

Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra Geologie



**Alkalická aktivace popílků a strusek za
zvýšené teploty**

diplomová práce

Bc. Radim Srnský

Geologie (N1201)

vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

Čestně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechna literatura je řádně citována.

V Olomouci dne 26. 4. 2013

.....

podpis

Rád bych poděkoval všem, kteří se nějakým způsobem podíleli na řešení mé diplomové práce, pracovníkům Výzkumného ústavu stavebních hmot v Brně. Především bych rád poděkoval svojí přítelkyni a rodině za podporu a povzbuzování a také vedoucímu mé diplomové práce RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D. za odborné rady a vedení, pomoc v laboratorním řešení diplomové práce a trpělivost při vytváření tohoto dokumentu.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Radim Srnský

Název práce: Alkalická aktivace popílků a strusek za zvýšené teploty

Typ práce: Diplomová práce

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

Vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2013

Abstrakt: Diplomová práce je zaměřena na zhodnocení možnosti zapojení popílků ze dvou technologických procesů spalování (klasický proces a fluidní lože) do geopolymerní hmoty za laboratorních podmínek a zvýšené teploty vytvrzování, zhodnocení pevností v tlaku vzniklých geopolymerních hmot a schopnost těchto hmot imobilizovat toxické kovy obsažené v popílcích. V rešeršní části je zpracována problematika nejdůležitějších faktorů, které ovlivňují proces geopolymerizace. Jsou zde popsány procesy spalování v teplárnách, z nichž pochází mnou posuzované popílky, které byly předmětem laboratorního zkoumání. Je zde také uvedeno složení jednotlivých používaných komponent pro sestavení geopolymerních směsí. Cílem diplomové práce je najít optimální hmotnostní poměry základních komponent pro výrobu geopolymerních směsí a najít vhodné podmínky při jejich vytvrzování s ohledem na dosaženou pevnost v tlaku. U vzorků, které poskytnou nejlepší pevnost v tlaku je studována schopnost imobilizace těžkých kovů v geopolymerní směsi a je studováno zapojení částic popílku do geopolymerní matrice pomocí metody SEM. Popílky nebyly před započítím pokusů nijak předupravovány, pouze ložový popílek z Teplárny Dalkia v Olomouci byl nadrcen a podroben síťování.

Klíčová slova: popílek, vysokopecní struska, aktivátor, pevnost v tlaku, stabilizace, toxické prvky

Počet stran: 87

Počet příloh: 0

Jazyk: Český jazyk

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Radim Srnský

Title: Alkaline activation of fly ashes and slags at increased temperature

Type of thesis: Master's thesis

Department: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

The year of presentation: 2013

Abstract: : The thesis is focused on the estimation of possibility of the involvement of fly ashes from two technological combustion processes (classical combustion process and fluidized bed combustion) in geopolymer materials under laboratory conditions and elevated curing temperature, determination of the compressive strength of generated geopolymer materials and the ability of these materials to immobilize toxic metals contained in the ashes. Literature overview deals with the most important factors that influence the process of geopolymerization, describes the combustion processes in power plant – sources of the studied fly ashes and describes the composition of the components used to build geopolymer mixtures. The aim of this thesis is to find the optimal weight ratios of the basic components for the production of geopolymer mixtures and suitable curing conditions with regard to achieved compressive strength. In samples that have the best compressive strength the ability of heavy metals immobilization of by the geopolymeric mixture is studied. The nature of the interface between the fly ash particles and the geopolymeric matrix is studied with EDS-SEM. Fly ashes weren't modified prior to experiments, only bed ash from power plant Dalkia in Olomouc was crushed and sieved.

Key word: fly ash, blast furnace slag, activator, curing temperature, compressive strength, stabilization, toxic elements

