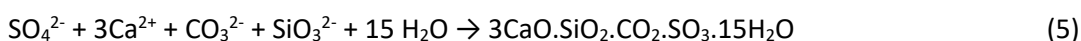
kde CH je hydroxid vápenatý, N jsou ionty nejčastěji sodné a hořečnaté,  $\bar{\text{S}}$  je  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$  je sádrovec





kde  $C_4AH_{13}$  hydratovaný kalcium aluminát,  $C_4\bar{A}\bar{S}H_{13-18}$  je monosulfát a  $C_3A$  je trikalciium aluminát.

Vedle těchto dvou produktů často vzniká i thaumasit v důsledku dostupnosti uhličitánů/hydrogenuhlíčanů v cementové matici s velkým množstvím vlhkosti a převládající nízkou teplotou pod 15 °C (Crammond & Halliwell, 1995) (Rahman & Bassuoni, 2014), současně byl však zaznamenán vznik thaumasitu i při vyšší teplotě (Bassuoni & Nehdi, 2009). Thaumasit vzniká buď přímo reakcí CSH fáze a dalších složek (5) nebo nepřímo, kdy jako prekursor slouží ettringit (6) (Rahman & Bassuoni, 2014).



Síranová koroze je významně ovlivněna i přítomností iontů jako  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  nebo  $NH_4^+$ , přičemž nejvíce destruktivní následky na beton mají ionty amonné (Martins et al., 2021). Vliv síranových iontů spolu se sodnými a hořečnatými na portlandský a směsný cement zkoumali ve své práci např. Aye a Oguchi (Aye & Oguchi, 2011). Tito autoři připravili sadu maltových vzorků a nechali na ně působit 10% roztok  $Na_2SO_4$  and  $MgSO_4$  přičemž zjistili, že z pohledu chemické koroze je agresivnější prostředí obsahující hořečnaté ionty. Vliv příměsí z pohledu síranové koroze byl dále zkoumán např. Al-Dulaijanem a kol. (Al-Dulaijan et al., 2003). Tito autoři zjistili, že působení 1% - 4% roztoku  $Na_2SO_4$  nejlépe odolávají betony obsahující portlandský cement spolu s popílkem, anebo s křemičitým úletem. Nguyen a kol. (Nguyen et al., 2016) studovali síranovou korozi u bezcementového pojiva obsahujícího fluidní popílek 5 v % roztoku  $Na_2SO_4$ . Autoři zjistili mnohem lepší odolnost připraveného pojiva ve srovnání s portlandským cementem (OPC).

Další významnou kyselinou z pohledu působení na beton je kyselina chlorovodíková, resp. její sole. Důvod je ten, že tyto chemické látky se ve zvýšené míře mohou vyskytovat v půdě, při deštích, mořské vodě, ale mohou vznikat i působení člověka a objevovat se různých odpadních vodách. Janowska-Renkas a kol. (Janowska-Renkas et al., 2021) studovali vliv přídavku vysokoteplotního a fluidního popílků v cementových maltách vystavených 1, 3 a 5% roztokům HCl po dobu 2 let. Autoři zjistili příznivý vliv přidání fluidních popílků do cementu na vlastnosti připravených malt vystavených agresivnímu působení HCl z pohledu dosažených pevností.

Práce, zabývající se vlivem síranových iontů, chloridových iontů a kyselin na pojiva připravená čistě z upravených fluidních popílků byla publikována v roce 2020 autory Formáčkem, Šulcem, Vondráčkovou, Šídlou a Polonskou (Formáček et al., 2020) a je prezentována níže.

### 7.1.1. Experimentální program

Byly připraveny dvě série past. První série obsahovala pouze SFX pojivo, druhá série past sloužila jako referenční a obsahovala pouze portlandský cement 42,5 R, Tab. 22. Směsi byly připraveny v laboratorní míchačce a následně odlity do forem o velikosti 20 x 20 x 20 mm, zavibrovány a uloženy do vlhkostní skříně. Po 24 hodinách byly vzorky odformovány a uloženy zpět do vlhkostní skříně po dobu 28 dní. Poté byly vzorky vloženy do připravených roztoků jednotlivých solí síranů, chloridů a zředěných roztoků kyselin sírové a chlorovodíkové o přesně dané koncentraci, Tab. 23. Vyhodnocení vlivu jednotlivých roztoků na SFX pojivo a cement (CEM) bylo provedeno po 7, 14, 21, 28, 35, 42, 56, 88 a 118 dnech optickým pozorováním, měřením pevností v tlaku a studiem změny fázového složení, (Formáček et al., 2020).

Tab. 22: Složení směsí

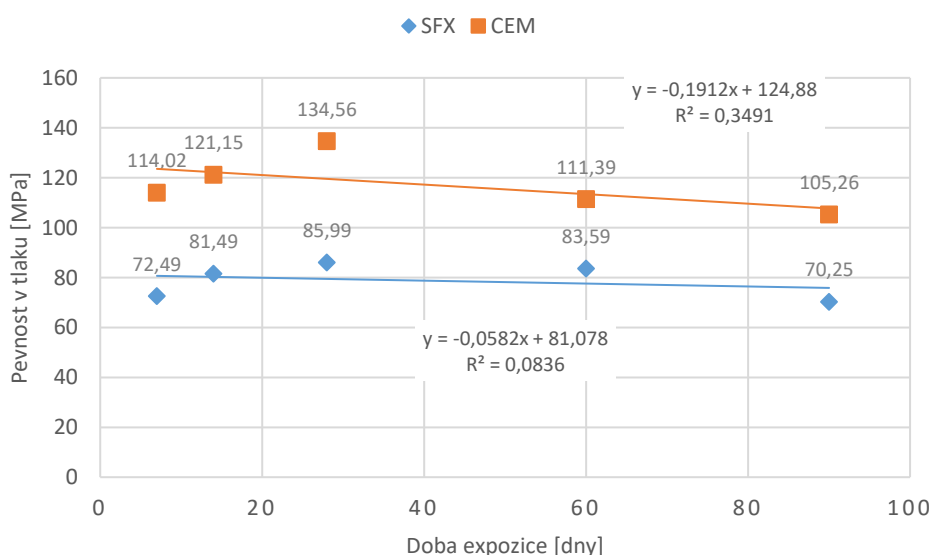
typ pojiva	pojivo [g]	voda [ml]	plastifikátor [ml]
SC binder (SFX)	1200	360	20
Cement (CEM)	1200	275	20

Tab. 23: Koncentrace roztoků, hmotnosti sloučenin a koncentrace aniontů a kationtů v roztocích

roztok	koncentrace roztoku [mol/l]	hmotnost rozpuštěné sloučeniny [g/l]	množství aniontů [g/l]	množství kationtů [g/l]
NaCl	6,160	360,00	218,40	141,62
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,350	50,00	33,82	16,18
MgSO <sub>4</sub>	0,350	42,36	33,82	8,55
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,350	46,51	33,82	12,70
HCl (35%)	0,088	9,17	3,12	0,088
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%)	0,088	8,99	8,45	0,176

### 7.1.2. Výsledky a diskuze

Vliv pevnosti na čase vystavených těles roztoku Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vidíme na Obr. 42. V prvních dnech byl pozorován mírný nárůst pevností v tlaku, což je pravděpodobně způsobeno krystalizací látek v pórech vzorků a zhuštěním struktury matrice. Následně došlo k mírnému poklesu hodnot pevností v tlaku. Z grafů lze konstatovat, že jsou oba typy pojiv v roztoku Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> relativně stabilní. Vizuálním pozorováním nejsou patrné výrazné změny vzorků. Z Obr. 43 je nicméně po 90 dnech patrná změna zbarvení povrchu sledovaných vzorků.

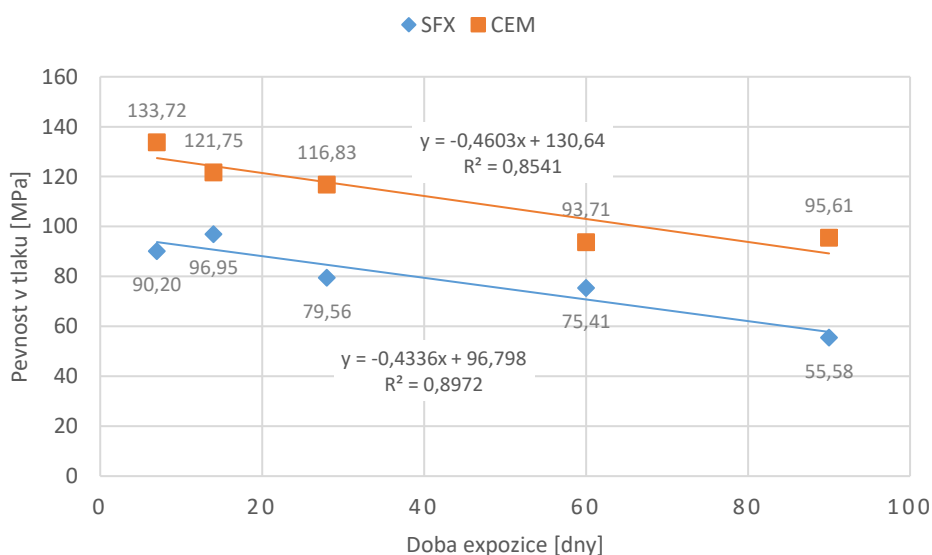


Obr. 42: Vývoj pevnosti v tlaku vzorků v roztoku síranu sodného (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Obr. 43: Vzorky po 28 dnech (a) a 90 dnech (b) v roztoku síranu sodného

Vliv pevnosti na čase vystavených těles roztoku  $MgSO_4$  vidíme na Obr. 44. Z grafu vidíme kontinuální pokles pevností v tlaku v čase. Z grafů lze konstatovat, že pokles pevností pro oba typy pojiv je srovnatelný. Vizualním pozorováním jsou patrné výraznější změny vzorků pro cement, který obsahuje na povrchu nespojitou vrstvu bílého korozního produktu, Obr. 45.

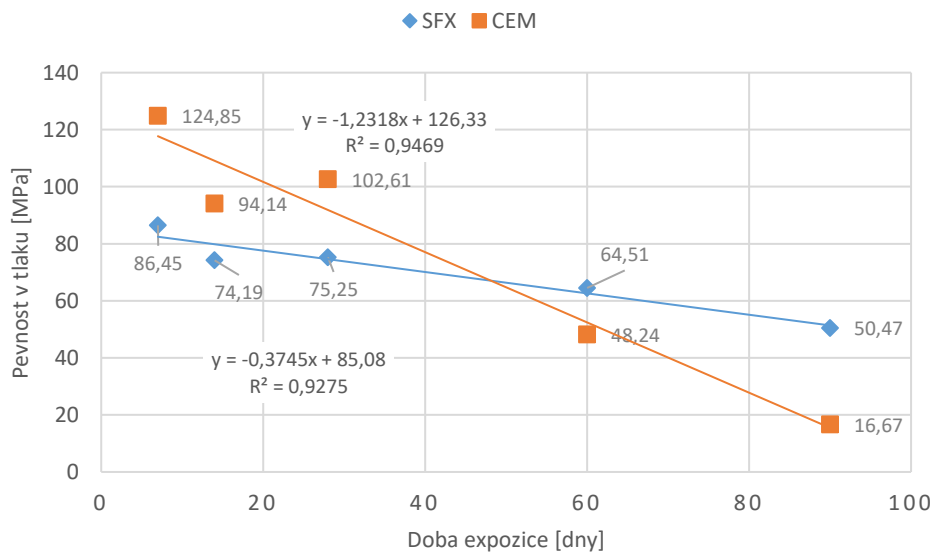


Obr. 44: Vývoj pevnosti v tlaku vzorků v roztoku síranu hořečnatého ( $MgSO_4$ )



Obr. 45: Vzorky po 28 dnech (a) a 90 dnech (b) v roztoku síranu hořčnatého

Vliv pevnosti na čase vystavených těles roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  je zobrazen na Obr. 46. Z grafu vidíme opět kontinuální pokles pevností v tlaku v čase. Nicméně pokles pevnosti u cementu je v čase výrazně rychlejší. Tyto výsledky potvrzuje i vizuální pozorování, kdy jsou patrné výraznější změny vzorků pro cement, který obsahuje na povrchu nespojitou vrstvu bílého korozního produktu po 28 dnech a bílou spojitou vrstvu korozního produktu po 90 dnech, současně byl zaznamenán výrazný úbytek pevnosti u cementových vzorků, Obr. 47.

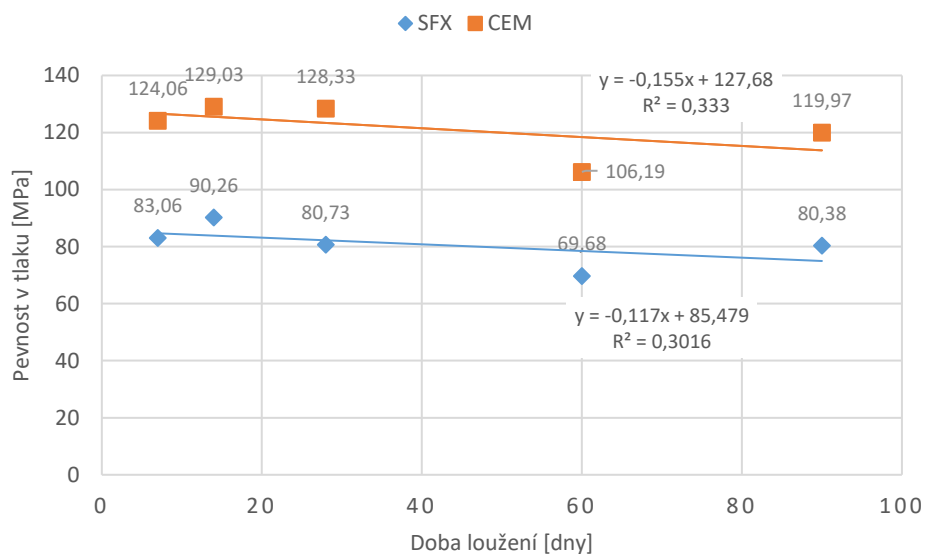


Obr. 46: Vývoj pevnosti v tlaku vzorků v roztoku síranu amonného  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

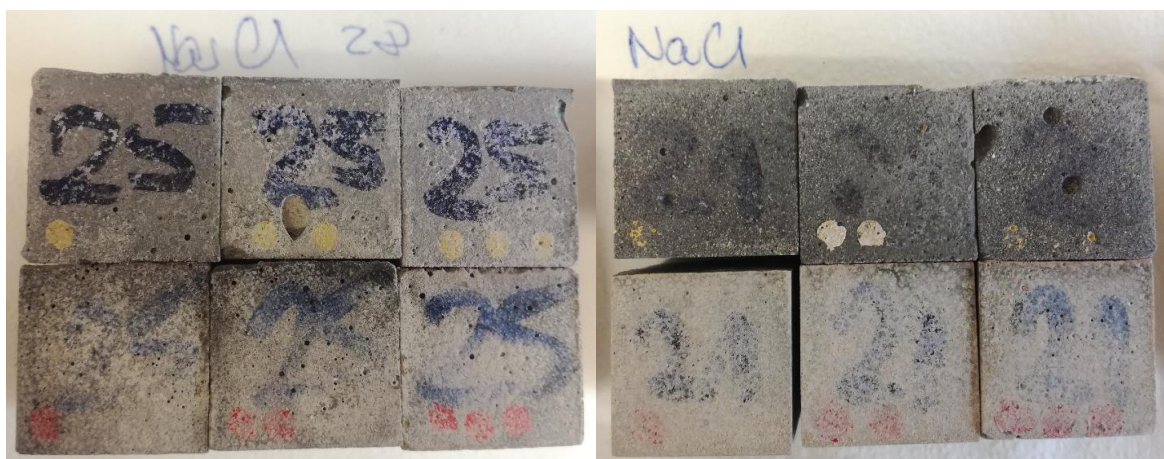


Obr. 47: Vzorky po 28 dnech (a) a 90 dnech (b) v roztoku síranu amonného

Dalším sledovaným korozním prostředím byl roztok NaCl. Závislost pevnosti v tlaku na délce expozice tomuto roztoku zobrazuje graf na Obr. 48. Z grafů lze konstatovat, že pokles pevností pro oba typy pojiv je jen mírný a je srovnatelný. Vizuálním pozorováním jsou patrné mírné změny povrchu vzorků jak pro cement, tak pro SFX pojivo. Objevuje se zde opět bílá vrstva korozního produktu na povrchu, přičemž u vzorků cementu je tato vrstva výraznější.



Obr. 48: Vývoj pevnosti v tlaku vzorků v roztoku chloridu sodného (NaCl)

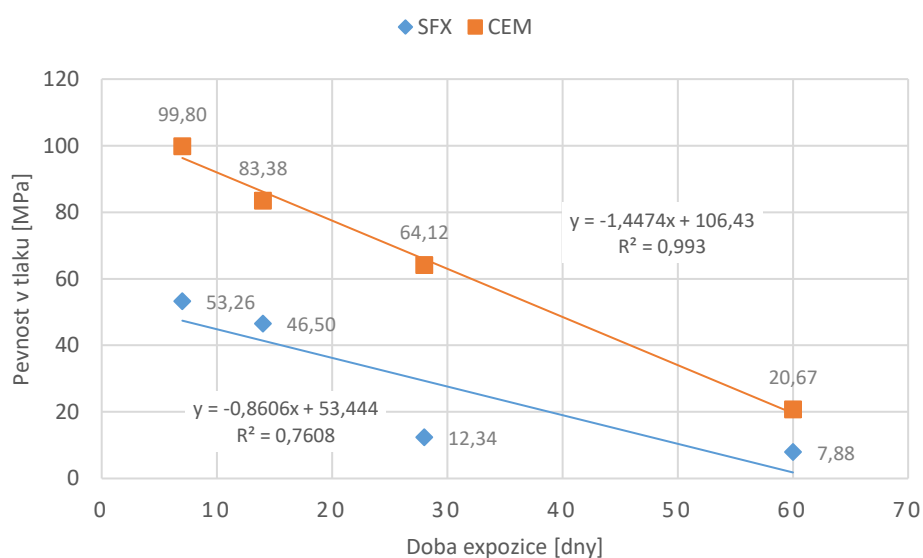


(a)

(b)

Obr. 49: Vzorky po 28 dnech (a) a 90 dnech (b) v roztoku chloridu sodného

Koroze kyselinami je obecně u cementu velmi rychlá, což bylo prokázáno i v případě tohoto experimentu, Obr. 50, Obr. 52. Pokles pevnosti jak u cementu, tak u SFX pojiva je v čase výrazný, po 90 dnech jsou pevnosti z důvodu rozkladu vzorku téměř neměřitelné, Obr. 51, Obr. 53.

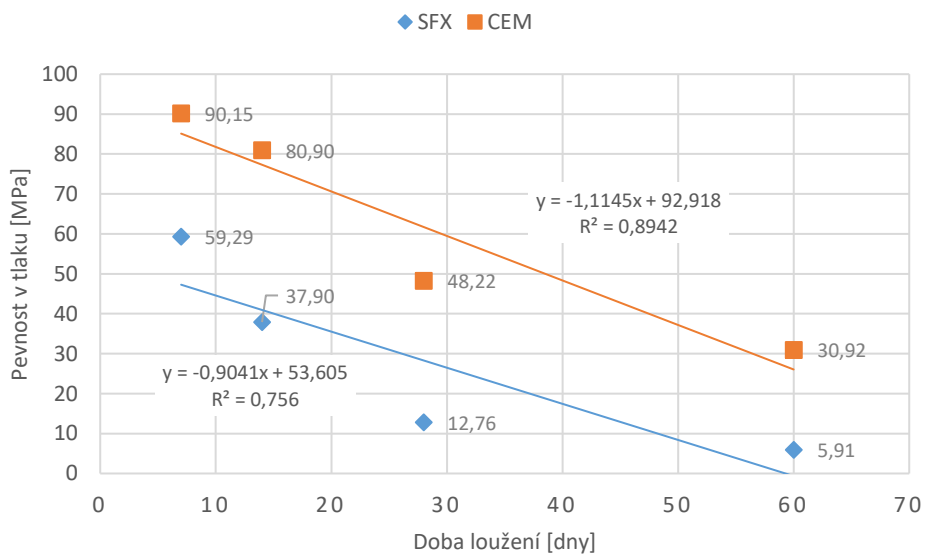


Obr. 50: Vývoj pevnosti v tlaku vzorků v 0,25 molárním roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl)





Obr. 51: Vzorky po 28 dnech (a) a 90 dnech (b) v 0,25 molárním roztoku kyseliny chlorovodíkové



Obr. 52: Vývoj pevnosti v tlaku vzorků v 0,25 molárním roztoku kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ )



Obr. 53: Vzorky po 28 dnech (a) a 90 dnech (b) v 0,25 molárním roztoku kyseliny sírové

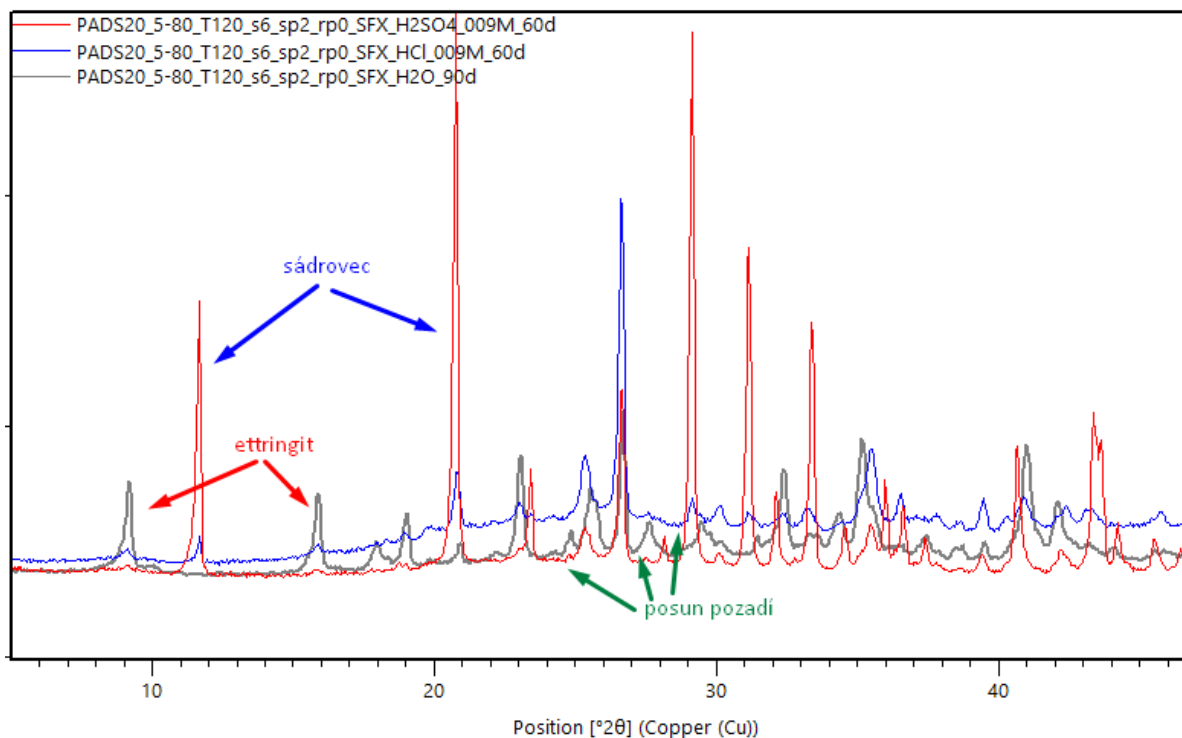
Změny ve fázovém složení hydratovaného SFX pojiva po 90 dnech pro sole a po 60 dnech pro kyseliny v byly pozorovány z pohledu vznikajících krystalických fází XRD fázovou analýzou, Tab. 24.

