

METODY STANOVENÍ PUCOLÁNOVÉ AKTIVITY

Eva Navrátilová¹

¹*Ústav chemie, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Žižkova 17, 602 00 Brno, 541147643, navratilova.e@fce.vutbr.cz*

Abstrakt

Článek se zabývá srovnáním tří metod stanovení pucolánové aktivity vybraného pucolánu – cihelného prachu. Jako nepřímá metoda k posouzení pucolánové aktivity slouží stanovení pevnostních charakteristik připravených omítek s obsahem 10 % cihelného prachu připraveným výpalem na 800 °C, dále byl použit upravený Chapelleho test a ČSN EN 196-5 Metody zkoušení cementu - Část 5: Zkouška pucolanitý pucolánových cementů.

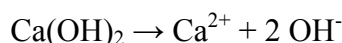
Klíčová slova: Pucolán, pucolánová aktivita, cihelný střep

Úvod

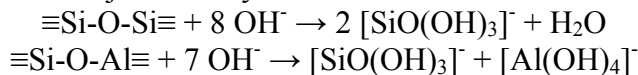
Pucolány lze definovat jako křemičité nebo hlinitokřemičité látky, které samy o sobě nemají žádnou vazebnou schopnost, ale s hydroxidem vápenatým a vodou reagují za běžných teplot za vzniku sloučenin, které tuhnou, tvrdnou a jsou stálé na vzduchu i pod vodou [1]. Z chemického hlediska jsou pucolány materiály, které obsahují amorfní oxid křemičitý SiO₂ a reaktivní křemičitany, hlinitany a hlinitokřemičitany. Oxid křemičitý je v pucolánech přítomen v amorfní formě, reaguje s oxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, které jsou stálé na vzduchu i pod vodou. Tyto sloučeniny jsou odolnější vůči působení kyselého prostředí než produkt karbonatace vápna ve vápenných omítkách a vedou ke zlepšení mechanických vlastností, zvyšují odolnost vůči korozi, a tím i trvanlivost omítek.

Přírodní pucolány jsou např. tufy, diatomitová zemina, některé druhy spongilitů apod. Jako technogenní pucolány jsou využívány různé druhy vedlejších produktů, např. popílky z vysokoteplotního spalování, křemičité úlety a popely ze spalování biomasy. Rozhodující vlastností pro použití pucolánů je pucolánová aktivita, což je schopnost pucolánů reagovat v přítomnosti vody za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku vázaných hydratačních produktů. Je určována množstvím oxidu vápenatého, se kterým jsou pucolánově aktivní látky schopny reagovat, a také reakční kinetikou této reakce [2].

Hydroxid vápenatý je silný hydroxid a ve vodném prostředí je zcela disociován na ionty:



Při 25 °C má nasycený roztok hydroxidu vápenatého hodnotu pH = 12,45. Tato vysoká koncentrace OH⁻ iontů způsobuje rozštěpení vazeb v SiO₂, křemičitanech a hlinitokřemičitanech za vzniku jednoduchých iontů:



Při kontaktu vzniklých křemičitanových a hlinitanových iontů s Ca²⁺ ionty dojde k tvorbě hydratovaných křemičitanů (CSH) a hlinitanů vápenatých (CAH). Křemičitanové složky se rozpouštějí rychleji než hlinitanové a pro tvorbu hlinitanů vápenatých je třeba vyšší koncentrace Ca²⁺ iontů [2].

Metody pro stanovení pucolánové aktivity lze rozdělit na přímé a nepřímé. Přímé metody sledují přítomnost Ca(OH)₂ a následné snížení jeho množství při probíhající pucolánové reakci za použití analytických metod, jako je rentgenová difrakční analýza, termogravimetrická analýza nebo klasická chemická titrace. Nepřímé metody zahrnují měření

fyzikálních vlastností jako je stanovení pevnostních charakteristik zkušebních těles, elektrická vodivost nebo vedení tepla [1].

Test Frantini je založen na reakci cementu s pucolánem v suspenzi. Chemickou analýzou se pak stanoví obsah hydroxidu vápenatého ve vodné suspenzi a porovná se s obsahem hydroxidu vápenatého v nasyceném roztoku stejné alkality. Zjednodušenou metodou Frantiniho testu je metoda nasyceného roztoku hydroxidu vápenatého [1]. Z této metody vychází i norma ČSN EN 196-5 [3]. Chappelle test slouží pro určení schopnosti pucolánů reagovat s $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jedná se o reakci vlastního pucolánu s přesně definovaným množstvím $\text{Ca}(\text{OH})_2$ po dobu 16 hodin. Reakce probíhají za zvýšené teploty a výsledek zkoušky je uváděn jako množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zreagované s 1 g pucolánového materiálu [4]. Kreshkova metoda pro určování množství amorfního oxidu křemičitého je velmi rychlou titrační metodou ve vodném roztoku glycerinu hydroxidem barnatým [5]. Metoda stanovení pucolánové aktivity podle Payá spočívá ve stanovení obsahu nezreagovaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve směsi pucolán a vápno po 28 dnech termickou analýzou [5]. Tři metody jsou uvedeny v experimentální části článku.