Number of pages: 87

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1 Úvod.....	8
2 Charakteristika geopolymérů.....	9
3 Geopolymerizace a struktura geopolyméru.....	10
3.1 Mikrostruktura geopolyméru.....	14
4 Faktory ovlivňující geopolymerizaci (alkalickou aktivaci).....	15
4.1 Vliv obsahu alkálií.....	16
4.2 Vliv obsahu oxidu křemičitého.....	17
4.3 Vliv obsahu vody ve vzorku.....	19
4.4 Vliv teploty vytvrzování.....	21
4.5 Vliv doby tepelného vytvrzování.....	22
4.6 Vliv pH.....	24
4.7 Forma a chemismus výchozího materiálu.....	26
5 Vyluhování nebezpečných látek z geopolyméru.....	27
6 Vlastnosti geopolymérů.....	28
7 Využití geopolymérů.....	29
8 Technologický popis spalování hnědého uhlí.....	30
8.1 Teplárna Otrokovice, a.s.	30
8.2 Teplárna Strakonice, a.s.....	32
8.3 Dalkia Česká republika, a.s., Teplárna Olomouc.....	33
9 Suroviny používané k výrobě geopolymérů.....	35
9.1 Aktivátor.....	35
9.2 Mletá vysokopecní ocelářenská struska.....	36
9.3 Popílek.....	37
9.4 Plastifikátor.....	39
10 Metodika laboratorních prací.....	39
10.1 Test vyluhovatelnosti toxických kovů z popílků a z geopolymérů.....	40
10.2 Skenovací elektronová mikroskopie.....	40
10.3 Elektronová analýza (EDX).....	41
10.4 Metodika měření pevnosti.....	41
11 Vlastní příprava vzorků.....	42
11.1 Série vzorků z popílku z Teplárny Otrokovice, a.s.....	43
11.2 Série vzorků z popílku z Teplárny Strakonice, a.s.....	47

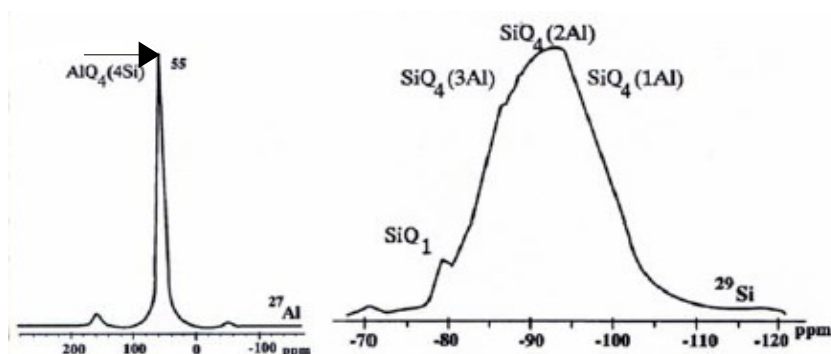
11.3	Série vzorků z fluidního popílku z Teplárny Dalkia, a.s. v Olomouci.....	52
11.4	Série vzorků z ložového popílku z Teplárny Dalkia, a.s. v Olomouci.....	57
12	Test vyluhovatelnosti toxických kovů z geopolymerní matrice.....	60
13	Skenovací elektronová mikroskopie.....	63
13.1	SEM vybraných geopolymerních vzorků z popílku z Teplárny Otrokovice.....	63
13.2	SEM vybraných geopolymerních vzorků z popílku z Teplárny Strakonice.....	67
13.3	SEM vybraných geopolymer. vzorků z fluid. popílku z Teplárny Olomouc.....	70
14	Elektronová analýza (EDX) popílků.....	73
14.1	EDX otrokovického popílku.....	74
14.2	EDX strakonického popílku.....	74
14.3	EDX filtrového olomouckého popílku.....	76
15	Diskuse výsledků.....	78
16	Závěr.....	82
17	Seznam literatury.....	84

1 Úvod

Moje diplomová práce se zabývá studiem moderních materiálů, které se nazývají geopolymery. Jednou z možností výroby geopolymérů je alkalická aktivace průmyslových odpadních produktů, které jsou toxické vůči životnímu prostředí. Tento typ zpracování je jednou z cest, jak tyto materiály ekologicky zneškodnit a zároveň využít k výrobě stavebních materiálů. Další výhodou stabilizace průmyslových odpadů pomocí alkalické aktivace je to, že lze výrazně zvýšit podíl stabilních vazeb potenciálně nebezpečných prvků, které bývají v popílcích a struskách ve zvýšené míře přítomny. Cílem diplomové práce je pomocí studia literatury získat podrobnější přehled o procesech alkalické aktivace a o faktorech, které průběh alkalické aktivace pozitivně nebo negativně ovlivňují, což se následně projevuje ve výsledné stabilitě a pevnosti geopolymery. Pro účely výroby geopolymerních směsí, jsou v této diplomové práci používány popílků od 3 producentů, jež byly vybrány na základě vhodného poměru komponent, tvořících strukturu geopolymery (Si, Al, popř. Na) a zároveň mají zvýšené obsahy toxických prvků. Další komponentou je ocelářská struska. Směs popílku a strusky je následně aktivována alkalickým aktivátorem (sodné a draselné vodní sklo, NaOH, KOH, popř. Na₂CO₃). Takto připravené směsi jsou vytvrzovány za zvýšené teploty (40 – 80 °C), jež zaručuje, že výsledné geopolymery nabývají mechanických vlastností, zaručujících jejich využitelnost jako stavebních hmot. U vzorků s nejlepšími mechanickými nebo imobilizačními vlastnostmi je zkoumán charakter rozhraní mezi kamenivem a geopolymerní matricí pomocí optického a elektronového mikroskopu. Schopnost imobilizace je posuzována na základě výluhů, jež jsou připraveny podle vyhlášky č. 294/2005 Sb.