Korozní působení nasyceného roztoku NaCl na SFX pojivo se prakticky neprojevalo, v malé míře byla detekována Friedelova sůl ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), jakožto korozní produkt vznikající právě působením chloridů (Glasser, 2002) spolu s mírným zvýšením ettringitu. Roztok  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  způsobil stejně jako roztok NaCl mírný nárůst ettringitu spolu s anhydritem a úbytek  $\text{SiO}_2$ . Výraznější vliv na SFX pojivo však měly roztoky  $\text{MgSO}_4$  a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , kde byl zaznamenán významný nárůst sádrovce a úbytek ettringitu. Současně je patrné, že roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  působil mnohem agresivněji ve srovnání s roztokem  $\text{MgSO}_4$ , což je v souladu i s výsledky pevností a optickým pozorováním vzorků.

V roztoku kyseliny chlorovodíkové byl pozorován úbytek krystalických fází v SFX pojivu vzhledem k posunu pozadí na naměřených difraktogramech, Obr. 54. Dále byl patrný rozpad ettringitu a vznik sádrovce a  $\text{CaCl}_2$ . V roztoku kyseliny sírové se opět projevila síranová koroze doprovázená vznikem sádrovce a rozpadem ettringitu, současně lze předpokládat i rozpad C-(A)-S-H fáze.

Tab. 24: XRD fázová analýza hydratovaného SFX pojiva po 28 dnech v prostředí solí a kyselin; koncentrace kyselin 0,25 mol/l.

[%]	ettringit	sádrovec	$\text{CaSO}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Friedelova sůl	$\text{CaCl}_2$
$\text{H}_2\text{O}$	64	-	10	22	1	3	-	-
vlhko	62	-	9	25	1	3	-	-
NaCl	66	-	8	23	1	2	1	-
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	67	-	10	19	1	3	-	-
$\text{MgSO}_4$	45	26	8	19	-	3	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	11	65	4	18	-	2	-	-
HCl	11	13	16	51	-	7	-	2
$\text{H}_2\text{SO}_4$	2	76	5	15	-	2	-	-

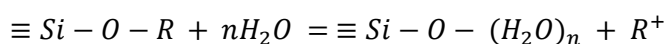
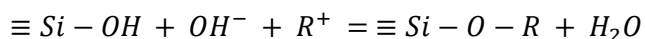
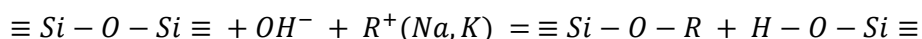


Obr. 54: Difraktogramy hydratovaných SFX pojiv vystavených prostředí vody (zelená), HCl (modrá) a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (červená)

**Provedená experimentální práce ukázala, že SFX pojivo připravené z fluidního popílku odolává v prostředí roztoku síranu sodného, síranu hořečnatého a chloridu sodného srovnatelně jako pojivo připravené z portlandského cementu. V roztoku síranu amonného odolává SFX pojivo dokonce výrazně lépe v dlouhodobém horizontu ve srovnání s cementem. Dále bylo zjištěno, že SFX pojivo má stejně jako cement nízkou odolnou vůči kyselinám.**

## 7.2. Alkalicko-křemičitá reakce (ASR)

Problematika alkalicko-křemičitá reakce (Alkali-silica reaction – ASR) byla popsána již ve 30. letech 20. století Thomasem E. Stantonem (Stanton, 1940) a představuje korozní děj probíhající v betonech mezi reaktivním kamenivem a alkáliemi. Důsledkem reakce je tvorba hygroskopického gelu, jež vyvolává pnutí ve struktuře cementu/betonu. Je – li pnutí větší než pevnost v tahu v daném místě, dochází k tvorbě prasklin s následnou destrukcí. Následující souhrnné reakce uvádí rozpouštění křemičité sítě kameniva a vznik expanzního ASR gelu (Ichikawa & Miura, 2007) (Godart et al., 2013) (Bažant & Steffens, 2000).



Aby k ASR mohlo dojít, musí být splněny tři základní podmínky, a to:

- přítomnost reaktivního kameniva
- dostatečné množství alkálií obsažených v cementu
- přítomnost vlhkosti

Vzniku alkalicko-křemičité reakce nelze vždy zcela zabránit, obzvláště ve venkovním prostředí. Tuto reakci však lze výrazným způsobem eliminovat. Jako zcela zásadní se jeví použití vhodného, málo reaktivního kameniva, důležitý je i nízký obsah alkálií v cementu/betonu. Současně existují další způsoby, jež dokáží vznik ASR zpomalit nebo prakticky zastavit. Nejběžněji používanými „zpomalovači“ ASR jsou elektrárenské popílků, metakaolin, křemičitý úlet, nebo např. inhibitory na bázi lithných sloučenin (Thomas, 2011) (Mo, 2005). ASR lze potlačit i vhodně zvolenou velikostí zrn kameniva (Multon et al., 2010). Vliv klasických vysokoteplotních popílků na eliminaci ASR je v literatuře poměrně dobře popsán a spočívá ve snížení alkality roztoku v pórech, snížení iontové mobility a propustnosti vody a snížení dostupnosti vápníku (Canham et al., 1987) (Shayan et al., 1996) (Hay & Ostertag, 2021). Popílek je totiž vlivem pucolánových reakcí schopen absorbovat alkálie do vznikající C-S-H fáze (Canham et al., 1987), přičemž kapacita vázat alkálie do struktury C-S-H fáze roste s klesajícím poměrem Ca/Si v pojivu (Kawabata & Yamada, 2017). Čím vyšší je pucolánová aktivita popílků, tím je popílek v redukci vzniku ASR účinnější (Chatterji, 1979). Dalším účinným faktorem pro zabránění vzniku ASR popílků je vysoký obsah hliníku, který v silně alkalickém prostředí reaguje na hlinitany, jež se následně zabudovávají do struktury amorfního křemičitého kameniva, a tím zpomalují jeho rozpouštění (Chappex & Scrivener, 2013) (Bickmore et al., 2006). Doporučené množství popílků k účinnému potlačení ASR v betonech a maltách je podle literatury 25 – 40 % (Malvar et al., 2001). Co se týká popílků po fluidním spalování, neexistuje dostupná literatura, jež by vliv těchto popílků na ASR podrobně zkoumala. V práci Zahediho a spol. (Zahedi et al., 2020) bylo publikováno, že fluidní popílek snižuje pH v pórovité struktuře betonu, což vede k nižší rychlosti rozpouštění reaktivního kameniva. Lze se tedy domnívat, že i fluidní popílek by mohl vznik ASR potlačovat, nicméně bude velmi záležet na obsahu vápenatých iontů, jež jsou v tomto typu popílků výrazně zastoupeny.

Následný experiment se zabývá zkoumáním roztažnosti maltových těles způsobeným vznikem alkalicko – křemičité reakce podle urychlené zkoušky ASTM 1260. Práce srovnává ASR na tělesech obsahujících jako příměs sulfátovápennaté pojivo SFX, vysokoteplotní popílek, metakaolin a vysokopecní strusku. Příspěvek byl uveřejněn autory Šídlová a kol. (Šídlová M. et al., 2022).

### 7.2.1. Experimentální program

Chemické složení a rozdělení velikosti částic vstupních surovin cementu, sulfáto-vápennatého pojiva (SFX), vysokoteplotního elektrárenského popílků (FA), metakaolinu (MET) a vysokopecní strusky (STRUSKA), jsou uvedeny v následujících Tab. 25 a Tab. 26.

Tab. 25: Chemické složení (hm. %)

	CEM	SFX	FA	MET	STRUSKA
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,1	0,6	0,3	0,5
MgO	1,3	0,7	1	0,1	9,1
K <sub>2</sub> O	0,9	0,6	1,7	0,7	0,5
CaO	65	21,6	1,8	0,2	41,7
SiO <sub>2</sub>	18,6	33,8	49,8	51,1	36,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	26,6	33,9	45,3	9,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	4,6	8,9	0,8	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,3	2,5	1,2	1,5	0,5
SO <sub>3</sub>	4,7	9	0,6	0	0
Ostatní	0,5	0,5	0,5	0	1,4

Tab. 26: Rozdělení velikosti částic vyjádřené kvantily d10, d50 a d90 (μm) vstupních surovin

	CEM	SFX	FA	MET	STRUSKA
<b>d10</b>	2,5	1,8	1,7	1,1	2,1
<b>d50</b>	14,1	18,3	12,2	3,8	14
<b>d90</b>	44,2	122	66,5	12,2	43,5

Bylo připraveno celkem 5 malt dle ASTM 1260, první malta sloužila jako reference a obsahovala pouze cement (CEM), další čtyři malty obsahovaly vždy 30 % příměsí. Tělesa obsahovala vždy 1 hmotnostní díl pojivové složky cementu (CEM) spolu s příměsí 2,25 hmotnostního dílu kameniva a vodu. Vodní součinitel  $w$  byl 0,47. Tab. 27. U všech sad těles bylo kamenivo frakce 2 – 4 mm nahrazeno z 10 hm. % sklem stejné frakce. K tomuto kroku bylo přistoupeno proto, aby byl lépe patrný vliv eliminace použitých příměsí na ASR.

Tab. 27: Složení malt dle ASTM 1260

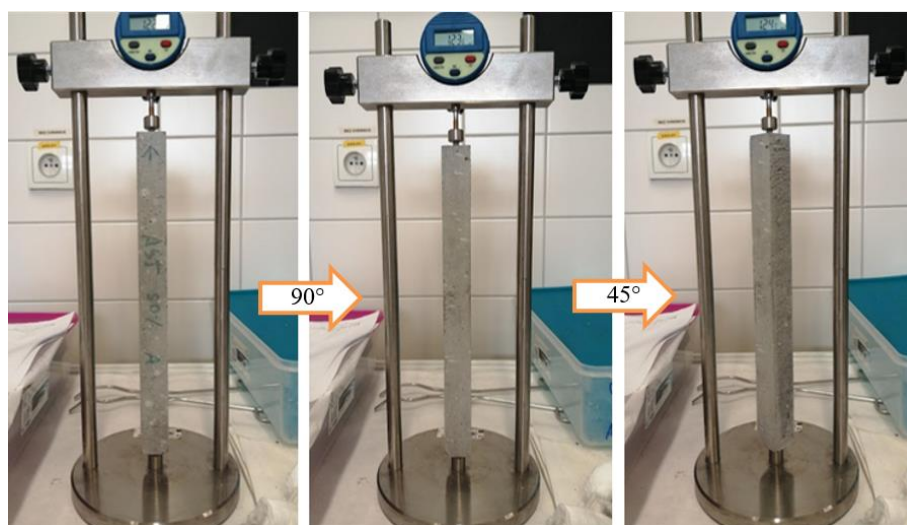
	příměs [g]	cement [g]	kamenivo [g]	voda [g]
<b>CEM</b>	x	500	1125	235
<b>SFX</b>	150	350	1125	235
<b>FA</b>	150	350	1125	235
<b>MET</b>	150	350	1125	235
<b>STRUSKA</b>	150	350	1125	235

### 7.2.2. Výsledky a diskuze

Celý experiment probíhal dle ASTM 1260, přičemž v souladu s touto normou byla tělesa uložena v 1M roztoku NaOH při 80 °C v laboratorní sušárně. Měření probíhalo po dobu 28 dní, Obr. 55. Výsledkem měření je relativní prodloužení trámčů vypočítané pomocí vztahu:

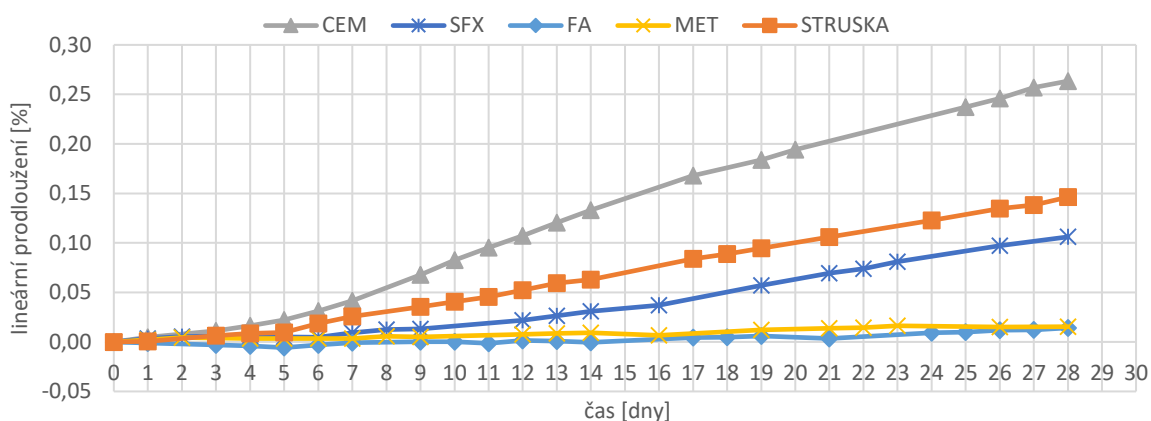
$$L = \frac{L_x - L_0}{G_x \times 100}$$

kde  $L_x$  je délka trámce odečtená z displeje  $x$ -tého měření,  $L_0$  je hodnota nulového měření a  $G_x = 285$  mm, což představuje délku trámce uváděnou normou.

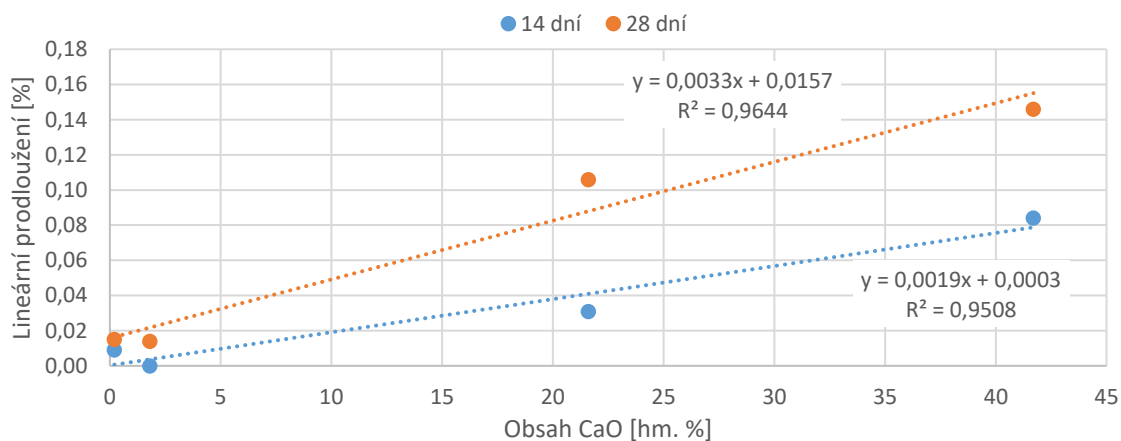


Obr. 55: Ukázka měření trámčů, dilatometrický přístroj Matest, převzato z bakalářské práce Ing. Mauermana (Mauermann, 2021)

Následující graf na Obr. 56 ukazuje, že všechny použité přísady měly pozitivní vliv na snížení expanzních reakcí u připravených těles s přísadami. Bylo zjištěno, že největší vliv na potlačení ASR v připravených maltách měla tělesa s popílkem (FA) a metakaolinem (MET), kde byla po 14 dnech experimentu zaznamenána hodnota prodloužení trámečku 0,000 % a 0,009 %, po 28 dnech pak 0,014 %, resp. 0,015 %. Viditelná expanze byla po 14 dnech naměřena u těles SFX (0,031 %) a STRUSKA (0,063 %), prodloužení trámečků lineárně narůstalo až do doby měření 28 dní. Tělesa s příměsemi tak vykazují nízký stupeň rizikovitosti z pohledu ASR a referenční vzorky rizikovitosti střední dle TP 137. Získané výsledky jsou tak v souladu s pracemi jiných autorů uvedených v úvodu kapitoly 7.2, jež poukazují na vliv obsahu CaO na eliminační reakce z pohledu ASR a jsou diskutovány v úvodu kapitoly. Proložením závislosti obsahu CaO na relativním prodloužením byla zjištěna lineární závislost, Obr. 57.

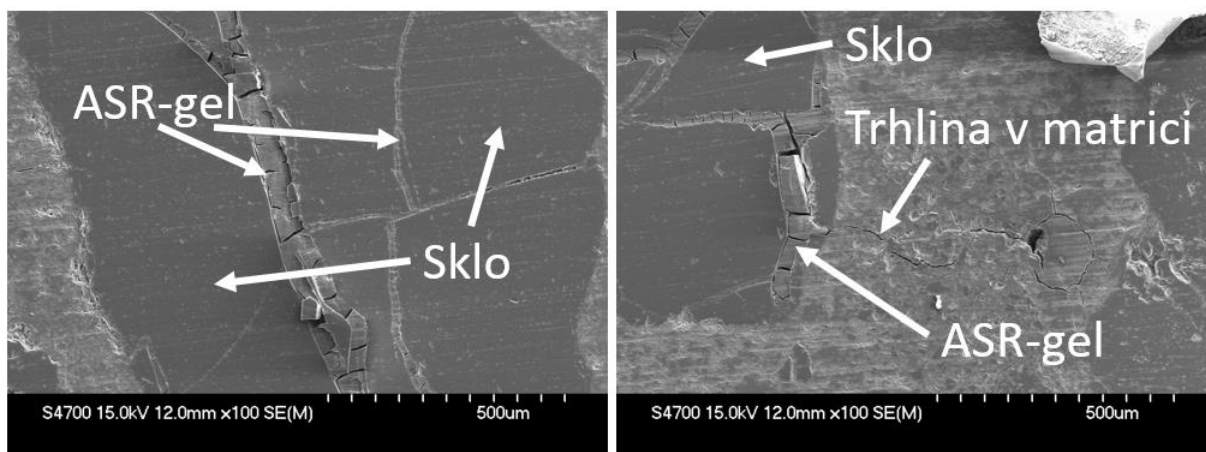


Obr. 56: Graf rozpínání cementových trámčů (CEM) a trámčů s příměsemi SFX, FA, STRUSKA a MET



Obr. 57: Závislost lineárního prodloužení těles na obsahu CaO v použité příměsi

Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu vzorku cementu (CEM) bez příměsi po 28 dnech v 1M roztoku NaOH jasně prokázaly přítomnost ASR gelu kolem a uvnitř zrn kameniva, Obr. 58. Naopak vzorek FA obsahoval jen minimum prasklin a ASR gel ve vzorku identifikován nebyl. U vzorků obsahujících 30 hm. % SFX bylo patrné větší množství trhlin ve srovnání se vzorkem FA, nicméně ani zde ASR gel identifikován nebyl.



Obr. 58: SEM snímky leštěných ploch referenčního vzorku CEM bez příměsí vystaveného 28 dní 1M roztoku NaOH

Práce prokázala, že všechny použité příměsi – sulfáto-vápenaté pojivo, vysokoteplotní popílek, vysokopecní struska a metakaolin – pozitivně působí na eliminaci ASR. Nejúčinnějšími příměsemi z pohledu ASR jsou vysokoteplotní popílek a metakaolin, následované SFX pojivem a vysokopecní struskou. Jejich účinnost je ovlivněna obsahem CaO, v případě metakaolinu bude hrát velkou roli i jeho malá velikost částic. V práci bylo dále zjištěno, že mezi obsahem CaO a relativním prodloužením těles vlivem ASR existuje lineární závislost.

### 7.3. Tepelná odolnost

Působení zvýšené teploty na beton je typickým představitelem fyzikálního typu koroze. Během zahřívání hydratovaného cementu dochází k rozkladu celé řady fází (Scrivener et al., 2018). Jako první v intervalu přibližně 50 – 300°C odchází fyzikálně a chemicky vázaná voda z pojivové C-S-H, AFm fází jako je ettringit ( $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) a thaumasit ( $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) a ze sádrovce ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Pro AFm fáze, které jsou zastoupeny též monokarbonátem ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) dochází ke ztrátě vody mezi 60 až 200°C a pro monosulfát ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) je typický endotermní pík při teplotě kolem 300°C. Portlandit dehydroxyluje přibližně kolem teploty 460°C a brucit kolem 420°C. Kalcit se rozkládá na CaO and  $\text{CO}_2$  mezi 600 a 800°C (Goto et al., 1995). Bližším zkoumáním ettringitu bylo zjištěno, že zahříváním dochází od teploty 80°C k jeho rozkladu spojeném s uvolňováním vody (Pimienta et al., 2017). Hall a kol. (Hall et al., 1996) ve své práci ukázal, že se ettringit při teplotě 114°C rozkládá na monosulfoaluminát a sádro. Tepelnou stabilitu ettringitu a mechanismus rozkladu ettringitu do teploty 120°C studovali i Zhou a Glasser (Zhou & Glasser, 2001). Autoři zjistili, že rozkladná reakce ettringitu vede k amorfnímu produktu z pohledu RTG difrakce a současně má produkt relativně konstantní obsah molekul vody od 10 do 13  $\text{H}_2\text{O}$  na jednu jednotku ettringitu. Elektronová difrakce naznačuje, že částečně dehydroxylovaný produkt odpovídá metaettringitu (Zhou et al., 2004). Řada autorů též zmiňuje zpětnou reakci metaettringitu na ettringit při pokojové teplotě jako např. Shimada a Young (Shimada & Young, 2004). Tepelná stabilita hydratovaných fluidních popílků není v literatuře popsána.

Experiment níže zahrnoval studium tepelné stability SFX pojiva při teplotách 80°C, 200°C a 600°C po dobu až 90 dnů a výsledky experimentu byly srovnány s tepelnou stabilitou portlandského cementu.

#### 7.3.1. Experimentální program

Na výrobu SFX pojiva bylo použito 600 gramů mechanicky upraveného fluidního popílku z elektrárny Ledvice, 188 ml vody a 10 ml superplastifikátoru (SP). Na výrobu cementové pasty bylo použito

600 gramů cementu (CEM), 138 ml vody a 10 ml superplastifikátoru, Tab. 28, Tab. 29. Pasty byly připraveny na normální konzistenci ve smyslu normy EN 196-3 s vodním součinitelem  $w$  0,31 pro SFX a 0,23 pro CEM. Doba míchání směsí byla 8 min pro SFX a 3 – 3,5 min pro CEM. Připravené směsi následně tuhly ve formách o velikosti 20 x 20 x 20 mm po dobu 24 hodin ve vlhkostní skříni. Po odformování byla tělesa 28 dní dále vytvrzována ve vlhkostní skříni při teplotě  $21 \pm 2$  °C po dobu 28 dní. Po 28 dnech byly některé vzorky umístěny do prostředí se zvýšenou teplotou a tyto vzorky byly označeny S80, S200 a S600, současně byla část vzorků ponechána ve vlhkostní skříni a označeny jako REF,

Tab. 30. Následné zkoušky byly prováděny po 2, 7, 14, 28, 60 a 90 dnech. Pevnosti těles byly měřeny na hydraulickém lisu vždy na minimálně 4 vzorcích. Změny pevností byly sledovány vůči referenčním hodnotám pevností vzorků, jež byly uloženy ve vlhkostní skříni (REF), a to vždy v daném čase  $t$ :  $\sigma = \sigma_t / \sigma_{REF} * 100$  [%].