Materiál a metody

Na výrobu zkušebního tělesa byla použita keramická hlína. Zkušební těleso o rozměrech 20×50×100 mm bylo vyrobeno z plastického těsta. Výlisek byl následně vysušen při teplotě 40 °C. Výsušek byl vypálen podle ČSN 72 1565-4 [6] na teplotu 800 °C. Takto vzniklé zkušební těleso bylo rozemleto. Mletí bylo provedeno v třecím achátovém mlýnku. Na rozemletém vzorku byla stanovena pucolánová aktivita třemi metodami, popsány dále. Cihelný prach byl přesit přes síto o velikosti ok 0,25 mm a použit na výrobu vápenné malty s obsahem 10 % cihelného prachu. Z malt byla připravena zkušební tělesa o rozměrech 20×20×100 mm, na kterých byla stanovena pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku podle ČSN EN 1015-11 [7] jako nepřímá metoda stanovení pucolánové aktivity.

Pro stanovení pucolánové aktivity byly zvoleny následující metody.

Metoda podle ČSN EN 196-5 [3]: Do polyethylenové láhve s destilovanou vodou neobsahující CO_2 a vytemperovanou na 40 °C se naváží testovaný pucolán, poté se polyethylenová láhev vloží do sušárny a zahřívá se na teplotu 40 °C po dobu 8 dní. Po uplynutí této doby byl obsah polyethylenové láhve zfiltrován a ve filtrátu stanovena koncentrace hydroxidových iontů titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové a koncentrace oxidu vápenatého titrací roztokem EDTA.

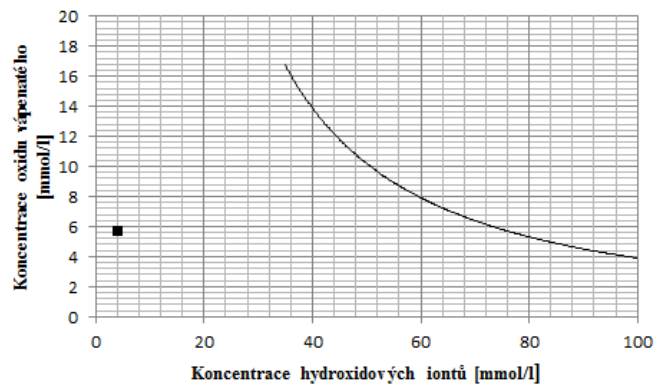
Metoda stanovení zbytkového $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (upravený Chappelleho test) identifikuje pucolánovou aktivitu jako úbytek hydroxidu vápenatého v reakční směsi v suspenzi, obsahující testovaný pucolán a oxid vápenatý. Do tlakové nádoby o objemu 80 ml se naváží CaO připravený výpalem CaCO_3 a testovaný pucolán a zaleje se vodou neobsahující CO_2 . Tlaková nádoba se vloží do sušárny a zahřívá se na 93 °C za současného míchání po dobu 24 hodin. Po vyjmutí, ochlazení a otevření tlakové nádoby je její obsah kvantitativně převeden do Erlenmayerovy baňky vypláchnutím veškerého obsahu nádoby roztokem sacharózy, poté je baňka uzavřena a reakční směs je míchána po dobu 15 min. Suspenze je poté zfiltrována a 40 ml filtrátu je napipetováno do titrační baňky a titrováno odměrným roztokem HCl na fenolftalein.

K sacharátové metodě byl použit filtrát připravený pomocí předchozí metody - objem 25 ml se doplní do 100 ml destilovanou vodou, přidá se 10 g sacharózy a indikátor thymolftalein. Takto připravený roztok se titruje odměrným roztokem HCl .

Výsledky a diskuse

Na obrázku 1 je uvedeno vyhodnocení pucolánosti cihelného prachu vypáleného na teplotu 800 °C, který má koncentraci hydroxidových iontů 5,56 mmol/l a koncentraci

oxidu vápenatého 3,95 mmol/l. Zvolený vzorek vyhověl zkoušce pucolanity podle normy ČSN EN 196-5 [3], jelikož bod na obrázku udaný koncentrací OH^- a CaO leží pod křivkou nasycenosti oxidu vápenatého v obrázku 1.