2 Charakteristika geopolimerů

Pojem geopolimer byl poprvé použit francouzským vědcem Josephem Davidovitsem v letech 1976 – 1979. Samotný pojem geopolimer byl Davidovitsem definován jako materiál, který vzniká anorganickou polykondenzací tzv. geopolimerací. Podle Davidovitse (2008) NMR spektra ^{27}Al produktu musí mít pík pouze při 55 ppm (obr. 1).



Obr. 1 – Obrazová dokumentace k Davidovitsově definici geopolimeru (Škvára, 2007)

Al se musí nacházet pouze v koordinaci 4. Jinak podle něj nemůže být produkt nazýván jako geopolimer, nýbrž pouze jako alkalicky aktivovaná látka. Tato definice geopolimeru je velmi úzká a velice přísná. Podle Davidovitsova pojetí by těmto podmínkám odpovídala pouze hmota vzniklá alkalickou aktivací čistého metakaolínu. Z toho důvodu zde podle Škváry (2007) vyvstává řada otázek:

- Jsou geopolymery látky vzniklé pouze z čistého metakaolínu nebo také ze zcela odlišných surovin jako je popílek a vysokopecní struska?
- Jsou látky obsahující Al v koordinaci 6, např. ze zbytků mullitu, také geopolymery?
- Jsou látky obsahující i fázi C-S-H (termín objasněn níže) také označitelné jako geopolymery?
- Jsou geopolymery látky vznikající pouze při 20 °C nebo i při hydrotermální syntéze nebo při vyšší teplotě?

Podle Šulce et. al. (2008); Swanepoela et. al. (2002) a dalších geopolymery mohou také vznikat alkalickou aktivací odpadního popílku, vysokopecní strusky a kalcinovaného zeolitu. V případě, že nebudeme brát doslova Davidovitsovu definici geopolimeru, dostáváme se k velmi rozsáhlé a nové skupině anorganických pojiv, které představují značný ekologický a energetický potenciál. Podle Škváry (2007) jsou geopolymery anorganické polymerní materiály, které jsou připravovány polykondenzační reakcí základních hlinitokřemičitanových materiálů, která probíhá v zásaditém prostředí za teploty pod 100 °C a za normálního tlaku. Geopolymery nevznikají přirozenými geologickými procesy, ale jsou připraveny uměle. Jsou to materiály,

kteře se vyskytují na rozhraní mezi hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály (Machovský, 2009). Geopolymery jsou amorfni alkalické alumosilikáty s prostorovou strukturou podobnou zeolitickým prekurzorům (Škvára, 2007). Společným rysem alkalicky aktivovaných alumosilikátových materiálů je přítomnost fáze:



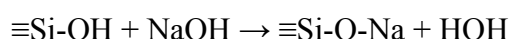
kde n je stupeň polykondenzace, M je monovalentní kation (Na^+ , K^+) a z je 1, 2 nebo více než 3. Fázi výše uvedeného vzorce lze nazvat jako fáze podobná zeolitu (analogie s „fází podobné tobermoritu“, dnes nazývaná fáze C-S-H) (Škvára, 2007).

3 Geopolymerizace a struktura geopolymery

Geopolymerizace je chemická reakce, při které reagují výchozí alumosilikátové materiály za silně alkalických podmínek. Podstatou geopolymerizace je alkalická aktivace. Alkalická aktivace je složitý, několikafázový proces, který nebyl do dnešní doby zcela jasně pochopen. Na základě dnes dostupných zjištění může být alkalická aktivace popsána jako reakce výchozího alumosilikátového materiálu v silně alkalických podmínkách, při které dochází k rozrušení Si-O-Si vazeb (Davidovits ji nazývá depolymerizací) a vzniku oligomerů, tvořených Si, Al, O, OH, po níž se srážením vytvářejí nové fáze (Škvára, 2007).