Tab. 28: Chemické a fyzikální vlastnosti SFX pojiva a cementu (CEM); oxidické složení (hm. %), ztráta žháním (hm. %), hustota ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), měrný povrch ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ), rozdělení velikosti částic ( $\mu\text{m}$ )

	SFX	CEM
SiO <sub>2</sub>	32,0	18,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,2	4,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	3,3
CaO	20,2	64,9
MgO	0,7	1,2
TiO <sub>2</sub>	2,5	0,3
SO <sub>3</sub>	8,3	4,3
Other	1,4	0,4
LOI	5,8	2,2
Density [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	2580 ± 3	3092 ± 2
Specific Surface [ $\text{m}^2/\text{kg}$ ]	980 ± 6	348 ± 3
Mean Particle Size d10 [ $\mu\text{m}$ ]	1,6	1,9
Mean Particle Size d50 [ $\mu\text{m}$ ]	20,9	12,47
Mean Particle Size d90 [ $\mu\text{m}$ ]	122,7	40,71

Tab. 29: Mineralogické složení SFX pojiva a CEM, XRD analýza (hm. %)

XRD	amorfní fáze	hatrurit	larnit	brownmillerit	hlinitan vápenatý	sádra	portlandit	ostatní	
CEM	*	64,5	18	11	2,5	2	1,5	0,5	
*neměřeno									
XRD	amorfní fáze	anhydrit	křemen	vápenec	portlandit	kalcit	anatas	magnetit	ostatní
SFX	60	16	6	6	5,5	1,5	1,5	1	2,5



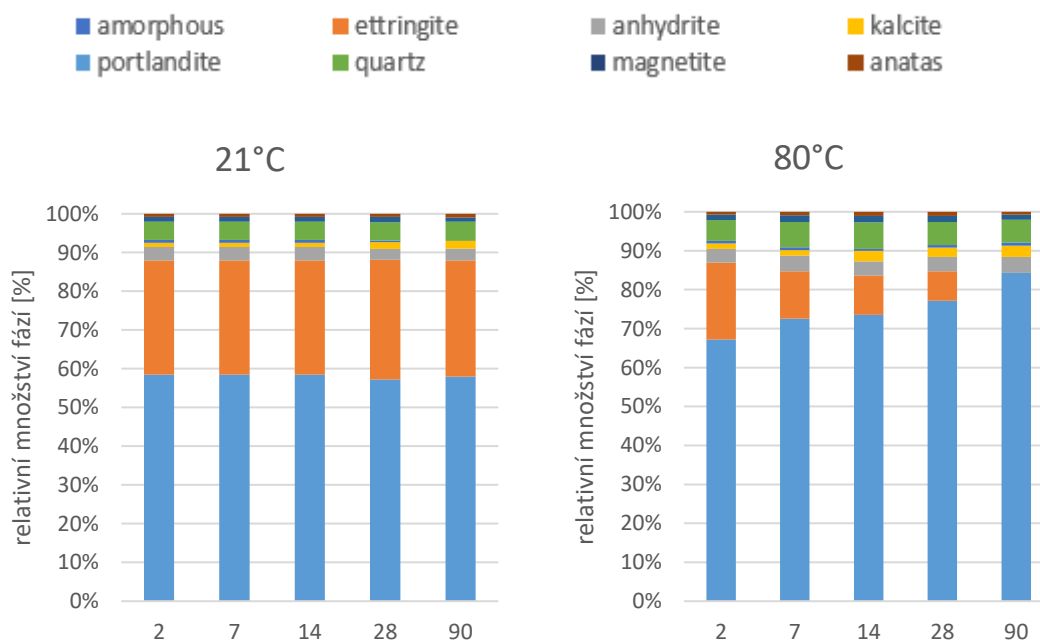
Tab. 30: Označení a podmínky uložení vzorků

vzorek	T [°C]	RH [%]	uložení
REF	21±2	95±2	vlhkostní skříň
S80	80±1	*	laboratorní sušárna
S200	200±1	*	laboratorní sušárna
S600	600±1	*	muflová pec

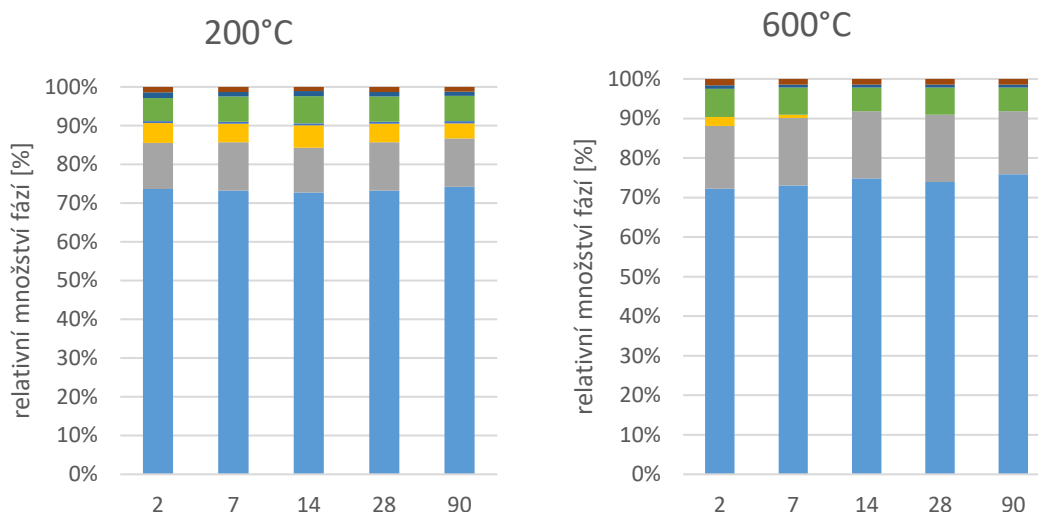
\*neměřeno, nízké

### 7.3.2. Výsledky a diskuze

Studium fázového složení ukázalo, že u referenčních SFX těles (REF) skladovaných při teplotě 21°C nedošlo k výraznějším změnám složení v průběhu času, Obr. 59, Obr. 60. Největší zastoupení má amorfnní fáze 57 – 58 %, z krystalických fází pak ettringit 30 – 31%. Ve vzorku byly dále detekovány minoritní fáze jako je anhydrit, kalcit, portlandit, magnetit (do 2 hm%) a anatas (do 1 hm %). Při 80°C uložení SFX těles byl pozorován nárůst amorfnní fáze a postupný rozklad ettringitu až na nulovou hodnotu po 90 dnech. Vzhledem k tomu, že ve vzorku nebyla zaznamenána žádná jiná krystalická fáze obsahující síranové ionty, lze předpokládat, že došlo k postupné přeměně ettringitu na amorfnní metaettringit v souladu s prací Zhoua (Zhou et al., 2004). Dále byl zaznamenán mírný nárůst kalcitu, jež souvisí pravděpodobně s karbonatací vzorku. Ostatní fáze zůstaly po dobu trvání experimentu téměř beze změny. Fáze obsahující uhličitany jako monokarbonát nebo thaumasit nebyly XRD analýzou ve vzorku detekovány. Diskutabilní je přítomnost scawtitu  $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nebo tilleyitu  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$  jakožto dalších možných uhličitánových fází ve vzorku (McDonald et al., 2022).

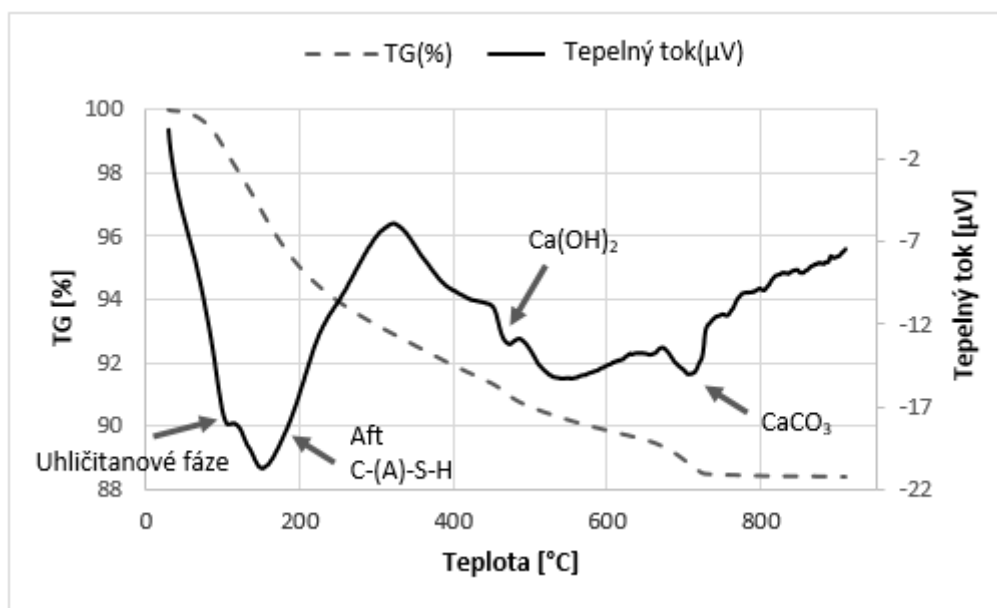


Obr. 59: Fázové složení SFX po 2, 7, 14, 28 a 90 dnech vystaveného teplotě 21°C, 80°C



Obr. 60: Fázové složení SFX pojiva po 2, 7, 14, 28 a 90 dnech vystaveného teplotě 200°C a 600°C (legenda viz Obr. 59)

Diferenční termická analýza (DTA) vzorku sulfáto-vápenatého pojiva S80 vystaveného 90 dní teplotě 80°C ukázala velmi široký endotermní pík mezi 50 až 320°C, Obr. 61. Tento pík odpovídá ztrátě vody v mezivrstvách C-(A)-S-H fáze a ztrátě vody v Aft fázích, primárně pak v amorfním metaettringitu ( $3\text{CaO}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Současně byl při teplotě kolem 110°C detekován  $\text{CO}_2$ , jež poukazuje na přítomnost některé z uhličitanových fází jako je monokarbonát, thaumasit, či jiným pevným roztokům obecného vzorce  $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CO}_3)_x]_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (Glasser, 2002). Termogravimetrická křivka současně nezobrazuje endotermní pík kolem 300 °C, který by značil úbytek vody v oktaedrech monosulfátu ( $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) (Baquerizo et al., 2014). Kolem teploty 470 °C dochází k rozkladu portlanditu doprovázeného uvolňováním vody ze vzorku. Při teplotě v rozmezí 560 – 810 °C pak dochází k postupnému rozkladu uhličitanů a uvolňováním  $\text{CO}_2$ . DTA je tak v souladu s XRD analýzou a ukazuje na přítomnost metaettringitu, který nebyl XRD analýzou detekován díky ztrátě krystalinity ettringitu vlivem vzniku defektů při ztrátě vody (Zhou et al., 2004).



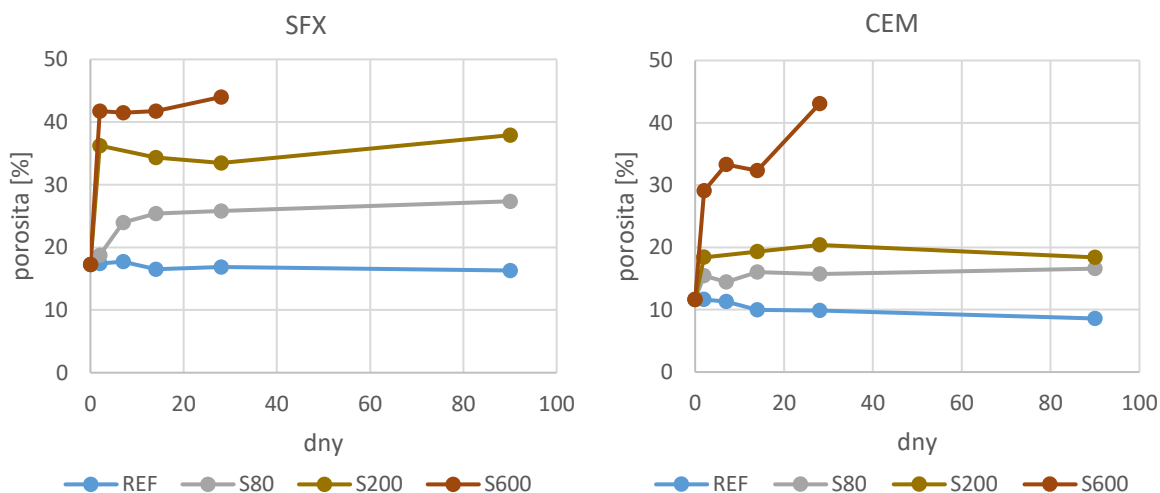
Obr. 61: Diferenční termická analýza SFX pojiva S80 po 90 dnech při teplotě 80°C

Při vystavení SFX vzorků teplotě 200°C je zřejmé, že se ettringit rozložil již během prvních 48 hodin experimentu, současně došlo ke skokovému nárůstu amorfnní fáze o 16 % vůči referenční hodnotě, Obr. 60. Zde se na rozdíl od vzorků vystavených teplotě 80 °C (S80) zvýšilo množství anhydritu na 12 – 13 % z původních 3 %. Lze se tak domnívat, že došlo k rozkladu ettringitu přes metaettringit na anhydrit a amorfnní hlinitanovou fázi v souladu s prací Hall a kol. (Hall et al., 1996), jež ovšem při experimentální teplotě 114°C zaznamenal přítomnost sádry ve srovnání s přítomností anhydritu v této práci. Fázové složení SFX vzorků vystavených teplotě 600°C bylo srovnatelné s výsledky získanými při teplotě 200°C. U vzorků došlo ke skokovému nárůstu amorfnní fáze a přeměně ettringitu na metaettringit a následně na amorfnní hlinitanovou fázi a anhydrit. Množství anhydritu však bylo o 4 -5 % (16 – 17 %) vyšší ve srovnání s předchozími vzorky vystavenými teplotě 200°C, současně došlo k rozkladu kalcitu.

Změna fázového složení cementových vzorků byla sledována jen okrajově, jelikož fázové změny hydratovaného portlandského cementu při zvýšené teplotě byly studovány řadou autorů, např. (Scrivener et al., 2018) (Song et al., 2018) (Collier et al., 2008) (Alonso & Fernandez, 2004). Referenční vzorky portlandského cementu (REF) obsahovaly amorfnní fázi (56 – 62 %), dále pak hatrurit (C3S) (13 – 14 %), portlandit (10 – 12 %), ettringit (5 – 6 %), kalcit (4 – 6 %), brownmillerit (1 %) a stopová množství dalších kalciumsilikátových (4 – 6 %) a kalciumaluminátových fází (4 – 7 %). U vzorků vystavených teplotě 200°C došlo k rozkladu ettringitu. Vzorky měly jinak po dobu experimentu prakticky konstantní složení. Přítomné fáze ve vzorku byly amorfnní fáze (61 – 67 %), hatrurit (13 – 14 %), portlandit (11 – 12 %) a kalciumsilikátové fáze (5 – 7 %), kalcit (3 – 5 %) a brownmillerit (1 %). Při teplotě 600°C došlo k úbytku amorfnní fáze, ettringitu a kalcitu. Naopak je viditelný mírný nárůst portlanditu, trikalcium silikátu, brownmilleritu a masivní nárůst kalcium silikátů. 60 dnů při teplotě 600°C je pravděpodobně dostačující na kompletní rozklad C-S-H fáze a vznik nových nesilikátů v souladu s prací (Alonso & Fernandez, 2004).

Rtuťovou porozimetrií bylo zjištěno, že celková porozita hydratovaného SFX byla po 28 dnech zrání těles ve vlhkostní skříni 17,28 %, naproti tomu cementové vzorky měly celkovou porozitu po vytvrzení nižší, a to 11,63 %. Jedním z faktorů, který výrazným způsobem ovlivnil nižší hodnotu porozity CEM je nižší vodní součinitel, z čehož vyplývá nižší kapilární porozita zatvrdlého cementu. Zvýšená teplota způsobila v průběhu času nárůst celkové porozity u všech vzorků, Obr. 62. Nejvyšší porozita byla zaznamenaná pro vzorky S600, nižší hodnoty byly zaznamenány pro vzorky S200 a S80. S rostoucí

teplotou tak rostla celková porozita vzorků, což je ve shodě s pracemi zabývajícími se hydratovaným cementem vystaveným zvýšené teplotě, např. (Handoo et al., 2002) (Y. N. Chan et al., 2000) (Vodák et al., 2004) (S. Y. N. Chan et al., 2000). Celková porozita vzorků SFX a CEM tak velmi dobře koreluje se změnami fázového složení a rozpadem výše zmiňovaných fází. Největší nárůst porozity je do teploty 200°C spojen s úbytkem vody ze struktury ettringitu, C-(A)-S-H fáze a portlanditu a při teplotě 600°C navíc s tvorbou mikrotrhlin ve vzorcích.

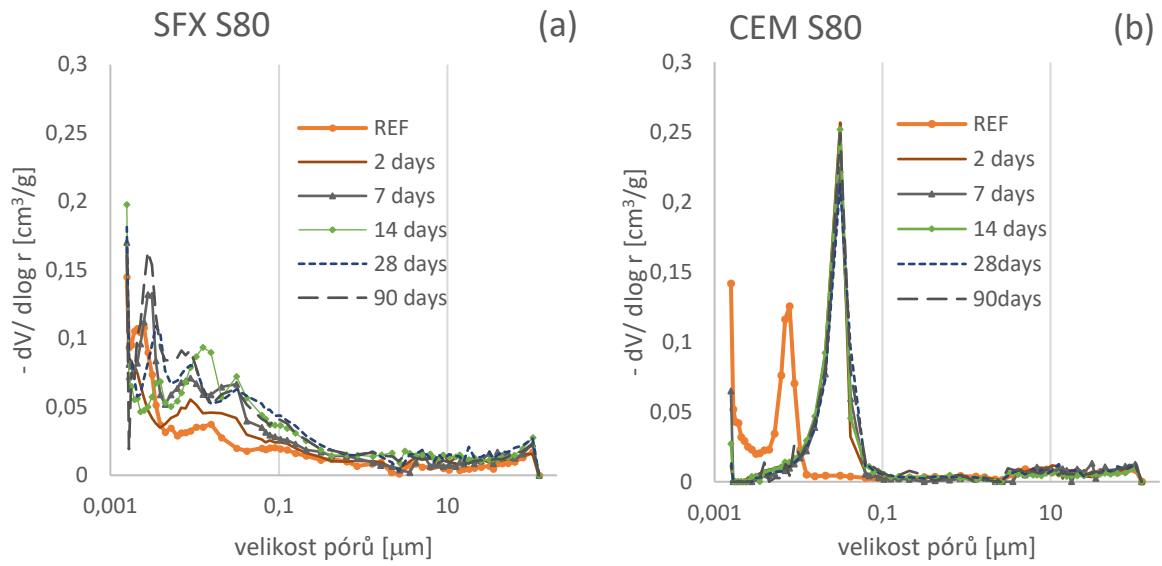


Obr. 62: Celková porozita zatvrdlých past vystavených teplotě 80°C (S80), 200°C (S200) a 600°C (S600)

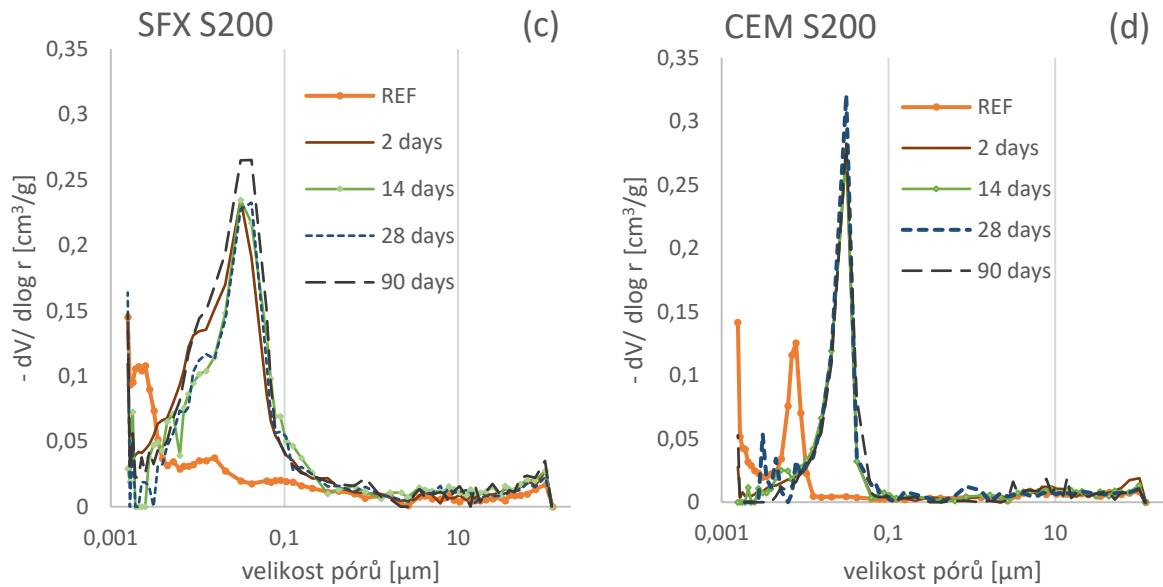
Z grafů rozdělení velikosti pórů zatvrdlých past vystavených 80°C je patrné, že u SFX docházelo k postupnému zvětšování pórů v průběhu času, které bylo dáno v souladu s XRD analýzou, úbytkem vody ze struktury ettringitu a jeho přeměnou na metaettringit, popř. další amorfní fáze, Obr. 63, Obr. 64. U cementu jsou pak distribuční křivky rozdělení velikosti pórů od 2 do 90 dní srovnatelné a vůči referenčnímu vzorku uloženému při teplotě 21°C je zřetelný jasný posun k pórům s větším poloměrem, a to s maximem kolem 0,008  $\mu\text{m}$  (REF) na 0,05  $\mu\text{m}$  (S80).