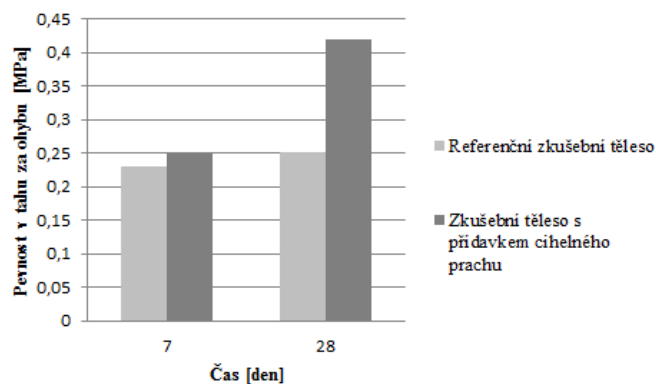
Obrázek 1. Diagram pro vyhodnocení pucolanity

Výsledky pucolanity zvoleného cihelného střeptu stanovené metodou zbytkového $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sacharátovou metodou jsou uvedeny v tabulce 1. Pucolanita byla hodnocena podle obsahu hydroxidu vápenatého ve zvoleném vzorku pucolánu. Rozdíl v obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je 1,8 %, lze tedy říci, že obě metody dosahují přibližně stejných výsledků a lze je považovat za rovnocenné.

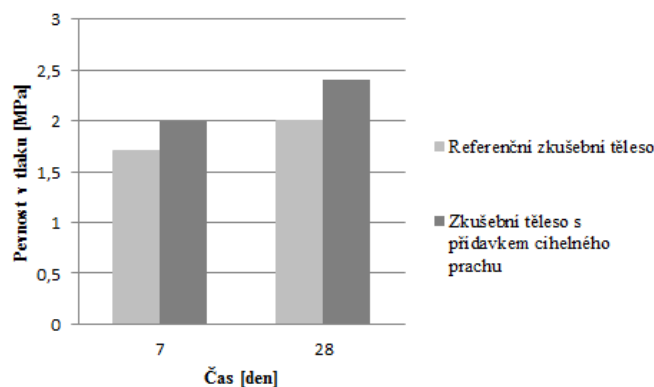
Tabulka 1. Obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v cihelném prachu

	Metoda stanovení zbytkového $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Sacharátová metoda
Obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v cihelném prachu [%]	27,7	29,5

Výsledky pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu slouží k nepřímému stanovení pucolánové aktivity. Z obrázků 2 a 3 je patrné, že zkušební tělesa obsahující přísadek 10 % cihelného prachu vykazují vyšší hodnoty pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu než referenční zkušební tělesa, která obsahují pouze vápenný hydrát a písek. Pevnosti zkušebních těles obsahující cihelný prach jsou vyšší jak ve stáří 7 i 28 dnů.



Obrázek 2. Pevnost v tahu za ohybu



Obrázek 3. Pevnost v tlaku

Závěr

Byla hodnocena pucolánová aktivita u zvoleného pucolánu – cihelného střepu, vypáleného na teplotu 800 °C pomocí tří metod přímých (chemických) a jedné metody nepřímé (mechanické). Z výsledků získaných podle normy ČSN EN 196-5 [3] vyplývá, že pucolán vyhovuje svou pucolanitou požadavkům normy. Srovnáním obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stanoveným pomocí metody zbytkového $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sacharátovou metodou, lze říci, že tyto dvě metody jsou srovnatelné. Také výsledky pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku ukazují, že přídavkem 10 % cihelného prachu do vápenné malty dojde ke zvýšení jejich pevností. Stanovení pevnostních charakteristik může sloužit jako vhodná nepřímá metoda ke stanovení reaktivity pucolánů.

Poděkování

Prezentované výsledky byly získány za podpory specifického výzkumu FAST-S-11-23/1217.

Literatura

- [1.] DONATELLO, S., TYRER, M., CHEESEMAN, C.R. *Comparison of test methods to assess pozzolanic activity*. Cement and Concrete Composites, 2010, vol. 32, no. 2, p. 121-127.
- [2.] ROVNANÍKOVÁ, P. *Omítky*. 1. vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2002. 89 s. ISBN 80-86657-00-0.
- [3.] ČSN EN 196-5 *Metody zkoušení cementu - Část 5: Zkouška pucolanity pucolánových cementů*. Praha: Český normalizační institut, 1996. 10 s.
- [4.] Francouzská norma NF P 18-513, příloha A
- [5.] PAYA, J., MONZO, J., BORRACHERO, M.V., MELLADO, A., ORDONEZ, L.M. *Determination of amorphous silica in rice husk ash by rapid analytical method*. Cement and Concrete Research, 2001, vol. 31, no. 2, p. 227-231.
- [6.] ČSN 72 1565-4 *Zkoušení cihlářských zemin. Vytváření, sušení a výpál zkušebních tělísek*. Praha: ÚNM. 1986. 8 s.
- [7.] ČSN EN 1015-11 *Zkušební metody malt pro zdivo – Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdělých malt v tahu za ohybu a v tlaku*. Praha: Český normalizační institut, 2000. 12 s.

Abstract

The article compares three methods for determination of pozzolanic activity of the selected pozzolane – brick dust. The determination of the strength characteristics of the prepared plasters with 10 % of brick dust (burned at 800 °C) was used as an indirect method and then modified Chapelle test and ČSN EN 196-5 Methods of testing cement - Part 5: Test pozzolanic cements were used.