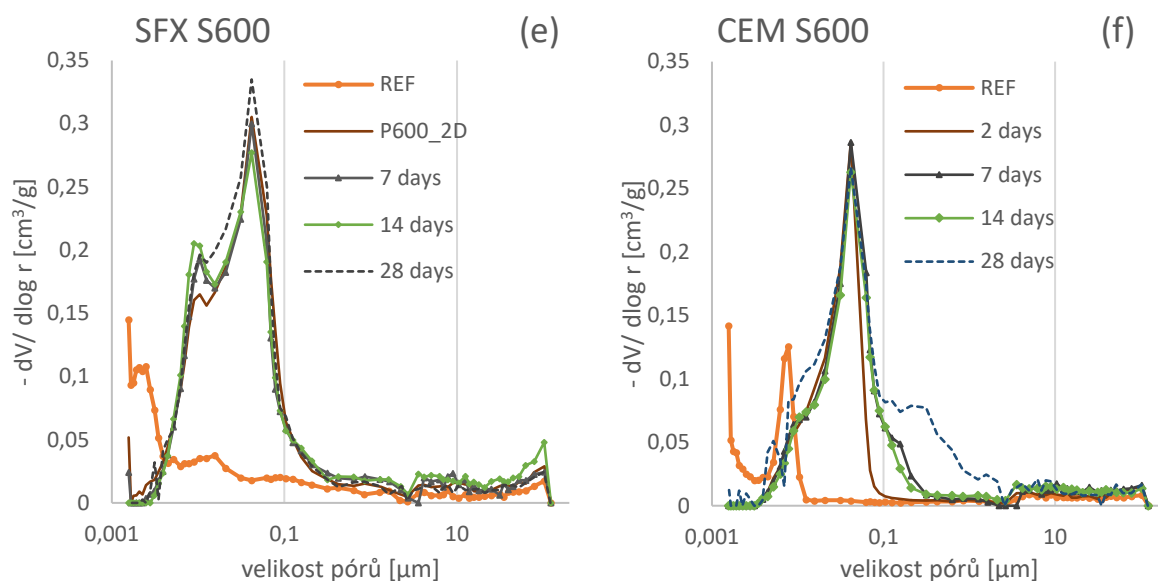
Při teplotě 200°C došlo u SFX vzorků k výrazné změně rozdělení velikosti pórů k pórům s větším poloměrem, většina pórů se pohybovala v intervalu 0,005 - 0,5  $\mu\text{m}$ . Tato změna je v souladu s XRD a DTA analýzou a souvisí s rozkladem ettringitu. U cementových vzorků je změna rozdělení velikosti pórů srovnatelná s výsledky pro vzorky vystavené teplotě 80°C.

Při teplotě 600°C bylo zjištěno, že u SFX došlo díky rozkladu portlanditu a kalcitu k nárůstu pórů kolem 0,01  $\mu\text{m}$  a nadále rostlo zastoupení pórů v intervalu 0,005 - 0,5  $\mu\text{m}$ . Teplota 600°C měla pro cement devastující účinky se vznikem mikrotrhlin a projevila se výrazným nárůstem poloměru pórů v intervalu 0,1 - 1  $\mu\text{m}$  po 28 dnech měření.



Obr. 63: Rozdělení velikosti pórů SFX vzorků vystavených teplotě 80°C (a) a CEM vzorků vystavených teplotě 80°C (b)





Obr. 64: Rozdělení velikosti pórů SFX vzorků vystavených teplotě 200°C (c) a 600°C (e) and CEM vzorků vystavených teplotě 200°C (d) and 600°C (f).

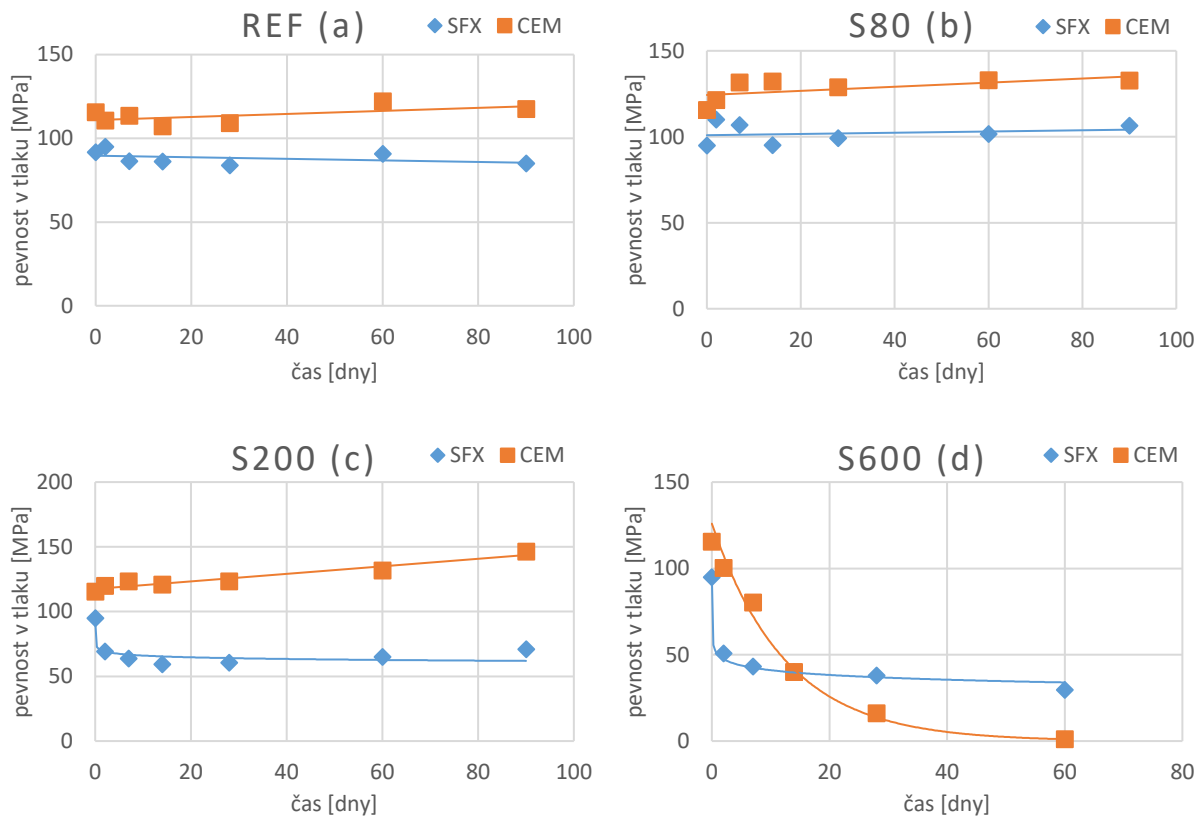
Z pohledu pevnosti v tlaku připravených těles bylo zjištěno, že referenční SFX vzorky i vzorky cementu (CEM) uložené po celou dobu experimentu ve vlhlostní skříni při pokojové teplotě jsou stabilní, Obr. 65a. Cementová tělesa dosahují v průměru pevnosti od 104 - 125 MPa, zatímco tělesa připravená ze SFX dosahují pevností od 84 – 95 MPa, což jsou cca o 20 % nižší hodnoty. Nižší pevnosti SFX mohou být způsobeny řadou faktorů, kdy největší roli bude pravděpodobně hrát celkově větší porozita hydratovaných SFX vzorků a dále pak i různé rozdělení velikosti pórů. Významně bude pak působit na pevnost nižší obsah amorfni C-(A)-S-H fáze, resp. vyšší obsah ettringitu v SFX ve srovnání s cementem.

Vzorky vystavené teplotě 80°C byly po dobu experimentu rovněž stabilní, Obr. 65b. Absolutní hodnoty pevností SFX dosahovaly cca 120% hodnot referenčních, Obr. 66. Nárůst pevností vůči referenci byl zaznamenán i pro vzorky cementu. Teplota 80°C tak měla pozitivní efekt na zvýšení pevností připravených vzorků. To je pravděpodobně způsobeno kapilárními tlaky uvnitř vzorku, které vedou k „vyztužujícímu“ efektu, který byl pozorován i autory Shen a Xu (Shen & Xu, 2019) (Yurtdas et al., 2006) na vzorkách betonu.

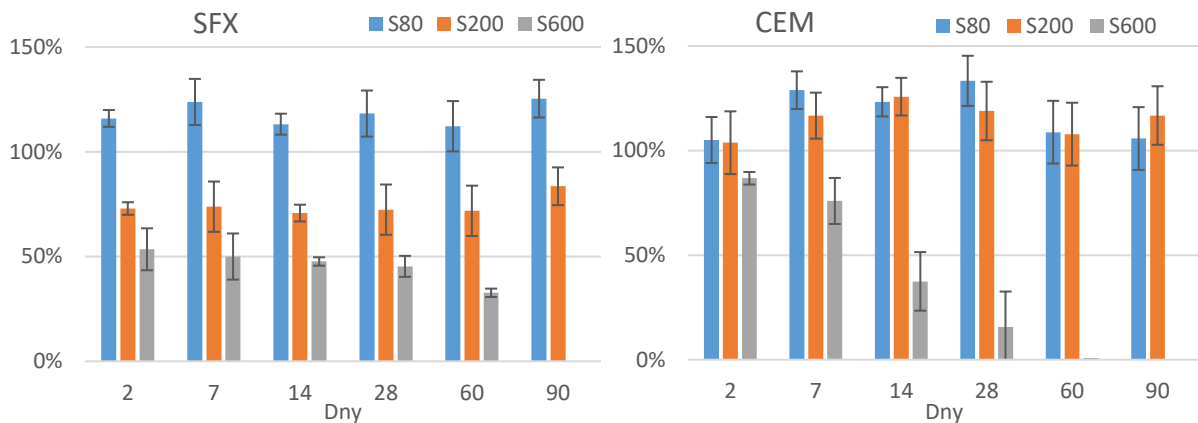
Teplota 200°C způsobila u SFX, že došlo ke skokovému poklesu pevností po 2 dnech experimentu, Obr. 65c. Pokles pevnosti byl o 27%, následně se však hodnoty pevností držely na přibližně stejné hodnotě vůči hodnotě referenční, Obr. 66. Tento skokový pokles pevností lze přičíst rozpadu ettringitu a s tím spojeným výrazným zvýšením porozity namáhaných vzorků. Naproti tomu u cementových vzorků vystavených teplotě 200°C došlo opět, jako u vzorků vystavených teplotě 80°C k nárůstu pevností a to až na 120% vůči hodnotám referenčním.

Při teplotě 600°C došlo u SFX k poklesu pevnosti po 2 dnech experimentu z 95 MPa na hodnotu 51 MPa a následně pevnosti klesaly jen velmi mírně, Obr. 65d. Po 60 dnech byl vzorek stále kompaktní a pevnosti se držely cca na 30 MPa. Nižší pevnosti po dvou dnech experimentu ve srovnání se vzorkem S200 lze přisoudit vedle rozpadu ettringitu a C-(A)-S-H fázi i rozkladu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na  $\text{CaO}$ . Pevnosti cementových vzorků CEM naproti tomu klesaly na počátku experimentu výrazně pozvolněji, Obr. 65d. Vizuálním pozorováním však byly již po 14 dnech patrné trhlinky, které se nadále zvětšovaly, Obr. 67. Vzorek cementové pasty dosahoval po 28 dnech působení teploty 600°C ještě pevností 16 MPa, po 60 dnech však byly pevnosti již neměřitelné a vzorek se rozpadl. Vyšší odolnost sulfátovépenatého pojiva je přisuzována C-A-S-H fázi, jež byla v tomto pojivu detekována autory (Škvára et al., 2018) pomocí

NMR analýzy a současně je dalším ověřením tvrzení, že v připraveném SFX je hliník inkorporován ve struktuře pojivové C-(A)-S-H fáze.



Obr. 65: Pevnost v tlaku zatvrdlých vzorků SFX a CEM po 2-90 dnech vystavených teplotě 21°C (a), 80°C (b), 200°C (c) a 600°C (d).

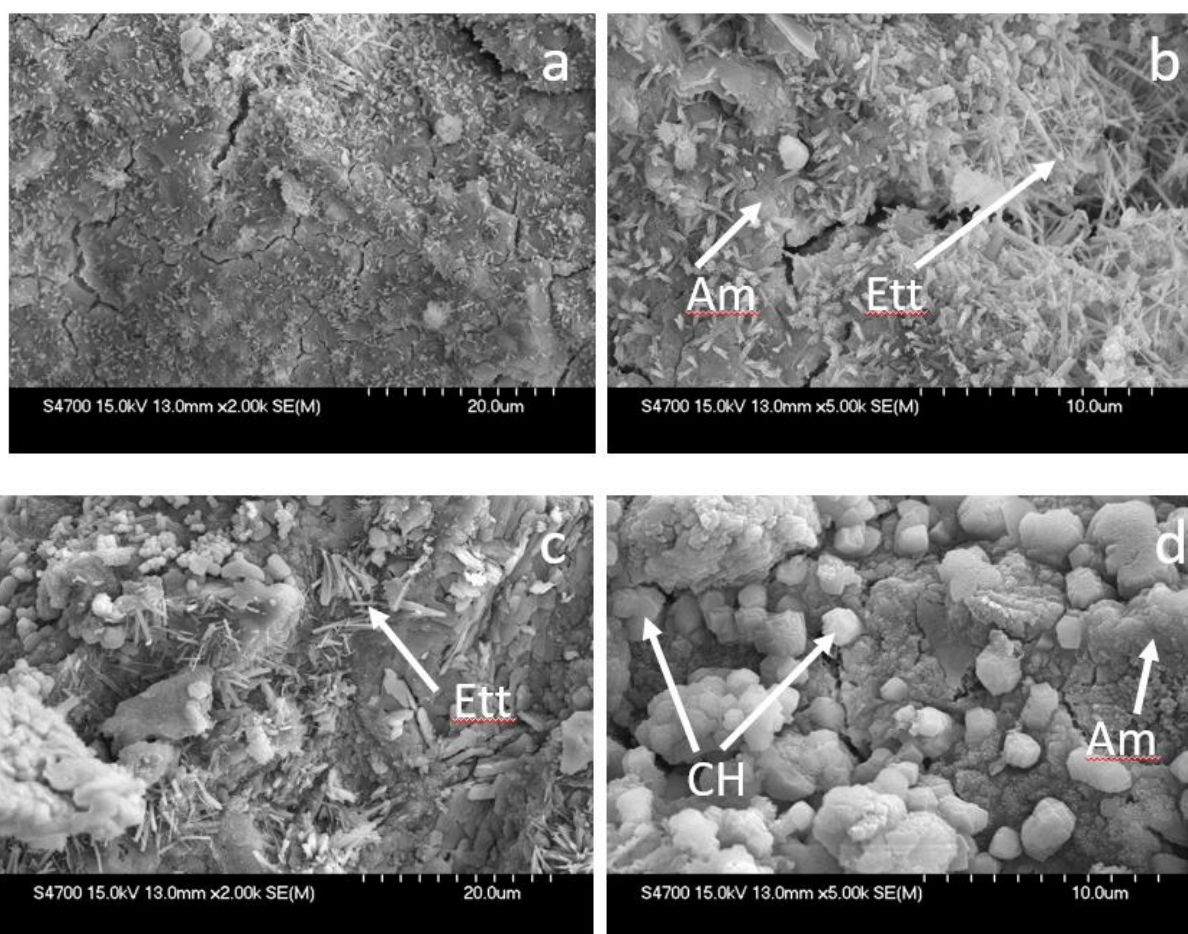


Obr. 66: Změny pevností vzorků vystavených zvýšené teplotě v čase 2-90 dnů vůči referenčním hodnotám pevností vzorků, jež byly uloženy ve vlhkosti skříně (REF).



Obr. 67: Fotky těles S600 vystavených teplotě 600°C po dobu 14 dnů (a), 28 dnů (b) a 60 dnů (c), CEM – šedý vzorek, SFX – růžový vzorek, velikost vzorku cca 20 mm.

Na lomových plochách referenčních vzorků SFX REF byly detekovány jehličky ettringitu s jeho charakteristickým hexagonálním tvarem a amorfní C-(A)-S-H fáze, Obr. 68 a, b. Referenční vzorek cementu CEM REF navíc obsahoval hexagonální krystalky portlanditu, Obr. 68 c, d.

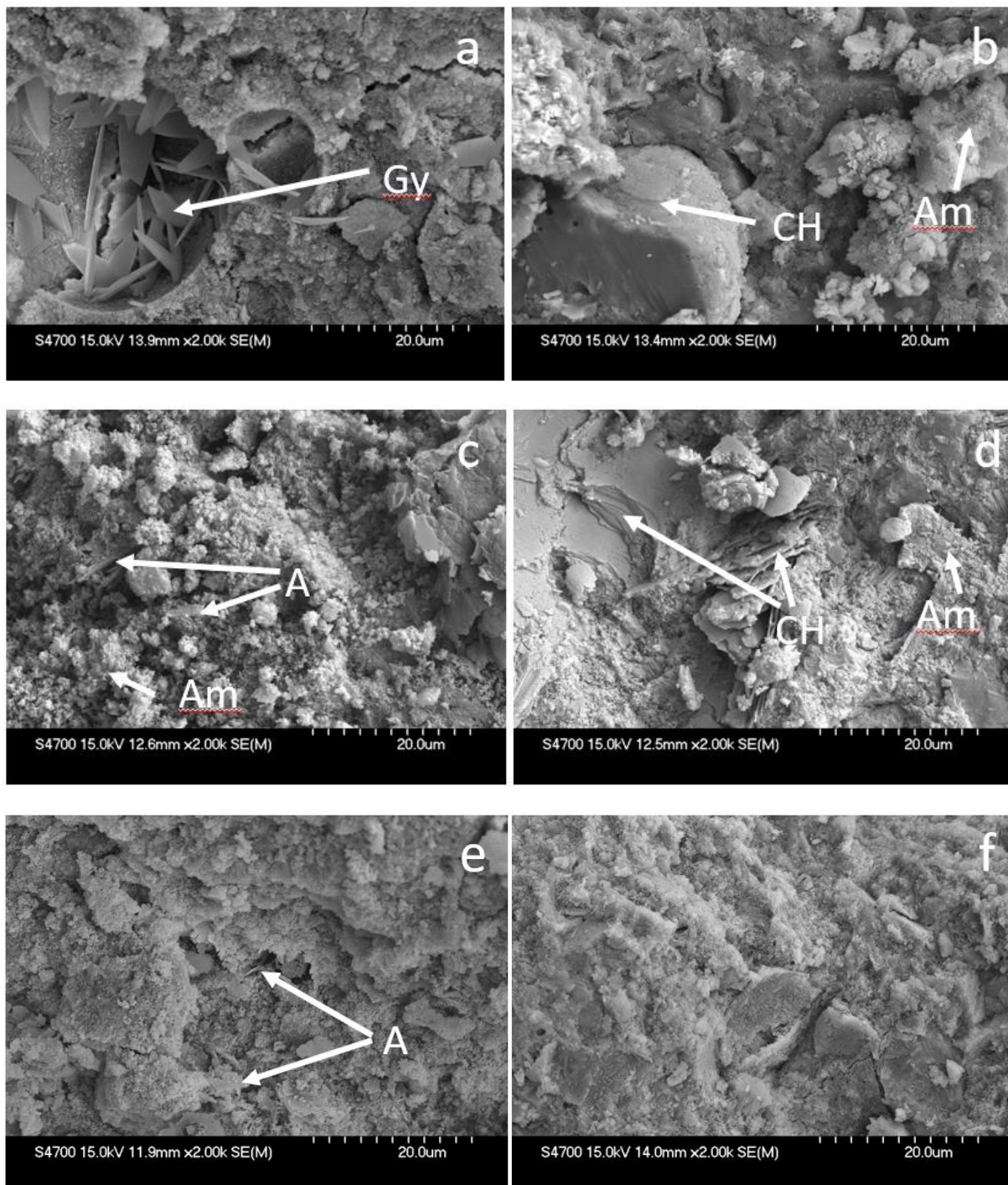


Obr. 68: Referenční vzorky REF zatvrdlých lomových ploch past SFX (a, b) a cementu (c, d) po 28 dnech uložení ve vlhkosní skříni. Am – pojivová fáze, Ett – ettringit, CH – portlandit; zvětšeno 2 000x a 5 000x

Na Obr. 69 jsou vidět lomové plochy vzorků SFX a CEM vystavené zvýšené teplotě. Vzorky SFX vystavené teplotě 80°C prokázaly přítomnost pojivové fáze, ettringitu a sádrovce. Přesto, že sádrovec nebyl detekován XRD fázovou analýzou, SEM-EDX detektorem byl jasně identifikován, a to přednostně v pórech vzorku. Přítomnost rekrystalizované fáze sádrovce je v souladu s prací Hall a kol. (Hall et al., 1996), který ve své práci prokázal rozklad ettringitu při teplotě 114°C na monosulfoaluminát a sádr. Je však možné, že k rekrystalizaci sádrovce došlo až po vyjmutí vzorků z prostředí sušárny při



laboratorní teplotě a vlhkosti vzduchu kolem 58%. Tomu nasvědčuje i opětovné pozorování vzorku pomocí SEM o cca 60 dní později, kdy bylo na stejném vzorku jasně detekováno vyšší množství sádrovce na povrchu lomové plochy ve srovnání s původním vzorkem. U vzorku cementu vystavenému 80°C byly detekovány krystalky portlanditu a spojitá C-S-H fáze. U SFX vzorků vystavených teplotě 200°C a 600°C byla detekována spojitá C-(A)-S-H fáze a drobné krystalky anhydritu, Obr. 69 c, e. U cementu byly naopak při teplotě 200°C detekovány EDX detektorem plátky portlanditu spolu se spojitou C-S-H fází, při teplotě 600°C již portlandit detekován nebyl Obr. 69 9 d, f. SEM-EDX pozorování potvrdily přítomnost fází stanovených XRD fázovou analýzou, současně navíc prokázaly přítomnost sádrovce.



Obr. 69: Lomová plocha zatvrdlých pojiv po 28 dnech vystavených zvýšeným teplotám SFX S80 (a), S200 (c), S 600 (e) a CEM S80 (b), S200 (d), S600 (f). Am – pojivová fáze, Ett – ettringit, Gy – sádrovec, A – anhydrit, CH – portlandit, Ca - vápno; zvětšeno 2 000x.

Tato práce ukázala, že bezcementové hydraulické pojivo SFX připravené z fluidních popílků je z pohledu pevností stále do teploty 80°C. Při teplotě 200°C došlo u tohoto pojiva k rozpadu ettringitu a skokovému poklesu pevnosti o cca 27% v prvních hodinách experimentu, následně bylo pojivo z pohledu pevností již stabilní. Při teplotě 600°C došlo opět ke skokovému poklesu pevností, a to cca o 46%. V dlouhodobém horizontu se však SFX pojivo jeví při teplotě 600°C stabilnější ve srovnání s portlandským cementem, což bylo přisouzeno přítomnosti C-A-S-H fáze. Experiment dále ukázal, že primární ettringit se u tohoto pojiva významně podílí na jeho celkové pevnosti. Dále bylo zjištěno, že nad teplotou 200°C dochází při atmosférickém tlaku k rozpadu ettringitu na anhydrit a amorfní hlinitanovou fázi.

#### 7.4. Trvanlivost

S ohledem na potenciální využití fluidního popela ve stavebnictví je velmi důležitým kritériem odolnost pojiv z něj připravených vůči zmrazování a roztávání (FT - freez-thaw) v přítomnosti vody (mrazuvzdornost) a chemických rozmrazovacích látek (CHRL). Během opakovaného zmrazování a rozmrazování dochází k řadě složitých mechanismů poškození, jež jsou studovány již desítky let (Powers, 1945). Bylo pozorováno, že odolnost betonu je v přítomnosti CHRL nižší ve srovnání s mrazuvzdorností (Harnik et al., 2009). Při zamrznání vody v pórech a prasklinách cementu/betonu, voda expanduje cca o 9 % objemu a vytváří hydraulický tlak. V přítomnosti CHRL navíc dochází ke zvýšení stupně nasycení betonu a ke krystalizaci solí (Litvan, 1976). Bylo zjištěno, že kombinovaný účinek hydraulického, osmotického a krystalizačního tlaku pod povrchem betonu způsobuje odlupování betonu (K, Wang et al., 2006). K potlačení vnitřních tlaků vznikajících uvnitř betonu během zamrznání vody, slouží provzdušňující přísady, celkový obsah vzduchu v betonu se pak doporučuje cca 3 – 5 %. Provzdušňující přísady, resp. uměle vytvořené vzduchové póry umožňují pohyb vody během formování ledu, voda má tak prostor k pohybu bez vzniku tlaků a při rozmrazování je voda zpět vtlačována do sítě kapilárních pórů betonu. Cílem provzdušnění je vytvořit síť malých, sférických a rovnoměrně rozptýlených pórů umístěných blízko u sebe. Velikost těchto pórů se nejčastěji pohybuje v rozmezí 25 – 300 μm. Tyto póry navíc způsobují přerušování sítě kapilár uvnitř betonu a tím snižují jeho nasákavost.

Bilodeau a kol, (Bilodeau et al., 1994) ukázali, že lze zvýšit mrazuvzdornost betonu přidávkou elektrárenského popílku. Zcela opačná situace však nastala při zkouškách v přítomnosti CHRL (Bilodeau & Malhotra, 2000). Autoři ukázali, že jak z hlediska vizuálního, tak z hlediska úbytku hmotnosti dochází k velmi výraznému odlupování celého povrchu vzorků, kdy jsou vidět jednotlivá zrna kameniva. Naik a kol, (Naik et al., 1997) naopak u některých vzorků prokázali srovnatelné výsledky zkoušek FT s CHRL pro betony s popílkem a bez nich. Z pohledu odolnosti betonu vůči CHRL je nutné zmínit, že zcela zásadním parametrem je koncentrace těchto chemických rozmrazovacích solí (Mehta, 1986) (Verbeck & Klieger, 1957).

Informace týkající se odolnosti vůči FT pro betony připravené s fluidními popílkem jsou velmi omezené. To je dáno hlavně jejich dosavadní nízkou využitelností ve stavebnictví, kdy nesplňují požadované normy EN 450-1 a EN 206+A2 a jejich použití je nepřijatelné. Lze předpokládat, že díky odlišnému fázovému složení pojiv s použitým VP a FP bude docházet ke vzniku různých korozních produktů. Největší rozdíl lze očekávat díky vysokému obsahu síranů ve FP, kdy existuje možnost vzniku sekundárního ettringitu. V přítomnosti chloridů může být navíc urychlen vznik sekundárního ettringitu přes Friedelovu ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a Kuzelovu ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) sůl, jelikož chloridové ionty mají vyšší míru difuze než síranové, což chloridovým umožňuje rychlejší průnik

do betonu s následnou reakcí s hlinitanovou fází (Glasser, 2002), Ghafoori a kol, (Ghafoori et al., 2013) se v minulosti zabýval přípravou betonů s přidavkem různého podílu fluidního a vysokoteplotního popílku, přičemž měnili poměr těchto dvou složek. Zjistili, že se vzrůstajícím podílem vysokoteplotního na místo fluidního popílku dochází ke zlepšování FT odolnosti ve vodě. Z experimentů dále vyplynulo, že lepších výsledků bylo dosaženo ve venkovních podmínkách ve srovnání s podmínkami v laboratoři. Naik a kol, (Naik et al., 2005) připravovali betony, ve kterých nahrazovali cement fluidním popílkem a zjistili, že se vzrůstajícím podílem fluidního popílku klesá odolnost betonu vystavenému FT ve vodě, přičemž připravené dlažební kostky obsahující větší jak 30% náhradu FP za cement, nedoporučili používat ve vnějším prostředí, kde budou kostky nasyceny vodou a poté vystaveny prostředí s mrazem a rozmrzáním. V mírném prostředí by však kostky mohly být umístěny venku. Tělesa připravená ve formě dutých bloků dosahovala obdobných výsledků. Polské fluidní popílků byly též použity pro částečnou náhradu cementu při přípravě betonu (Jóźwiak-Niedźwiedzka, 2009). V experimenty byly použity dva typy fluidních popílků z různých elektráren a byly podrobeny testům odolnosti vůči střídavému zmrazování a roztávání v přítomnosti 3% roztoku NaCl, přičemž jejich náhrada za cement byla 15% a 30%. Ukázalo se, že betony s přidavkem popílku vykazovaly horší odolnost vůči FT v roztoku soli, přičemž výrazně horších výsledků bylo dosaženo u betonu s 30% náhradou cementu.

## 7.5. Mrazuvzdornost a odolnost vůči CHRL – pasty/malty

### 7.5.1. Experimentální program

Byly připraveny tři pasty (SFX P1, SFX P2 a SFX P3) a dvě malty (SFX M1 a SFX M2) obsahující jako pojivovou fázi sulfátovápenatého pojivo bez cementu, Tab. 1 (Šídlová, Škvára, et al., 2019). Současně byly připraveny i referenční pasty z cementu (OPC 1 a OPC 2) a jedna cementová malta (OPC M1), cement CEM 42,5 R, Mokrá (Českomoravský cement, Česká republika). Příprava past a malt probíhala v míchačce s ohledem na stejnou zpracovatelnost. Malty byly připraveny použitím křemičitého písku s plynulou granulometrií; poměr písku k pojivu byl 3:1. Do vybraných směsí byl přidán superplastifikátor (SP) na bázi polykarboxylátů a provzdušňovací přísada (AEA), Tab. 32.

Tab. 31: Složení sulfátovápenatého pojiva, XRF analýza

[%]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	zbytek
<b>SFX</b>	37,0	28,8	18,2	6,7	4,8	2,5	2,0

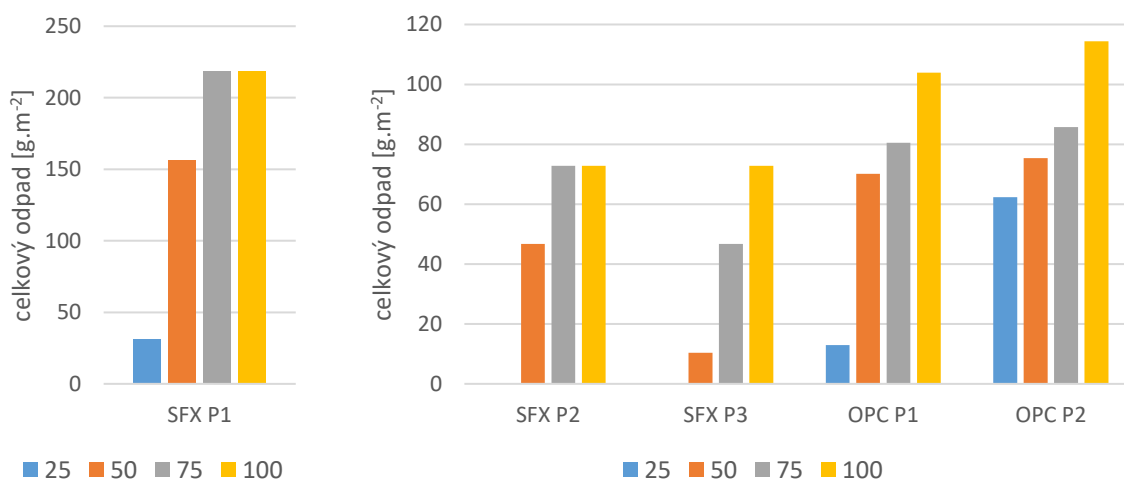
Tab. 32: Složení past a malt, w – vodní součinitel, SP – superplastifikátor, AEA – provzdušňující přísada

	w	SP	AEA
<b>SFX P1</b>	0,4	-	-
<b>SFX P2</b>	0,3	x	-
<b>SFX P3</b>	0,3	x	x
<b>OPC P1</b>	0,28	-	-
<b>OPC P2</b>	0,28	-	x
<b>SFX M1</b>	0,57	-	-
<b>SFX M2</b>	0,44	x	-
<b>SFX M3</b>	0,42	x	x
<b>OPC M1</b>	0,39	-	-

Vzorky pro cyklické zmrazování a rozmrazování byly vytvořeny ve 100 mm široké plastové trubce ve vlhkostní skříni po dobu 28 dnů, automatické cyklování probíhalo podle ČSN 73 1326, Z1, metoda C, v klimakomoře (Mettert CTC256). Teplota se pohybovala od  $-18 \pm 2$  °C do  $5 \pm 2$  °C s dobou zdržení 3 hodiny. Odpad po cyklování byl zfiltrován, promyt destilovanou vodou, vysušen a zvážen po každých 25 FT cyklech. Cyklování probíhalo do 100 cyklů nebo do rozpadu vzorku.

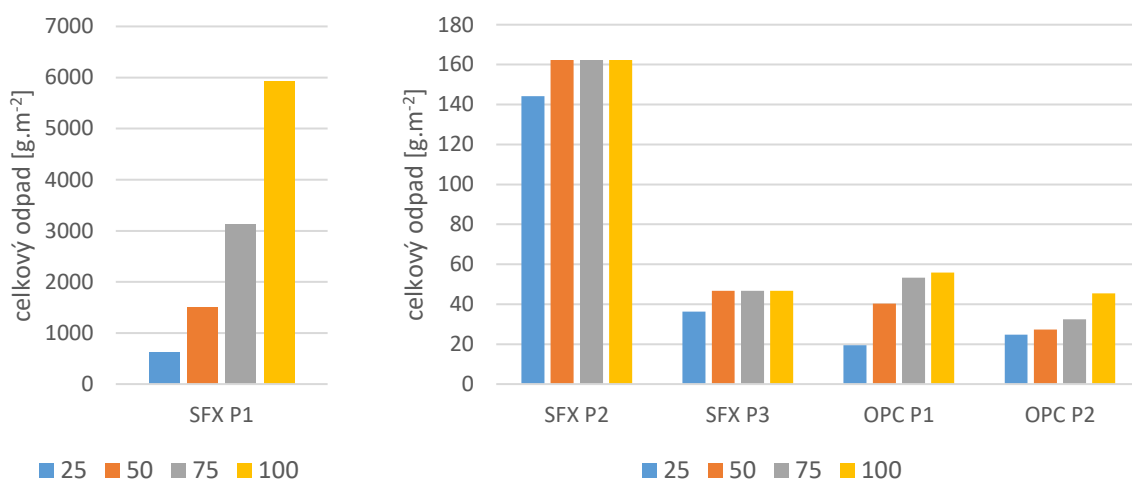
### 7.5.1. Výsledky a diskuze

Odolnost proti zmrazování a rozmrazování studovaných sulfátovápenatých past byla hodnocena z hlediska ztráty hmoty a výsledky jsou uvedeny v grafech na Obr. 70 a Obr. 71. Sulfátovápenaté pasty vykazovaly nízkou ztrátu hmoty po cyklování v přítomnosti vody. Nejvyšší hmotnostní úbytky byly zaznamenány pro SFX P1 (218 g.m<sup>-2</sup>, 100cy), naopak nejnižší hodnoty bylo dosaženo u SFX P3 (73 g.m<sup>-2</sup>) se superplastifikátorem a provzdušňující přísadou. Hmotnostní ztráty SFX P2 a P3 v přítomnosti vody jsou srovnatelné s OPC P1 (104 g.m<sup>-2</sup>, 100cy) a P2 (114 g.m<sup>-2</sup>, 100cy).



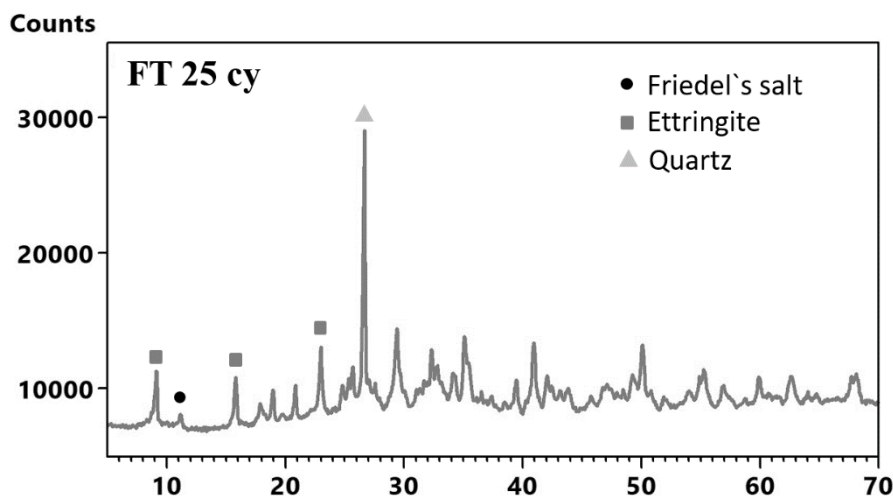
Obr. 70: Odolnost past sulfátovápenatého pojiva ve vodě po 25, 50, 75 a 100 FT cyklech

Obr. 71 demonstruje ztrátu hmotnosti sulfátovápenatého pojiva SFX P1 bez superplastifikátoru v přítomnosti 3% roztoku NaCl je patrné, že po každých 25 FT (zmrazení – rozmrazení) cyklech dochází k výraznému nárůstu ztráty hmoty, po 100 FT cyklech byl vzorek silně narušen (ztráta hmotnosti 5900 g.m<sup>-2</sup>). Nižší pevnost pasty SFX P1 po 28 dnech hydratace, doplněná expanzními reakcemi sekundárního ettringitu při FT, zřejmě výrazně přispěly k destrukci hydratovaného pojiva.



Obr. 71: Odolnost past sulfátovápenatého pojiva v přítomnosti 3% roztoku CHRL po 25, 50, 75 a 100 FT cyklech

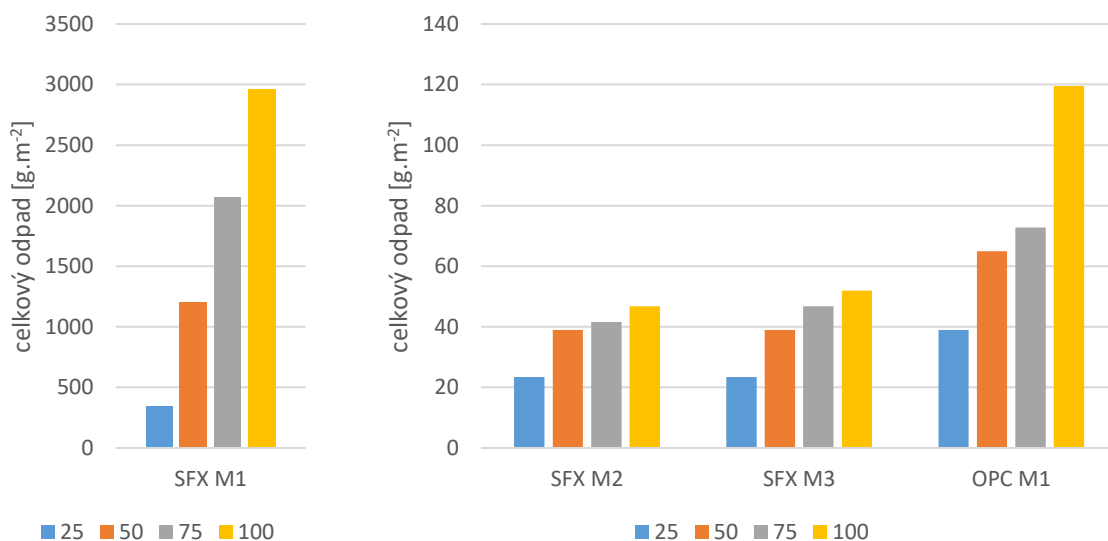
Lze předpokládat, že vyšší hmotnostní úbytek sulfátovápenatého pojiva v přítomnosti 3% NaCl je způsoben tvorbou sekundárního ettringitu ( $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaSO}_4, 32\text{H}_2\text{O}$ ), který je doprovázen objemovou expanzí až 270 obj. %. V přítomnosti chloridů se ettringit snáze tvoří přes Friedelovu ( $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaCl}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ ) a Kuzelovu sůl ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (Glasser et al., 1999). Tvorba Friedelovy soli byla potvrzena XRD analýzami, Obr. 72. Difúze chloridových iontů je rychlejší ve srovnání se síranovými, což umožňuje rychlejší transport chloridů do struktury pojiva s následnou reakcí s hlinitanovou fází.



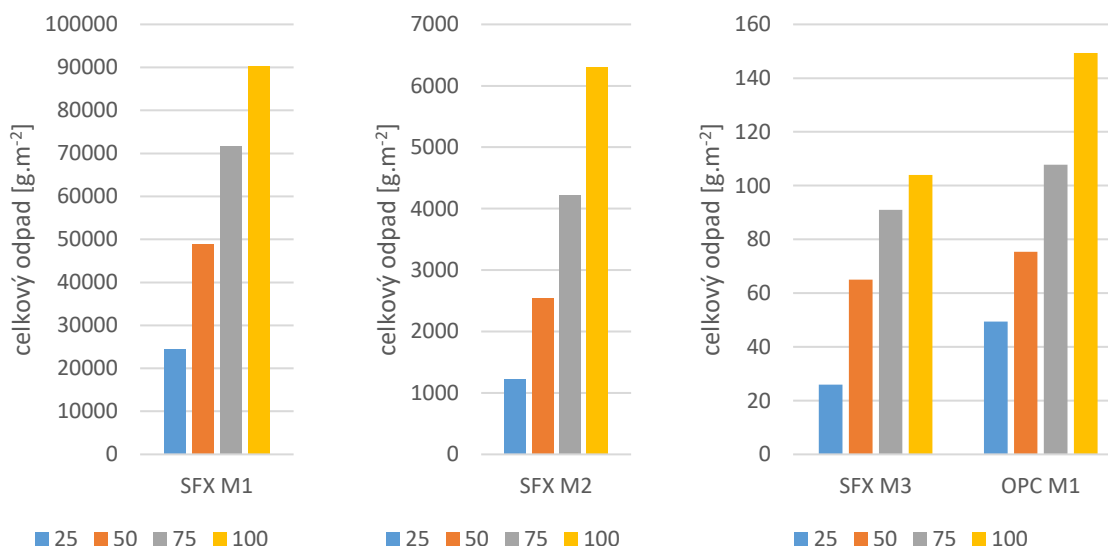
Obr. 72: XRD analýzy sulfátovápenatého pojiva po 25 FT cyklech

Spolu s pastami byla stanovena i trvanlivost cementových a sulfátovápenatých malt, Obr. 73 a Obr. 74, V souladu s výsledky získanými pro pasty, vykazovaly sulfátovápenaté malty vyšší odolnost vůči vodě ve srovnání s 3% roztokem NaCl, Nejnižší odolnost vůči vodě byla pozorována u SFX M1 ( $2960 \text{ g.m}^{-2}$ , 100cy); na druhou stranu vysoká odolnost vůči FT ve vodě byla pozorována u SFX M2 ( $47 \text{ g.m}^{-2}$ , 100cy) a SFX M3 ( $52 \text{ g.m}^{-2}$ , 100cy), tyto malty dokonce dosáhly lepší trvanlivosti ve srovnání s OPC M1 ( $120 \text{ g.m}^{-2}$ , 100cy). V přítomnosti 3% roztoku NaCl došlo k výraznému nárůstu odpadu u SFX M1 ( $90\,000$

$\text{g.m}^{-2}$ , 100cy) a SFX M2 ( $6300 \text{ g.m}^{-2} 100\text{cy}$ ), Hodnoty hmotnostních ztrát pro SFX M3 ( $104 \text{ g.m}^{-2} 100\text{cy}$ ) jsou srovnatelné s OPC M1 ( $149 \text{ g.m}^{-2} 100\text{cy}$ ).



Obr. 73: Trvanlivost cementových a sulfátovápenatých malt ve vodě po 25, 50, 75 a 100 FT cyklech



Obr. 74: Trvanlivost cementových a sulfátovápenatých malt v 3% roztoku NaCl po 25, 50, 75 a 100 FT cyklech

Trvanlivost sulfátovápenatého pojiva byla určena vážkově dle ČSN 73 1326 při cyklickém zmrazování a rozmrazování. Lze konstatovat, že vybraná sulfátovápenatá pojiva mají po 100 cyklech zmrazování a rozmrazování dobrou trvanlivost jak ve vodě, tak v 3% roztoku NaCl. Trvanlivost SFX P3, které bylo připraveno za použití superplastifikátoru a provzdušňovací přísady, byla srovnatelná s OPC. Stejně výsledky byly potvrzeny i v práci Pulcová a kol, (Pulcová et al., 2022).

## 7.6. Mrazuvzdornost a odolnost vůči CHRL – betony

### 7.6.1. Experimentální program

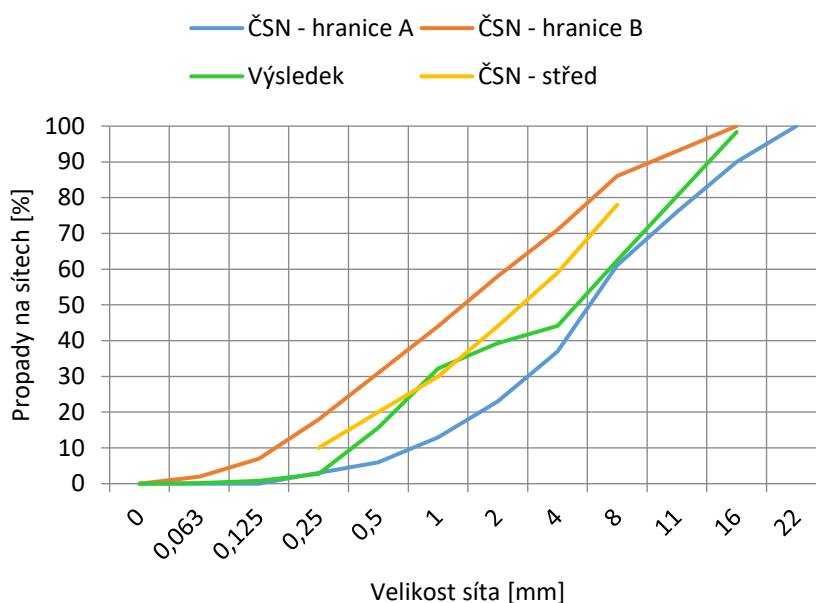
Pro ověření reálné odolnosti proti CHRL betonu se SFX pojivem byly připraveny optimalizované série betonu s požadavkem na konzistenci S4 podle EN 206+A2 a pevností na úrovni betonu třídy C 25/30, resp. C 30/37. Pro zkušební série bylo optimalizováno složení kameniva pro beton podle doporučení neplatné EN 206-1 Z3, množství SFX pojiva, plastifikační přísady na bázi polykarboxylátů a provzdušňovací přísada (AEA), pro ověření vlivu množství záměsové vody na celkové mechanické vlastnosti systému se SFX pojivem byly připraveny dvě série (B-SFX I a B-SFX II) s různým množstvím záměsové vody, Tab. 33 a Tab. 34.

Tab. 33: Složení betonových sérií B-SFX I v %

Série	Kamenivo			SFX	Voda	Plastifikátor	AEA
	0-4 mm	4-8 mm	8-16 mm				
B-SFX_I_a	30,47	13,06	29,02	18,61	8,56	0,28	0,00
B-SFX_I_b	30,44	13,04	28,99	18,60	8,55	0,28	0,09
B-SFX_I_c	30,41	13,03	28,96	18,58	8,55	0,28	0,19
B-SFX_I_d	30,38	13,02	28,94	18,56	8,54	0,28	0,28
B-SFX_I_e	30,36	13,01	28,91	18,55	8,53	0,28	0,37
B-SFX_I_f	30,33	13,00	28,88	18,53	8,52	0,28	0,46

Tab. 34: Složení betonových sérií B-SFX II v %

Série	Kamenivo			SFX	Voda	Plastifikátor	AEA
	0-4 mm	4-8 mm	8-16 mm				
B-SFX_II_a	30,97	13,28	29,50	18,23	7,66	0,36	0,00
B-SFX_II_b	30,95	13,26	29,47	18,21	7,65	0,36	0,09
B-SFX_II_c	30,92	13,25	29,45	18,20	7,64	0,36	0,18
B-SFX_II_d	30,89	13,24	29,42	18,18	7,64	0,36	0,27
B-SFX_II_e	30,86	13,23	29,39	18,16	7,63	0,36	0,36
B-SFX_II_f	30,83	13,22	29,37	18,15	7,62	0,36	0,45



Obr. 75: Složená zrnitostní křivka kameniva sérií B-SFX I a B-SFX II podle EN 206-1 Z3

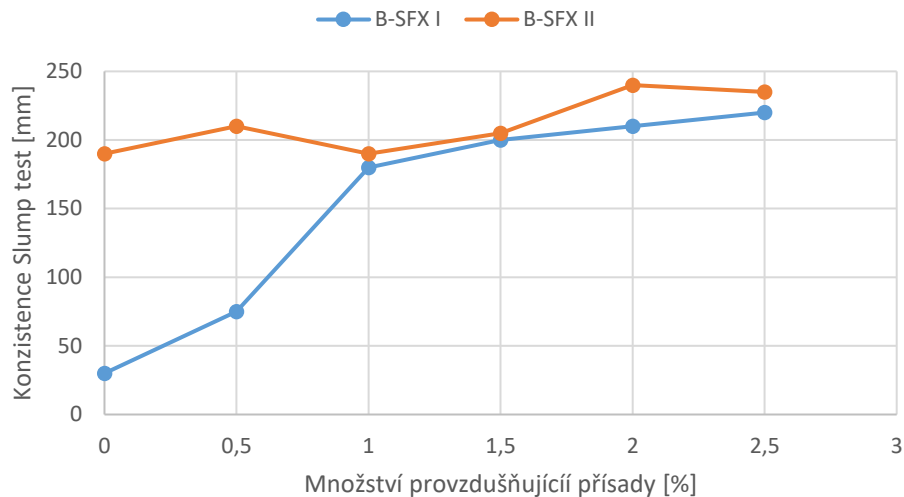
Výroba probíhala v míchačce s nuceným oběhem. Dávkovány byly suché složky kameniva spolu s pojivem SFX. Následně byla suchá směs krátce homogenizována mícháním. Záměsová voda byla dávkována ve dvou krocích. V prvním kroku cca. 90 % množství uvedeného v Tab. 33 a Tab. 34, ve druhém kroku spolu s plastifikační přísadou a AEA.

Ihned po ukončení míchání byla provedena zkouška konzistence metodou sednutí kužele podle EN 12350-2. Následně bylo provedeno měření obsahu vzduchu v čerstvé směsi podle EN 12350-7. Beton byl uložen do forem 150x150x150 mm a byl zpracován vibrací. Formy byly zakryty igelitovou fólií. Po 24 hodinách byla zkušební tělesa odformována a byla uložena v klimatizované vlhkostní komoře při relativní velikosti 95% a teplotě  $20 \pm 2$  °C. Některá zkušební tělesa byla po 28 dnech podrobena zkoušce pevnosti v tlaku podle EN 12390-3, další byla po 60 dnech podrobena zkoušce odolnosti proti CHRL metodou A podle ČSN 73 1326 v automatické cyklovací komoře KD 20.

### 7.6.2. Výsledky a diskuze

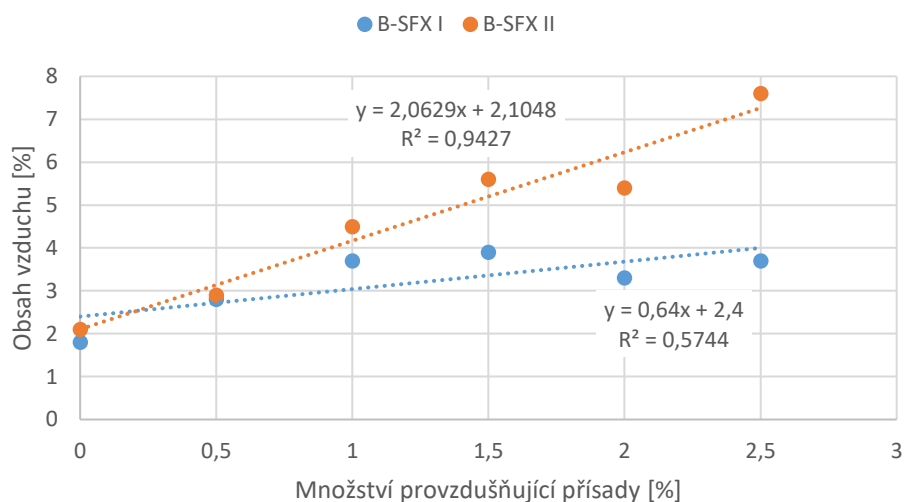
Výsledky odolnosti betonů proti působení CHRL byly experimentálně ověřeny na sériích B-SFX I, která měla vodní součinitel (definovaný jako poměr veškeré vody v betonu ku SFX pojivu) 0,46 při použití 1,5 % plastifikační přísady na bázi polykarboxylátů vztaženo na množství SFX pojiva a sérii B-SFX II, která měla vodní součinitel 0,42 při použití 2 % plastifikační přísady na bázi polykarboxylátů. Množství provzdušňující přísady významným způsobem ovlivňuje konzistenci betonu při vyšším množství záměsové vody a to až do 1 % na množství pojiva. Následně je změna konzistence v podstatě nezávislá na množství provzdušňující přísady. Pro sérii B-SFX II není při nižším vodním součiniteli, ale vyšším obsahu plastifikační přísady, závislost konzistence na množství plastifikační přísady prokazatelná, Obr. 76. Hodnoty sednutí kužele podle EN 12350-2 se pohybovaly pro B-SFX I v rozmezí 30 až 180 mm v rozsahu provzdušňující přísady od 0 do 1 % a dále sednutí 200 až 220 mm pro množství provzdušňující přísady v rozmezí 1,5 až 2,5 % na množství pojiva. Pro B-SFX II se hodnoty sednutí pohybovaly od 190 do 240 mm v rozsahu dávkování provzdušňující přísady 0 až 2,5 %, Obr. 76.





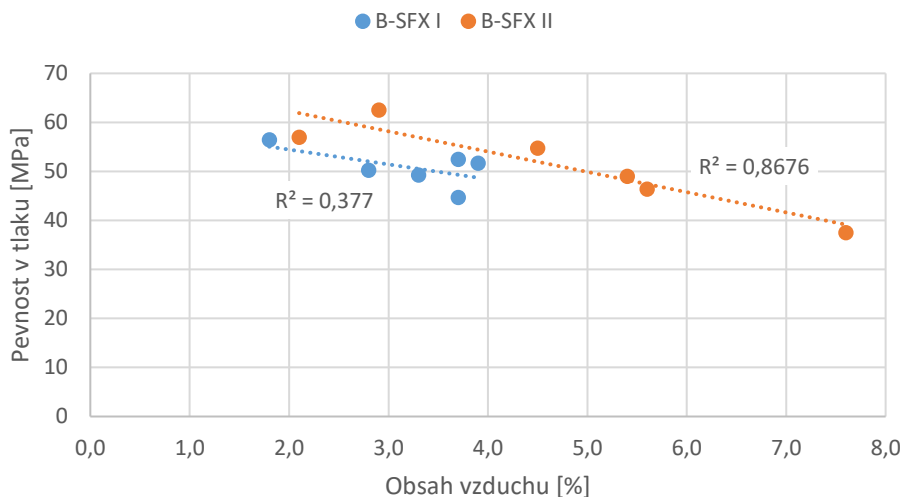
Obr. 76: Závislost konzistence betonu na množství provzdušňovací přísady

Z hlediska množství vzduchu v čerstvém betonu je dobře prokazatelná závislost na množství provzdušňující přísady u série B-SFX II v rozsahu 2,1 až 7,6 % vzduchu pro množství provzdušňující přísady v rozsahu 0 až 2,5 % na hmotnost pojiva. Pro sérii B-SFX I opět není závislost množství vzduchu na množství provzdušňovací přísady zřejmá. Množství vzduchu v čerstvém betonu B-SFX I se pohybovalo od 1,8 do 3,9 %, Obr. 77.



Obr. 77: Závislost obsahu vzduchu v betonu na množství provzdušňovací přísady

Pevnosti v tlaku obou sérií splnily základní požadavek na třídu betonu C 25/30, resp. C 30/37. Pro sérii B-SFX I se pevnosti v tlaku pohybovaly v rozmezí 44 až 56 MPa bez jasné závislosti na množství vzduchu. Pro sérii B-SFX II se pevnosti v tlaku pohybovaly v rozmezí 37 až 62 MPa s prokazatelnou závislosti na množství vzduchu v rozsahu 2 až 7,6 % vzduchu, Obr. 78.



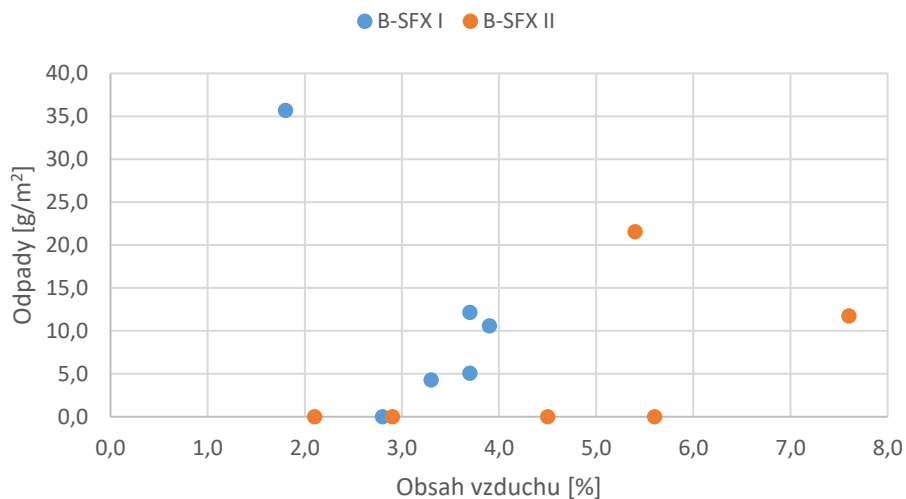
Obr. 78: Pevnosti v tlaku v závislosti na množství vzduchu v čerstvém betonu

Zkušební tělesa byla podrobena zkoušce odolnosti proti CHRL měřené metodou A podle ČSN 73 1326. odpady byly zaznamenávány po 25, 50, 75, 100 a 125 cyklech, Tab. 35. Lze konstatovat, že horší odolnost mají betony s vyšším vodním součinitelem B-SFX I, což pravděpodobně souvisí s jejich větší otevřenou pórovitostí. Množství odpadu bylo nejvyšší u nejméně provzdušněného betonu. Následně množství odpadů klesá s rostoucím množstvím vzduchu, avšak pouze nepatrně. U série B-SFX II nebyly měřeny žádné odpady z povrchu v rozsahu provzdušnění 2,1 až 5,6 % vzduchu v čerstvém betonu. V rozsahu provzdušnění 5,4 až 7,6 % vzduchu v čerstvém betonu se odpad pohyboval mezi 11,8 až 21,6 g/m<sup>2</sup> po 125 cyklech, Tab. 35.

Tab. 35: Odpady pro B-SFX betony po daném počtu cyklů v g/m<sup>2</sup>

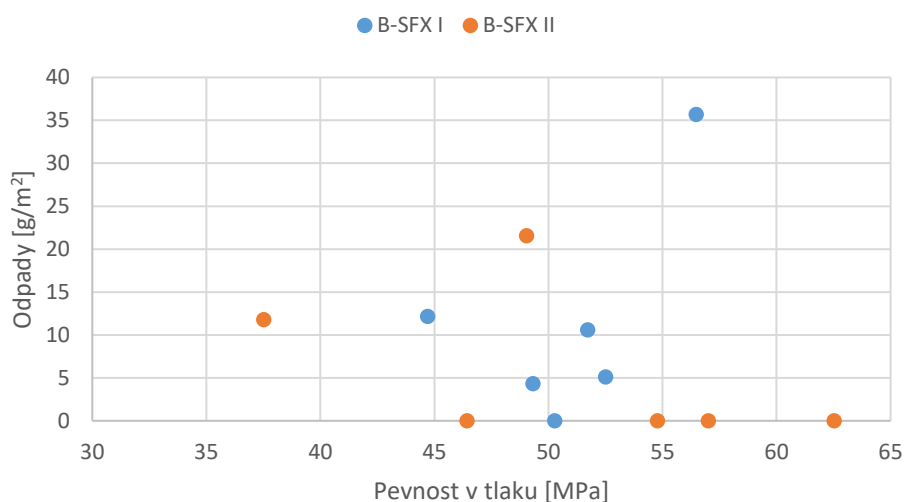
Série	25 cyklů	50 cyklů	75 cyklů	100 cyklů	125 cyklů
B-SFX_I_a	0	9,8	29,4	29,4	35,7
B-SFX_I_b	0	0,0	0,0	0,0	0,0
B-SFX_I_c	0	1,6	5,1	5,1	5,1
B-SFX_I_d	0	1,6	4,7	4,7	10,6
B-SFX_I_e	0	1,2	4,3	4,3	4,3
B-SFX_I_f	0	0,4	1,6	1,6	12,2
B-SFX_II_a	0	0,0	0,0	0,0	0,0
B-SFX_II_b	0	0,0	0,0	0,0	0,0
B-SFX_II_c	0	0,0	0,0	0,0	0,0
B-SFX_II_d	0	0,0	0,0	0,0	0,0
B-SFX_II_e	0	6,3	18,4	18,4	21,6
B-SFX_II_f	0	0,0	0,0	0,0	11,8

Vztah mezi obsahem vzduchu v čerstvém betonu a odpady po zkoušce odolnosti proti CHRL lze pozorovat u série s nižším obsahem záměsové vody a provzdušněním, kdy se ukazuje jako optimální provzdušnění v rozsahu 2 až 5,4 % vzduchu v čerstvém betonu. U sérií s vyšším vodním součinitelem a nižší dávkou plastifikační přísady není zřejmá žádná závislost, Obr. 79.



Závislost množství odpadu z povrchu zkušebních těles po zkoušce odolnosti proti CHRL v závislosti na pevnosti v tlaku není zřejmá ani u jedné série, Obr. 80.

Obr. 79: Odpady po 125 cyklech působení 3% roztoku NaCl v závislosti na množství vzduchu



Obr. 80: Odpady po 125 cyklech působení 3% roztoku NaCl v závislosti na pevnosti v tlaku

Výsledky ukazují na potřebu využití plastifikačních přísad pro dosažení optimálního množství vzduchu v B-SFX betonech a naopak bylo prokázáno, že úprava konzistence pomocí záměsové vody negativně ovlivňuje možnost tvorby uzavřených vzduchových pórů pomocí provzdušňovacích přísad v B-SFX betonech. Optimální množství vzduchu v čerstvém betonu bylo stanoveno na 2,2 až 5 % při konzistenci měřenou sednutím Abramsova kužele v rozmezí 190 -210 mm při maximálním vodním součiniteli 0,42 a množství plastifikační přísady na bázi polykarboxylátů v množství min. 2 % na množství SFX pojiva.

## 8. Aplikace sulfátovápennatého pojiva na bázi popelovin po fluidním spalování uhlí

Výše popsané experimentálně připravené hydraulické pojivo na bázi upravených popelovin po fluidním spalování uhlí s vápencem je chráněno třemi patenty a prodáváno pod obchodním názvem SORFIX. Postup výroby a způsob užití tohoto pojiva je chráněn na území ČR patenty:

- patent č. 306484, č. přihlášky PV 2015-882, datum podání 10.12.2015, s názvem „Způsob přípravy bezslínkového hydraulického pojiva“ platný v České republice;
- patent č. 308584, č. přihlášky 2018-19, datum podání 17.1.2018, s názvem „Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi popela, hydraulické pojivo a jejich použití“ platný v České republice;
- patent č. 308486, č. přihlášky PV 2019-361, datum podání 10.6.2019, s názvem „Hydraulické pojivo, stavební hmota, způsob jejich výroby a použití hydraulického pojiva“ platný v České republice.

### 8.1. Vlastní aplikace pojiva Sorfix

Obsáhlá laboratorní práce, jež vedla k navržení a následné realizaci poloprovozní linky pro dnes komerčně prodávané hydraulické pojivo SORFIX, vyústila v řadu aplikací.

#### 8.1.1. Výrobní linka pojiva SORFIX

Prvním úkolem bylo navržení a výstavba poloprovozní linky pro produkci ternárního pojiva SORFIX v objemech umožňujících provedení poloprovozních zkoušek v betonárnách. Prvotní požadovaná kapacita produkce byla požadována v množství jednotek tun pojiva SORFIX za hodinu, přičemž roční produkce se měla pohybovat do 1000 tun materiálu za rok. Tento požadavek byl postupně upraven až na 5500 tun/rok.

Cílem linky je úprava jemnosti vstupních složek v závislosti na jejich tvrdosti, rozměrech pro výrobu pojiva SORFIX o optimálních vlastnostech popsaných v kapitolách 4 až 6. Zadáním bylo sestavit výrobní linku na bázi kulových mlýnů, která umožní:

- regulovat dobu mletí,
- upravovat rychlost otáčení bubnu,
- přesné dávkování více složek do mlecího bubnu souběžně a to vše včetně korekce na základě aktuálních dat,
- automatický vstup ze sil do mlecího bubnu
- automatický výstup do exportního sila
- automatické plnění automobilové cisterny.

Na základě požadavků bylo vypracováno schéma cyklické mlecí linky, zahrnující postupně až 4 omílací bubny zapojené paralelně, které umožňují plynulý mlecí cyklus od průtočného mletí (průchod materiálu bubnem mlýnu) až po nekonečnou dobu mletí (uzavřený cyklus).

Na základě znalostí mlecích křivek a mlecí práce v kapitole 5 této práce byla navržena optimální rychlost otáčení bubnu, množství mletého materiálu v jednom cyklu a skladba a celkové množství mlecí náplně.



Obr. 81: Nový omílací buben poloprovozní výrobní linky pojiva SORFIX

Výrobní linka pro pojivo SORFIX má schválený systém řízení výroby v rámci stavebně technického osvědčení č. 060-051670. Výrobní linka je provozována společností ČEZ Energetické produkty s.r.o.

#### 8.1.2. Bezcementové silniční panely

Prvotním požadavkem bylo využití pojiva SORFIX pro vlastní spotřebu společnosti ČEZ Energetické produkty s.r.o. při stavbě pomocných konstrukcí sloužících pro obsluhu elektráren, tepláren a složišť VEP. Základním prvkem pro tyto stavby jsou silniční panely. Požadavky na složení a na mechanické vlastnosti cementobetonových krytů jsou dány ČSN 73 6123–1. Tato norma definuje cementobetonové kryty ve třech třídách CB I až CB III. Pro tyto jednotlivé třídy specifikuje norma minimální pevnostní třídu a požadavky na odolnost proti CHRL. Pro CB I a CB II je minimální pevnostní třída C 30/37 a pro CB III C 25/30. Pro CB III není pevně stanovena odolnost proti CHRL, je zde uvedeno, že záleží na požadavcích dokumentace. Pro CB II je požadavek 1000 g odpadu z povrchu zkušebních těles po 75 cyklech metodou A a pro CB I 1000 gramů odpadu po 100 cyklech stejnou metodou. Dále je zde uveden maximální součinitel prostorového rozložení vzduchových pórů, který je pro CB I a CB II 0,24 a pro CB III není předepsán. Stupeň vlivu prostředí pro CB I a CB II je XF4, XF3 a pro CB III je udán dokumentací. Též jsou zde definovány předepsané hodnoty obsahu vzduchu v čerstvém betonu v závislosti na velikosti maximálního zrna.

Pro použití tak byl navržen a připraven silniční panel, který byl uveden na trh podle nařízení vlády č. 163/2002 Sb. pod stavebně technickým osvědčením č. 040-060277 Silniční panely B-FCP 200/10012, B-FCP 300/100/22, B-FCP 300/100/15, B-FCP 300/120/22, B-FCP 300/200/22, B-FCP 300/120/15, B-FCP 300/150/22. Vstupními surovinami pro výrobu panelů jsou plnivo, pojivo, voda a příměsi. Jako plnivo je použito kamenivo frakce (0/4, 4/8 a 8/16 mm), pojivo je sypká hmota SORFIX. Silniční dílce jsou navrženy pro vytvoření dočasných účelových staveništních komunikací, nebo dočasných dopravních, parkovacích, skladovacích a jiných zpevněných ploch s podélným sklonem pozemní komunikace do 10 % a s předpokladem pětileté životnosti a dopravním o zatížením třídy IV. Silniční panely jsou navrženy pro jednorázové použití z betonu třídy C 25/30.

V roce 2019 byly z pojiva SORFIX připraveny betonové panely, které byly následně položeny jako jezdová plocha pro těžkou techniku v areálu Elektrárny Prunéřov, viz Obr. 82.



Obr. 82: Silniční panely z pojiva SORFIX, Prunéřov 2019

Kontrolní hodnoty měření vlastností panelu na odvrtných zkušebních tělesech o průměru 150 mm, odebraných po 3 letech od uložení na složištní komunikaci, prokázaly hodnoty pevnosti v tlaku min 41 MPa, což odpovídá pevnostní třídě C 25/30, i třídě C 30/37, objemová hmotnost betonu 2258 kg/m<sup>3</sup>, odolnost proti CHRL 25 cyklů 0,00 g/m<sup>2</sup>, 50 cyklů 15,02 g/m<sup>2</sup>, 75 cyklů 73,25 g/m<sup>2</sup>, 100 cyklů 128,53 g/m<sup>2</sup>.

**Tento výrobek je chráněn užitným vzorem č. 32280, č. přihlášky PUV 2018-35277, datum podání 21. 8. 2018, s názvem „Hydraulické pojivo na bázi popela a betonový silniční panel jej obsahující“ platný v České republice; původci: Šulc, R., Škvára, F., Snop, R., který je platný v České republice.**

### 8.1.3. *Pojivo pro zlepšování vlastností zeminy*

Další aplikací pojiva SORFIX byla provedena v roce 2019 jako pojivo pro zlepšování vlastností zeminy. Technologie použití pojiva na bázi fluidních popílků pro zlepšování vlastností zeminy byla ověřena v areálu společnosti KORUND BENÁTKY, s.r.o., U Cukrovaru 139, 294 71 Benátky nad Jizerou v rámci projektu TH02020163 TAČR EPSILON s názvem Vývoj a průmyslová optimalizace výrobních postupů stavebních hmot s využitím vysokého obsahu popílku.

Technické vlastnosti pojiva SORFIX G byly charakterizovány zkouškami CBR a IBI na válcových vzorcích o průměru 150 mm a výšce 120 mm na vzorku zeminy z místa realizace S4 SM písek hlinitý. Dosažené výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce, Tab. 36:

Tab. 36: Parametry upravené zeminy

Parametr	Směs REF	Směs A3
CBR (2,5 mm)	37,7	85,8
CBR (5,0 mm)	53,6	89,3
IBI (2,5 mm)	26,5	44,1
IBI (5,0 mm)	53,9	67,7

Zkouškami na realizovaném úseku bylo ověřeno zlepšení deformačních charakteristik zeminy statickou zatěžovací zkouškou deskou podle ČSN 72 1006, příloha A, kdy měřeny hodnoty na upravené zemině bez pojiva SORFIX a na zemině upravené s pojivem SORFIX, Tab. 37.

Tab. 37: Polní zkoušky  $E_{def,2}$

$E_{def,2}$ [MPa]	1 den	2 dny	7 dní
Upravená pláň	70	69,4	61,8
Upravená pláň + SORFIX	109,7	106,5	109,7

Bezcementové pojivo na bázi fluidních popílků SORFIX G bylo připravené zemní těleso aplikováno pomocí dávkovacího zařízení v množství odpovídající předběžným zkouškám zpravidla v rozsahu 1-4% hmotnostně na množství zeminy. Tato dávka je obvykle rozložena do dvou fází. Po aplikaci první vrstvy byl SORFIX G zapracován pomocí zemní frézy v jednom pojezdu (případně ve více pojezdech, odpovídajících šířce upravovaného pruhu zeminy). Následně je zemina hutněna statickým válcem a po dosažení minimální tuhosti je dávkovacím zařízením rozprostřena v ploše druhá vrstva pojiva SORFIX, která je následně zapracována do zeminy opět pomocí zemní frézy. Následně je povrchu hutněn pomocí statického válce a urovnáván pomocí grejdrů až na požadovanou výškovou úroveň dle projektu.



Obr. 83: Aplikace pojiva SORFIX G pomocí zemní frézy



Obr. 84: Upravená zemní pláň po aplikaci pojiva SORFIX G

#### 8.1.4. *Pojivo pro konstrukci stmelých vrstev metodou recyklace prováděné za studena*

##### **Rekonstrukce křižovatky Žebnice – ČS PH Plasy**

Recyklace prováděná za studena. Vstupní materiál byl zrnitý nestmelený materiál frakce 0/63 mm a upravený asfaltový recyklát frakce 0/22 mm. Směs s označením RS 0/63 HCA obsahovala plnivo složené z nestmeleného materiálu z recyklaci silničního spodku frakce 0/63 mm (RS) a recyklované asfaltové vrstvy upravené drčením a tříděním frakce 0/22 mm (RS-mat) v poměru RS:RS-mat 60:40. Dále bylo přidáno 1 % hm. cementu CEM I 42,5 R, 4 % hm. pojiva SORFIX, 2 % hm. asfaltové emulze a 3,7 % hm. vody. Zkušební tělesa byla rozdělena na dvě sady, přičemž první sada bylo ponechána 7 dní na suchu, druhá bylo též 7 dní ponechána na vzduchu a poté přemístěna do vodní lázně na dobu 7 dní.

Výsledné pevnosti v příčném tahu měřené po 7 dnech na suchu vykazaly hodnotu 0,55 MPa. Pevnosti v příčném tahu měřené po 7 dnech na suchu a následně 7 dnech ve vodě vykazaly hodnotu 0,50 MPa. Odolnost proti vodě pak byla stanovena jako poměr pevnosti v příčném tlaku nasycených vzorků ku pevnosti v příčném tlaku na suchu na hodnotu 90,9 %. Minimální požadavky tak byla splněny jak na pevnost v příčném tlaku (min. 0,25 MPa), tak na odolnost proti vodě (min. 90,9 %).

#### 8.1.5. *Směs pojiva SORFIX s cementem pro stříkaný beton*

Šmilauer a kolektiv publikovali v roce 2019 v rámci konference EUROCOALASH ve Skotsku práci zabývající se využitím ternárního hydraulického pojiva s obsahem pojiva SORFIX jako příměsi do stříkaných betonů. Během experimentu byly připraveny směsi portlandského cementu s 0–80 % náhradou pojiva SORFIX. Všechny směsi vykazovaly dobré počáteční pevnosti. Poté byl proveden experiment stříkání betonu na bretexový rám zobrazený v Obr. 85 a Obr. 86.



Obr. 85: Příprava aplikace stříkaného betonu z pojiva SORFIX, 2019, (Šmilauer et al., 2021)

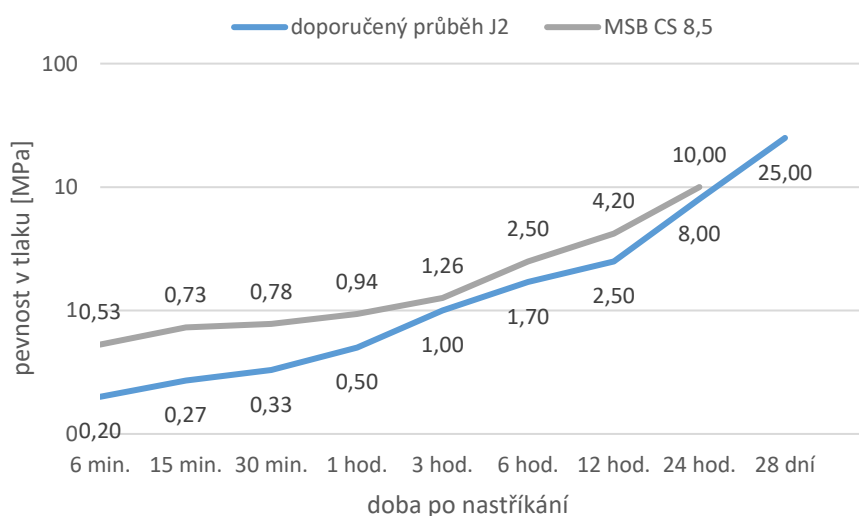
Směs vykazovala dobrou zpracovatelnost, adhezi a nízký spad (Šmilauer et al., 2021). Obdobně byla připravena i směs stříkaných betonů s obsahem SORFIXu, cementu a drčené gumy (Sovják et al., 2019).





Obr. 86: Aplikace stříkaného betonu z pojiva SORFIX, 2019, (Šmilauer et al., 2021)

Následně byla Šulcem a Míkou navržena směs pro stříkané tunelové ostění projektu průzkumné štoly a tunelového ostění linky metra D v Praze na Pankráci. K použití byla vybrána směs MSB CS 8,5 s 45 % náhradou cementu, která vykazovala po 28 dnech pevnost v tlaku přes 50 MPa. Pro navrženou směs bylo nutné zjistit parametry nárůstu pevnosti. Pro tento účel byla použita křivka J2 podle Směrnice pro stříkaný beton při použití metody NRTM. (Austrian Concrete Society, Guideline on Shotcrete. Vienna, 1990,35 pp), viz Obr. 87. Tato směs byla následně využita pro realizaci tunelového ostění viz Obr. 88.



Obr. 87: Průběh nárůstu pevnosti v tlaku MSB CS 8,5 při průkazných zkouškách a srovnání s doporučeným průběhem J2

O rok později získalo ternární hydraulické pojivo s obsahem FP zvané SORFIX stavební technické osvědčení jako aktivní příměs do stříkaného betonu. Toto technické osvědčení č. 060-051670 bylo vydáno v Brně v roce 2020 certifikační organizací Technický a zkušební ústav stavební Praha, s.p.



*Obr. 88: Fotografie ze stavby průzkumné štoly metra D s využitím pojiva SORFIX, 2020*

## 9. Závěr

Táto práce předkládá některá zjištění o chování hydratovaných fluidních popelovin. Předložené návrhy zpracování a využití fluidních popílků vycházejí z již známých faktů zjištěných literární rešerší, které byly zakomponovány při návrhu zpracování fluidních popílků, jejich aktivaci a koncepci skladby ternárních pojiv. Z předložené práce též vyplývá, že potenciál využití fluidních popílků je ohromný. Vhodnými aplikacemi by tak bylo možné dosáhnout i absolutního využití fluidních popílků produkovaných v ČR jako alternativy ke stávajícím stavebním pojivům, což by výrazně posílilo jednak konkurenceschopnost průmyslu ČR rozšířením materiálové základny a též výrazně snížilo jeho energetickou náročnost. Při náhradě stavebních hydraulických pojiv by došlo k významnému snížení produkce CO<sub>2</sub>. Zjištěné výsledky byly řádně diskutovány a byla též prokázána společenská relevance této práce. Z předložené práce pak vyplývají tyto závěry:

- Fluidní popílků vykazují velmi dobré hydraulické vlastnosti. Reaktivitu těchto popílků výrazně ovlivňuje jejich složení, zejména množství CaO, CaSO<sub>4</sub> a hlinitokřemičité složky. Oproti tomu úletové popílků z vysokoteplotního spalování jsou při styku s vodou prakticky inertní a k jejich aktivaci je nutné použít aktivátor ve formě Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, případně slínek. Při aktivaci fluidních popílků vzniká v průběhu času a za přítomnosti vody velké množství ettringitu, které následně způsobuje objemové změny.
- Vhodným nastavením vzájemného množství fluidních popílků, vysokoteplotních popílků a aktivátorů ve formě CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> nebo CaSO<sub>4</sub> a za přítomnosti polykarboxylátů lze připravit pojivo, ve kterém bude výrazně eliminováno množství vznikajících korozních produktů, zejména ettringitu a portlanditu. Takto vzniklé pojivo je objemově stabilní a dosahuje značných pevností v delším časovém horizontu.
- Vhodnou mechanickou úpravou fluidních popílků lze eliminovat tvorbu sekundárního ettringitu v hydratovaných směsích. Lze tak též výrazně zvýšit reaktivitu ternárního pojiva, snížit potřebné množství reologické vody a tím i snížit celkovou porozitu hydratovaného produktu. Výsledné pojivo je objemově stále, dosahuje výsledných pevností a podléhá degradaci spojené s působením chemických vlivů prostředí ve srovnatelné úrovni s cementovými pojivy. Takto připravené pojivo je též stabilní při působení vyšších teplot. Zjištěná hodnota expanze je v čase stabilní.
- Bylo též prokázáno, že přidávkou polykarboxylátů se mění habitus krystalů ettringitu v systému a je sníženo množství jeho tvorby. Z dlouhodobého hlediska nedochází k další tvorbě sekundárního ettringitu.
- Připravené sulfátovépenaté pojivo lze použít jako náhradu cementu až do množství 50 % bez významných negativních vlivů na směs pojiv. Příměs sulfátovépenatého pojiva zkracuje dobu tuhnutí, zvyšuje pevnosti a je objemově stabilní.
- Sulfátovépenaté pojivo bylo použito v řadě reálných aplikací, kde dokázalo plně nebo částečně nahradit cement v reálných betonech.

Tento výzkum prokázal, že energeticky náročné materiály ve stavebnictví, zejména cement, lze efektivně a ve velké míře nahradit alternativními pojivy založenými na systému CaO - CaSO<sub>4</sub> - hlinitokřemičitá báze a položil základ nového směru výzkumu v oblasti alternativních hydraulických pojiv (Škvára et al., 2023). Ukazuje se totiž, že je možné synteticky připravit hydraulické pojivo na bázi CaO - CaSO<sub>4</sub> - hlinitokřemičitany z čistých i odpadních látek za použití mnohem menšího množství energie a produkce CO<sub>2</sub> ve srovnání s klasickým cementem. Je však třeba zdůraznit, že tyto systémy nejsou univerzální náhradou cementu a pro jejich využití je zásadní zejména dlouhodobá trvanlivost a ovlivnění vlastností dalších stavebních materiálů, se kterými se dostávají do styku v reálných stavebních hmotách.

## Reference

- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 327–363. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.003>
- Al-Dulaijan, S. U., Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., Sharif, A. M., Shameem, M., & Ibrahim, M. (2003). Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5 SPEC), 429–437. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00083-5)
- Alonso, C., & Fernandez, L. (2004). Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *Journal of Materials Science*, 39(9), 3015–3024. <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000025827.65956.18>
- Al-Shawabkeh, A., Maisuda, H., & Hasatani, M. (1995). Comparative reactivity of treated FBC- and PCC-Fly ash for SO<sub>2</sub> removal. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(5), 678–685. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450730511>
- Anon. (1914). An investigation of the pozzolanic nature of coal ashes. *Engineering News*, 71(24), 1334–1335.
- Anthony, E. J., Bulewicz, E. M., Dudek, K., & Kozak, A. (2002). The long term behaviour of CFBC ash-water systems. *Waste Management*, 22, 99–111.
- Anthony, E. J., & Granatstein, D. L. (2001a). Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27(2), 215–236. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00021-6)
- Anthony, E. J., & Granatstein, D. L. (2001b). Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27(2), 215–236. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00021-6)
- Anthony, E. J., Jia, L., Burwell, S. M., Najman, J., & Bulewicz, E. M. (2006). Understanding the behavior of calcium compounds in petroleum coke Fluidized Bed Combustion (FBC) ash. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 128(4), 290–299. <https://doi.org/10.1115/1.2358144>
- Anthony, E. J., Jia, L., Caris, M., Preto, F., & Burwell, S. (1999). An examination of the exothermic nature of fluidized bed combustion (FBC) residues. *Waste Management*, 19(4), 293–305. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00136-1](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00136-1)
- Aye, T., & Oguchi, C. T. (2011). Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks. *Construction and Building Materials*, 25(6), 2988–2996. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.106>
- Baquerizo, L. G., Matschei, T., Scrivener, K. L., Saeidpour, M., Thorell, A., & Wadsö, L. (2014). Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates. *Cement and Concrete Research*, 65, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.009>
- Bassuoni, M. T., & Nehdi, M. L. (2009). Durability of self-consolidating concrete to different exposure regimes of sodium sulfate attack. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 42(8), 1039–1057. <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9442-2>

- Bažant, Z. P., & Steffens, A. (2000). Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*, 30, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.008>
- Bickmore, B. R., Nagy, K. L., Gray, A. K., & Brinkerhoff, A. R. (2006). The effect of  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  on the dissolution rate of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), 290–305. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.017>
- Bilodeau, A., & Malhotra, V. (2000). High-Volume Fly Ash System: The Concrete Solution for Sustainable Development. *Materials Journal*, 97, 41–48. <https://doi.org/10.14359/804>
- Bilodeau, A., Sivasundaram, V., Painter, K. E., & Malhotra, V. M. (1994). Durability of Concrete Incorporating High Volumes of Fly Ash From Sources in the U.S.A. *Materials Journal*, 91, 3–12. <https://doi.org/10.14359/4411>
- Brandon, C., Hohlfelder, R. L., Jackson, M. D., & Oleson, J. P. (2014). *Building for eternity: The History and Technology of Roman Concrete Engineering in the Sea*. Oxbow Books.
- Caldas-Vieira, F., & Feuerborn, H.-J. (2013). Impact of political decisions on production and quality of ccps in Europe. *World of Coal Ash (WOCA) Conference - April 22-25, 2013 in Lexington, KY*.
- Canham, I., Page, C. L., & Nixon, P. J. (1987). Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction. *CEMENT and CONCRETE RESEARCH*, 17, 839–844.
- Chan, S. Y. N., Luo, X., & Sun, W. (2000). Effect of high temperature and cooling regimes on the compressive strength and pore properties of high performance concrete. *Construction and Building Materials*, 14, 261–266. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00031-3)
- Chan, Y. N., Luo, X., & Sun, W. (2000). Compressive strength and pore structure of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 30, 247–251. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00240-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00240-9)
- Chappex, T., & Scrivener, K. L. (2013). The effect of aluminum in solution on the dissolution of amorphous silica and its relation to cementitious systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(2), 592–597. <https://doi.org/10.1111/jace.12098>
- Chatterji, S. (1979). The role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 9, 185–188. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90024-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90024-3)
- Chen, C. T., Nguyen, H. A., Chang, T. P., Yang, T. R., & Nguyen, T. D. (2015). Performance and microstructural examination on composition of hardened paste with no-cement SFC binder. *Construction and Building Materials*, 76, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.032>
- Chen, X., Gao, J., Yan, Y., & Liu, Y. (2017). Investigation of expansion properties of cement paste with circulating fluidized bed fly ash. *Construction and Building Materials*, 157, 1154–1162. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.159>
- Chi, M. (2016). Synthesis and characterization of mortars with circulating fluidized bed combustion fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Construction and Building Materials*, 123, 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.071>

- Chi, M., & Huang, R. (2014). Effect of circulating fluidized bed combustion ash on the properties of roller compacted concrete. *Cement and Concrete Composites*, 45, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.10.001>
- Collier, N. C., Sharp, J. H., Milestone, N. B., Hill, J., & Godfrey, I. H. (2008). The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 737–744. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.012>
- Crammond, N. J., & Halliwell, M. A. (1995). The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions - A microstructural overview. *American Concrete Institute, ACI Special Publication*, 154, 357–380.
- Davidovits, J. (2020). *Geopolymer chemistry and applications*. Institut Géopolymère.
- Davis, R. E., Carlson, R. W., Kelly, J. W., & Davis, H. E. (1937). Properties of cements and concretes containing fly ash. *American Concrete Institute, ACI Special Publication*, 33(5), 577–612. <https://doi.org/10.14359/8435>
- Dinter, O. (1960). *Přehled úpravnictví uhlí a rud: Díl 1*. Ediční středisko vysoké školy báňské.
- Eze, C. P., Nyale, S. M., Akinyeye, R. O., Gitari, W. M., Akinyemi, S. A., Fatoba, O. O., & Petrik, L. F. (2013). Chemical, mineralogical and morphological changes in weathered coal fly ash: A case study of a brine impacted wet ash dump. *Journal of Environmental Management*, 129, 479–492. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.07.024>
- Fečko, P., Kušnierová, M., Lyčková, B., Čablík V., & Farkašová, M. (2003). *Popílky* (1st ed.). VŠB-Technická Univerzita Ostrava.
- Formáček, P., Šulc, R., Vondráčková, D., Šídlová, M., & Polonská, A. (2020). Chemical resistance of the binder based on sulfocalcic fly ash. *AIP Conference Proceedings*, 2210(February). <https://doi.org/10.1063/5.0000474>
- Formáček, P., & Šulc, R. (2018). Optimization of the composition of the binder based on CFBC fly ash. *Key Engineering Materials*, 760 KEM, 184–192. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.760.184>
- Gazdič, D., Fridrichová, M., Kulísek, K., & Vehovská, L. (2017). The Potential Use of the FBC Ash for the Preparation of Blended Cements. *Procedia Engineering*, 180, 1298–1305. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.292>
- Ghafoori, N., Nyknahad, D., & Wang, L. (2013). Use of pulverised and fluidised combustion coal ash in secondary road construction. *International Journal of Pavement Engineering*, 14(1–2), 176–189. <https://doi.org/10.1080/10298436.2012.655736>
- Ghodrati, M., Sims, J. T., & Vasilas, B. L. (1995). Evaluation of fly ash as a soil amendment for the Atlantic Coastal Plain: I. Soil hydraulic properties and elemental leaching. *Water Air Soil Pollut*, 81, 349–361. <https://doi.org/10.1007/BF01104020>
- Glasser, F. P. (2002). The stability of ettringite. *International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, 5(18), 43–63.

- Glasser, F. P., Kindness, A., & Stronach, S. A. (1999). Stability and solubility relationships in AFm phases. Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 29(6), 861–866. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00055-1)
- Glinicki, M. A., Józwiak-Niedzwiedzka, D., & Dabrowski, M. (2019). The influence of fluidized bed combustion fly ash on the phase composition and microstructure of cement paste. *Materials*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/ma12172838>
- Glinicki, M. A., & Zielinski, M. (2009). Frost salt scaling resistance of concrete containing CFBC fly ash. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 42(7), 993–1002. <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9438-y>
- Godart, B., Rooij, M. R., & Wood, J. G. M. (2013). *Guide to Diagnosis and Appraisal of AAR Damage to Concrete in Structures* (B. Godart, M. de Rooij, & J. G. M. Wood, Eds.; Vol. 12). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6567-2>
- Goto, S., Suenaga, K., Kado, T., & Fukuhara, M. (1995). Calcium Silicate Carbonation Products. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(11), 2867–2872. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb09057.x>
- Gross, V. (1965). *Strojní zařízení výroben stavebních hmot, jeho provoz a údržba: pomocná kniha pro střední průmyslové školy stavebních hmot*. Státní nakladatelství technické literatury.
- Hall, C., Barnes, P., Billimore, A., Jupe, A., & Turrillas, X. (1996). Thermal decomposition of ettringite  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . In *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* (Vol. 92, Issue 12, pp. 2125–2129). <https://doi.org/10.1039/FT9969202125>
- Handoo, S. K., Agarwal, S., & Agarwal, S. K. (2002). Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 32, 1009–1018. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00736-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00736-0)
- Hansen, B. B., Kiil, S., & Johnsson, J. E. (2011). Investigation of the gypsum quality at three full-scale wet flue gas desulphurisation plants. *Fuel*, 90(10), 2965–2973. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.008>
- Hao, R. X., & Guo, X. Y. (2012). The properties of flue gas desulphurization (FGD) gypsum. *Applied Mechanics and Materials*, 105–107, 2204–2208. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.105-107.2204>
- Harnik, A., Meier, U., & Rösli, A. (2009). Combined Influence of Freezing and Deicing Salt on Concrete—Physical Aspects. *Durability of Building Materials and Components*, 474-474–11. <https://doi.org/10.1520/stp36082s>
- Hay, R., & Ostertag, C. P. (2021). New insights into the role of fly ash in mitigating alkali-silica reaction (ASR) in concrete. *Cement and Concrete Research*, 144. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106440>
- Henderson, C. (2003). Clean coal technologies roadmaps. In *Technical Report Number:CCC-75*. :IEA Clean Coal Centre, London (United Kingdom).
- Hewlett, P. C., & Liska, M. (2019). Lea's Chemistry of Cement and Concrete. In *5th edition*, Elsevier Ltd. Elsevier Ltd.

- Hlaváček, P., Šulc, R., Šmilauer, V., Rößler, C., & Snop, R. (2018). Ternary binder made of CFBC fly ash, conventional fly ash, and calcium hydroxide: Phase and strength evolution. *Cement and Concrete Composites*, *90*, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.09.020>
- Hošek, J. (1986). Měření počátečních objemových změn betonu v pryžové vlnovcové formě. *Stavební Výzkum*, *3* (86), 28–32.
- Hudeček, M., & Chládek, J. (1991). *Přehled principů fluidního spalování a základních vlastností fluidní vrstvy provozované za atmosférického tlaku*. Brno: První brněnská strojírna, a.s.
- Ichikawa, T., & Miura, M. (2007). Modified model of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, *37*(9), 1291–1297. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.008>
- Iribarne, J., Iribarne, A., Blondin, J., & Anthony, E. J. (2001). Hydration of combustion ashes - a chemical and physical study. *Fuel*, *80*, 773–784.
- Jackson, M. D., Chae, S. R., Mulcahy, S. R., Meral, C., Taylor, R., Li, P., Emwas, A. H., Moon, J., Yoon, S., Vola, G., Wenk, H. R., & Monteiro, P. J. M. (2012). Unlocking the secrets of Al-tobermorite in Roman seawater concrete. *American Mineralogist*, *98*(10), 1669–1687. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4484>
- Jackson, M. D., Moon, J., Gotti, E., Taylor, R., Chae, S. R., Kunz, M., Emwas, A. H., Meral, C., Guttman, P., Levitz, P., Wenk, H. R., & Monteiro, P. J. M. (2013). Material and elastic properties of Al-tobermorite in ancient roman seawater concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, *96*(8), 2598–2606. <https://doi.org/10.1111/jace.12407>
- Jančar, D. (2013). *Zařízení keramických závodů*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- Janowska-Renkas, E., Kaliciak, A., Janus, G., & Kowalska, J. (2021). Durability of cement and ash mortars with fluidized and siliceous fly ashes exposed to hcl acid environment over a period of 2 years. *Materials*, *14*(12). <https://doi.org/10.3390/ma14123229>
- Jayaranjan, M. L. D., van Hullebusch, E. D., & Annachhatre, A. P. (2014). Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *13*(4), 467–486. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9336-4>
- Jewell, R., Rathbone, R., Duvallet, T., Robl, T., & Mahboub, K. (2015). Fabrication and Testing of Low-Energy Calcium Sulfoaluminate-Belite Cements that Utilize Circulating Fluidized Bed Combustion By-Products. *Coal Combustion and Gasification Products*, *7*(1), 9–18. <https://doi.org/10.4177/ccgp-d-15-00001.1>
- Jóźwiak-Niedźwiedzka, D. (2009). Effect of Fluidized Bed Combustion Fly Ash on the Chloride Resistance and Scaling Resistance of concrete. *RILEM Proceedings PRO*, *63*.
- Jozwiak-Niedzwiedzka, D. (2012). Estimation of chloride migration coefficient in air-entrained concretes containing fluidized bed combustion fly ash. *Archives of Civil Engineering*, *58*(1), 25–38. <https://doi.org/10.2478/v.10169-012-0002-3>
- Kang, Y. H., & Choi, Y. C. (2018). Development of non-sintered zero-OPC binders using circulating fluidized bed combustion ash. *Construction and Building Materials*, *178*, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.184>



- Kawabata, Y., & Yamada, K. (2017). The mechanism of limited inhibition by fly ash on expansion due to alkali–silica reaction at the pessimum proportion. *Cement and Concrete Research*, 92, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.002>
- Kitto, J. B., & Stultz, S. C. (2005). *Steam: its generation and use* (41st ed., Vol. 3, Issue 1). Babcock & Wilcox Company, Barberton.
- Komarneni, S., Roy, R., Roy, D. M., Fyfe, C. A., Kennedy, G. J., Bothner-By, A. A., Dadok, J., & Chesnick, A. S. (1985). 27Al and 29Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites. *Journal of Materials Science*, 20(11), 4209–4214. <https://doi.org/10.1007/BF00552416>
- Korpela, T., Majanne, Y., Salminen, O., Laari, A., & Björkqvist, T. (2015). Monitoring of spraying in semi-dry desulfurization processes in coal fired power plants. *IFAC-PapersOnLine*, 48(30), 403–408. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.12.412>
- Kumar, V., & Jha, G. K. (2014). ; Use of Fly Ash in Agriculture: Indian Scenario. *WACAU-2014, Israel International Workshop on Agricultural Coal Ash Uses, 27-29 May*, 1–10.
- Lange, A., & Plank, J. (2015). Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers. *Nanotechnology in Construction*. Springer, Cham. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6\\_6](https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_6)
- Laperche, V., & Bigham, J. M. (2002). Quantitative, Chemical, and Mineralogical Characterization of Flue Gas Desulfurization By-Products. *Journal of Environmental Quality*, 31(3), 979–988. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.9790>
- Li, X. G., Chen, Q. Bin, Huang, K. Z., Ma, B. G., & Wu, B. (2012). Cementitious properties and hydration mechanism of circulating fluidized bed combustion (CFBC) desulfurization ashes. *Construction and Building Materials*, 36, 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.017>
- Lin, K.-L., Cheng, T.-W., Ho, C.-H., Chang, Y.-M., & Lo, K.-W. (2017). Utilization of Circulating Fluidized Bed Fly Ash as Pozzolanic Material. *The Open Civil Engineering Journal*, 11(1), 176–186. <https://doi.org/10.2174/1874149501711010176>
- Litvan, G. G. (1976). Frost action in cement in the presence of de-icers. *Cement and Concrete Research*, 6, 351–356.
- Lovell, C. W., Ke, T. C., Huang, W. H., & Lovell, J. E. (1991). Bottom ash as highway material. *Transportation Research Record* 1310, 106–116. <http://www.trb.org/Publications/Pages/262.aspx>
- Ma, X., Kaneko, T., Xu, G., & Kato, K. (2001). *Influence of gas components on removal of SO<sub>2</sub> from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed*. [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)
- Malvar, L. J., Cline, G. D., Burke, D. F., Rolling, R., Sherman, T. W., & Greene, J. (2001). *Alkali-Silica Reaction Mitigation: State-of-the-Art*.
- Malý, P. (1973). *Strojní zařízení stavebního průmyslu: Díl 1*. Nakladatelství technické literatury.

- Martins, M. C., Langaro, E. A., Macioski, G., & Medeiros, M. H. F. (2021). External ammonium sulfate attack in concrete: Analysis of the current methodology. In *Construction and Building Materials* (Vol. 277). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122252>
- Mauermann, L. (2021). *Vliv přídavku různých typů minerálních příměsí na alkalicko-křemičitou reakci v betonu* [Bakalářská práce]. VŠCHT Praha.
- McCarthy, M. J., Tittle, P. A. J., & Dhir, R. K. (1998). Lagoon PFA : Feasibility for use as a binder in concrete. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 31, 699–706. <https://doi.org/10.1007/bf02480447>
- McCarthy, M. J., Tittle, P. A. J., & Dhir, R. K. (1999). Characterization of conditioned pulverized fuel ash for use as a cement component in concrete. *Magazine of Concrete Research*, 51(3), 191–206. <https://doi.org/10.1680/mac.1999.51.3.191>
- McDonald, L. J., Afzal, W., & Glasser, F. P. (2022). Evidence of scawtite and tilleyite formation at ambient conditions in hydrated Portland cement blended with freshly-precipitated nano-size calcium carbonate to reduce greenhouse gas emissions. *Journal of Building Engineering*, 48. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103906>
- Mehta, P. K. (1986). *Concrete, Structure, Properties and Materials*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 450.
- Mo, X. (2005). Laboratory study of LiOH in inhibiting alkali-silica reaction at 20 °c: A contribution. *Cement and Concrete Research*, 35(3), 499–504. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.003>
- Multon, S., Cyr, M., Sellier, A., Diederich, P., & Petit, L. (2010). Effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion. *Cement and Concrete Research*, 40(4), 508–516. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.002>
- Myers, R. J., L'Hôpital, E., Provis, J. L., & Lothenbach, B. (2015). Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. *Cement and Concrete Research*, 68(November), 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.015>
- Naik, T. R., Kraus, R. N., Chun, Y., & Botha, F. D. (2005). Cast-Concrete Products Made with FBC Ash and Wet-Collected Coal-Ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17(6), 659–663. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0899-1561\(2005\)17:6\(659\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2005)17:6(659))
- Naik, T. R., Singh, S. S., Rudolph, N., & Hossain, M. M. (1997). *DEICING SALT SCALING RESISTANCE OF HIGH-VOLUME FLY ASH CONCRETE USING VARIOUS SOURCES OF FLY ASH*.
- Neville, A. (2004). The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(8), 1275–1296. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.004>
- Nguyen, H. A., Chang, T. P., Shih, J. Y., Chen, C. T., & Nguyen, T. D. (2016). Sulfate resistance of low energy SFC no-cement mortar. *Construction and Building Materials*, 102, 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.107>
- Nishikawa, T., Suzuki, K., Ito, S., Sato, K., & Takebe, T. (1992). Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, 22, 6–14.

- Nocuń-Wczelik, W., Łagosz, A., Kowalski, B., & Gawlicki, M. (2014). Calorimetry in testing waste materials from the brown coal combustion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *118*(1), 123–131. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3963-4>
- Ohenoja, K., Pesonen, J., Yliniemi, J., & Illikainen, M. (2020). Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review. *Sustainability (Switzerland)*, *12*(7), 1–26. <https://doi.org/10.3390/su12072988>
- Pardal, X., Brunet, F., Charpentier, T., Pochard, I., & Nonat, A. (2012). <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate. *Inorganic Chemistry*, *51*(3), 1827–1836. <https://doi.org/10.1021/ic202124x>
- Pimienta, P., Alonso, M. C., McNamee, R. J., & Mindeguia, J. C. (2017). Behaviour of high-performance concrete at high temperatures: Some highlights. *RILEM Technical Letters*, *2*, 45–52. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.53>
- Polonská, A., Sokolová, K., Šulc, R., Šídlová, M., & Škvára, F. (2019). Properties of Czech deposited high temperature fly ash. *Waste Forum*, *3*, 268–275.
- Powers, T. C. (1945). A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete. *ACI Journal Proceedings*, *41*(1). <https://doi.org/10.14359/8684>
- Provis, J. L., & Deventer, J. S. J. (2009). *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Limited. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781845694494>
- Pulcová, K., Šídlová, M., Šulc, R., & Kohoutková, M. (2022). Degradation of a Sulfocalcic Binder in a Mixture with Cement due to Freezing and Thawing. *Ceramics - Silikaty*, *66*(4), 453–461. <https://doi.org/10.13168/cs.2022.0041>
- Rahman, M. M., & Bassuoni, M. T. (2014). Thaumassite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. In *Construction and Building Materials* (Vol. 73, pp. 652–662). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.034>
- Ramme, B., & Tharaniyil, M. (2013). *Coal Combustion Products Utilisation Handbook* (3rd ed.). A We Energies Publication.
- Rissanen, J., Ohenoja, K., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2017). Partial replacement of Portland-composite cement by fluidized bed combustion fly ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *29*(8). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001899](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001899)
- Robl, T., Oberlink, A., & Jones, R. (2017). *Coal Combustion Products (CCPs): Characteristics, Utilization and Beneficiation* (1st ed.). Woodhead publishing.
- Robl, T., Mahboub, K., Stevens, W., & Rathbone, R. (2010). Fluidized bed combustion ash utilization: CFBC fly ash as a pozzolanic additive to portland cement concrete. *2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, *x*, 169–177.
- Rubel, A., Andrews, R., Gonzalez, R., Groppo, J., & Robl, T. (2005). Adsorption of Hg and NOX on coal by-products. *Fuel*, *84*(7–8), 911–916. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.006>

- Sambor, A., & Szymanek, A. (2014). Analysis of the distribution of chemical compounds from fly ash exposed to weather conditions. *Chemical and Process Engineering - Inzynieria Chemiczna i Procesowa*, 35(3), 265–275. <https://doi.org/10.2478/cpe-2014-0020>
- Santhanam, M., Cohen, M. D., & Olek, J. (2002). *Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 1: Summary of experimental results*.
- Santhanam, M., Cohen, M. D., & Olek, J. (2003). Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 33(3), 325–332. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00955-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00955-9)
- Scrivener, K., Snellings, R., & Lothenbach, B. (2018). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b19074>
- Shayan, A., Diggins, R., & Ivanusec, I. (1996). Effectiveness of fly ash in preventing deleterious expansion due to alkali-aggregate reaction in normal and steam-cured concrete. In *Cement and Concrete Research* (Vol. 26, Issue 1). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00191-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00191-3)
- Šebor, G. (1983). *Těžba a úprava nerozstných surovin*. Ediční středisko Českého vysokého učení technického.
- Shen, J., & Xu, Q. (2019). Effect of elevated temperatures on compressive strength of concrete. *Construction and Building Materials*, 229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116846>
- Sheng, G., Zhai, J., Li, Q., & Li, F. (2007). Utilization of fly ash coming from a CFBC boiler co-firing coal and petroleum coke in Portland cement. *Fuel*, 86(16), 2625–2631. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.018>
- Shimada, Y., & Young, J. F. (2004). Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80°C. *Cement and Concrete Research*, 34(12), 2261–2268. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.008>
- Siddique, R., & Cachim, P. (2018). *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*. Woodhead Publishing.
- Šídlová, M., Maixner, J., Škvára, F., Kohoutková, M., Cibulková, J., & Polonská, A. (2019). Characterization of Czech coal combustion ashes and their hydrated products. *Waste Forum*, 3, 276–286.
- Šídlová, M., Škvára, F., Pulcová, K., Peterová, A., Šulc, R., & Snop, R. (2019). Resistance of Non-cement Binder to Freezing and Thawing Cycles. *EuroCoalAsh 2019 Conference Proceedings*, 137 – 144.
- Šídlová, M., Šulc, R., Škvára, F., Pulcová, K., Formáček, P., & Snop, R. (2023). Pozzolanic Activity of Stockpile Ash: Comparison of Test Methods. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02396>
- Šídlová M., Mauermann L., Šulc R., & Pulcová K. (2022). *Influence of the addition of various types of mineral admixtures on the alkali-silica reaction in concrete*.
- Šiler, P., Bayer, P., Sehnal, T., Kolářová, I., Opravil, T., & Šoukal, F. (2015). Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement.

*Construction and Building Materials*, 78, 181–188.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.032>

- Singh, M., & Siddique, R. (2013). Effect of coal bottom ash as partial replacement of sand on properties of concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 72, 20–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.12.006>
- Singh, N., Mithulraj, M., & Arya, S. (2018). Influence of coal bottom ash as fine aggregates replacement on various properties of concretes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 138(August), 257–271. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.07.025>
- Škvára, F., Šulc, R., Snop, R., Cílová, Z. Z., Peterová, A., Kopecký, L., & Formáček, P. (2016). Czech fluid Sulfocalcic ash and fly ash. *Ceramics - Silikaty*, 60(4), 344–352.  
<https://doi.org/10.13168/cs.2016.0051>
- Škvára, F., Šulc, R., Snop, R., Peterová, A., & Šídlová, M. (2018). Hydraulic clinkerless binder on the fluid sulfocalcic fly ash basis. *Cement and Concrete Composites*, 93(February), 118–126.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.020>
- Škvára, F., Šulc, R., Snop, R. (2015). Způsob přípravy bezslínkového hydraulického pojiva [patent č. 306484]. Úřad průmyslového vlastnictví.
- Šmilauer, V., Sovják, R., Pešková, Š., Šulc, R., Škvára, F., Šídlová, M., Snop, R., & Růžička, P. (2021). Shotcrete using ternary binder made from coal combustion products: from lab tests to an application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1205(1), 012004.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/1205/1/012004>
- Song, H., Jeong, Y., Bae, S., Jun, Y., Yoon, S., & Eun Oh, J. (2018). A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG. *Construction and Building Materials*, 169, 648–661. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.001>
- Sovják, R., Pešková, Š., Šmilauer, V., Mára, M., Růžička, P., Černá Vydrová, L., & Konvalinka, P. (2019). Utilization of crumb rubber and FBC-based ternary binder in shotcrete lining. *Case Studies in Construction Materials*, 11(2019). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00234>
- Stanton, T. E. (1940). Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. *Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, 66(10), 1781–1811.
- Strnad, T. (2010). *Fyzikálně – mechanické vlastnosti materiálu na bázi alkalicky aktivovaného popílku* [Doktorská práce]. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta stavební.
- Šulc, R., Šídlová, M., Formáček, P., Snop, R., Škvára, F., & Polonská, A. (2022). A Study of Physicochemical Properties of Stockpile and Poned Coal Ash. *Materials*, 15(10), 3653.  
<https://doi.org/10.3390/ma15103653>
- Šulc, R., Škvára, F., Snop, R. (2018). Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi popela, hydraulické pojivo a jejich použití [patent č. 308584]. Úřad průmyslového vlastnictví.
- Šulc, R., Škvára, F., Snop, R. (2019) Hydraulické pojivo, stavební hmota, způsob jejich výroby a použití hydraulického pojiva [patent č. 308486]. Úřad průmyslového vlastnictví.
- Šulc, R., Škvára, F., Snop, R. (2018) Hydraulické pojivo na bázi popela a betonový silniční panel jej obsahující [užitný vzor č. 32280].

- Sun, G. K., Young, J. F., & Kirkpatrick, R. J. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*, *36*(1), 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.002>
- Taylor, R., Richardson, I. G., & Brydson, R. M. D. (2010). Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*, *40*(7), 971–983. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.012>
- Tesárek, P., Drchalová, J., Kolísko, J., Rovnaníková, P., & Černý, R. (2007). Flue gas desulfurization gypsum: Study of basic mechanical, hydric and thermal properties. *Construction and Building Materials*, *21*(7), 1500–1509. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.009>
- Thomas, M. (2011). The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research*, *41*(12), 1224–1231. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.003>
- Tomek, J., & Těhník, V. (1985). *Těžba, lomařství a úpravnictví nerostných surovin: 2. díl. 3. zcela přeprac. vyd.* Ediční středisko Vysokého učení technického.
- Tosti, L., van Zomeren, A., Pels, J. R., & Comans, R. N. J. (2018). Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material. *Resources, Conservation and Recycling*, *134*, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.03.004>
- Verbeck, G. J., & Klieger, P. C. (1957). STUDIES OF “SALT” SCALING OF CONCRETE. *Highway Research Board Bulletin*.
- Vodák, F., Trtík, K., Kapičková, O., Hošková, Š., & Demo, P. (2004). The effect of temperature on strength - Porosity relationship for concrete. *Construction and Building Materials*, *18*(7), 529–534. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.04.009>
- Wang, B., & Song, Y. (2013). Methods for the control of volume stability of sulfur-rich cfbc ash cementitious systems. *Magazine of Concrete Research*, *65*(19), 1168–1172. <https://doi.org/10.1680/mac.13.00070>
- Wang, J., & Yang, P. (2018). Potential flue gas desulfurization gypsum utilization in agriculture: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *82*, 1969–1978. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.029>
- Wang, K., Nelsen, D. E., & Nixon, W. A. (2006). Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials. *Cement and Concrete Composites*, *28*(2), 173–188. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.07.006>
- Watts, D. B., & Dick, W. A. (2014). Sustainable Uses of FGD Gypsum in Agricultural Systems: Introduction. *Journal of Environmental Quality*, *43*, 246–252. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.09.0357>
- Wu, T., Chi, M., & Huang, R. (2014). Characteristics of CFBC fly ash and properties of cement-based composites with CFBC fly ash and coal-fired fly ash. *Construction and Building Materials*, *66*, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.057>

- Wu, Y., Anthony, E. J., & Jia, L. (2004). Steam hydration of CFBC ash and the effect of hydration conditions on reactivation. *Fuel*, 83(10), 1357–1370. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.006>
- Yurtdas, I., Peng, H., Burlion, N., & Skoczylas, F. (2006). Influences of water by cement ratio on mechanical properties of mortars submitted to drying. *Cement and Concrete Research*, 36(7), 1286–1293. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.12.015>
- Zahedi, M., Jafari, K., & Rajabipour, F. (2020). Properties and durability of concrete containing fluidized bed combustion (FBC) fly ash. *Construction and Building Materials*, 258(x), 119663. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119663>
- Žemlička, M., Kuzielová, E., Kulieffayová, M., Tkacz, J., & Palou, M. T. (2015). Study of hydration products in the model systems metakaolin-lime and metakaolin-lime-gypsum. *Ceramics - Silikaty*, 50(4), 283–291.
- Zevenbergen, C., Bradley, J. P., van Reeuwijk, L. P., & Shyam, A. K. (1999). Clay Formation During Weathering of Alkaline Coal Fly Ash. *1999 International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky*, 14.
- Zhou, Q., & Glasser, F. P. (2001). Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <math><120^{\circ}\text{C}</math>. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1333–1339. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00558-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00558-0)
- Zhou, Q., Lachowski, E. E., & Glasser, F. P. (2004). Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research*, 34(4), 703–710. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.027>

## Normy a technické podmínky

ASTM C1260–21, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar–Bar Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2022

ČSN 44 7010 Názvosloví mechanického rozpojování a trídění tuhých látek, 1976

ČSN 72 1006 Kontrola zhutnění zemin a sypanin, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015

ČSN 72 1085 Stanovení melitelnosti, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015

ČSN 72 1179 Změna Z1 Stanovení reaktivnosti kameniva s alkáliemi, Český normalizační institut, 2004

ČSN 72 1206 Změna b Sádrovec a anhydrit jako přísada do cementu, Český normalizační institut, 2008

ČSN 72 2071 Popílek pro stavební účely, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011

ČSN 72 2072 Popílek pro stavební účely - Část 1 až 6 a Část 8 až 11, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013

ČSN 72 2080 Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011

ČSN 72 2301 Změna Z3 Sádrová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009

ČSN 73 1322 ZMĚNA Z1, Stanovení mrazuvzdornosti betonu, Praha: Český normalizační institut, 2003

ČSN 73 1326 ZMĚNA Z1, Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek, Praha: Český normalizační institut, 2003

ČSN 73 6123-1 Stavba vozovek - Cementobetonové kryty - Část 1: Provádění a kontrola shody, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014

ČSN P 73 2404, Beton – Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda – Doplnující informace, Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016

EN 1015-3 Změna A2 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím střešacího stolku), Český normalizační institut, 2007

EN 1097-7 Zkoušení mechanických a fyzikálních vlastností kameniva - Část 7: Stanovení měrné hmotnosti fileru - Pyknometrická zkouška, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2023

EN 12350-2 Zkoušení čerstvého betonu - Část 2: Zkouška sednutím, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2020

EN 12350-7 Opr. 1 Zkoušení čerstvého betonu - Část 7: Obsah vzduchu - Tlakové metody, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2022

EN 12390-3 Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2020



EN 12617-4: Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí - Zkušební metody - Část 4: Stanovení smršťování a rozpínání, Český normalizační institut, 2003

EN 12620+A1 Kamenivo do betonu, Český normalizační institut, 2008

EN 13139 Kamenivo pro malty, Praha: Český normalizační institut, 2004

EN 13279-1 Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky - Část 1: Definice a požadavky, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009

EN 14487-1 Stříkaný beton - Část 1: Definice, specifikace a shoda, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2023

EN 196-1 Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015

EN 196-3 Metody zkoušení cementu – Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017

EN 196-6 Metody zkoušení cementu - Část 6: Stanovení jemnosti mletí, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019

EN 197-1 ed, 2, Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití, Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012

EN 206+A2 Beton - Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021

EN 206-1 Z3 Beton - Část 1: Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda, Český normalizační institut, 2008

EN 450-1, Popílek do betonu – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody, Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013

EN 520+A1 Sádrokartonové desky - Definice, požadavky a zkušební metody, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010

TP93, Návrh a provádění staveb pozemních komunikací s využitím popílků a popelů, Ministerstvo dopravy, odbor silniční infrastruktury, 2011