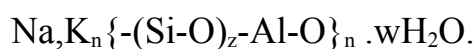


(rozrušení vazeb Si-O-Si v silně alkalickém prostředí, $pH > 12$)



(neutralizace silanolátové skupiny)

Neodmyslitelným rysem této reakce je zahrnutí atomů Al do původní Si-O-Si struktury. Následně se tvoří alumosilikátové gely (zeolitické prekurzory), jejichž složení lze vystihnout vzorcem:



Podle Machovského (2009) a Minaříkové (2005) lze geopolymerizační proces shrnout do tří fází:

1. Uvolňování Si a Al atomů z původního výchozího materiálu pomocí hydroxylových iontů:

Pokud se výchozí materiál dostane do kontaktu s alkalickým roztokem, tak dochází k rozpouštění základního materiálu (Al_2O_3 a SiO_2) a z pevné látky do roztoku přechází v podobě křemičitanu a tetrahydroxohlinitanu.

2. Transport a orientace nebo kondenzace prekurzorových iontů do monomerů:

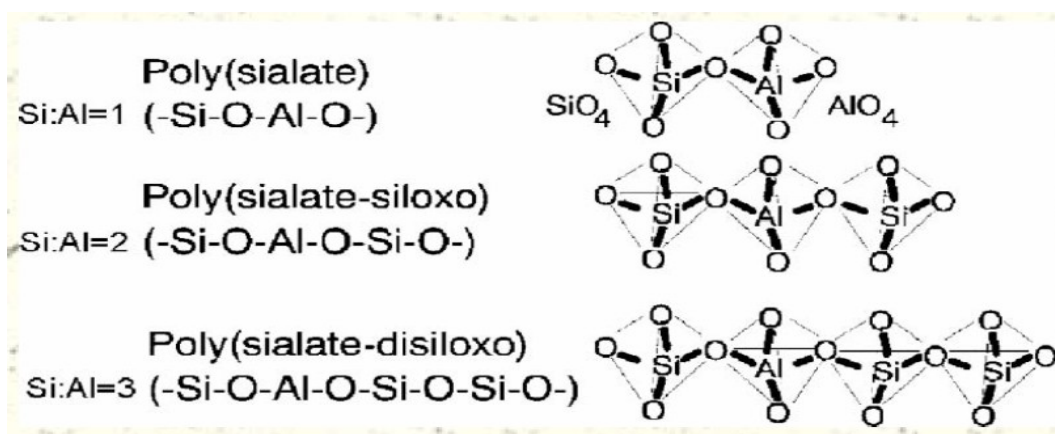
Po rozpouštění části Al_2O_3 a SiO_2 z povrchu částic výchozího materiálu začíná tato část difundovat do gelové fáze. Tento proces způsobuje snížení koncentrace těchto složek na povrchu hlinito - křemičitých částic, což se projevuje dalším rozpouštěním Al_2O_3 a SiO_2 z povrchu částic.

3. Polykondenzace / polymerace monomerů do polymerických struktur:

V této fázi se do geopolymerizace zapojuje jedna z nejdůležitějších reagujících látek a to je křemičitan. Křemičitan polykondenzuje s hlinitanem do té doby, než se Al_2O_3 rozpustí z povrchu hlinitokřemičitanového výchozího materiálu. Tato fáze je významně ovlivněna vyšším pH a vyšší teplotou.

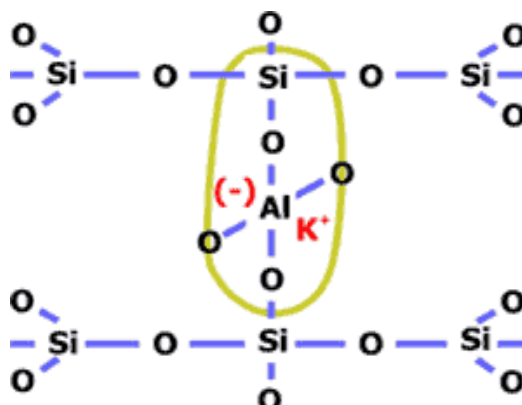
Lze obecně říci, že jakákoli pucolánová směs (tj. přírodní nebo průmyslová křemičitá nebo hlinito – křemičitá látka používaná jako jedna ze složek cementu) nebo zdroj křemíku a hliníku, který je snadno rozpustný v alkalickém roztoku, působí jako zdroj geopolymerních prekurzorů a tak se hodí pro geopolymerizaci (Khale a Chaudhary, 2007). Podle tzv. cementářské notace (C je CaO , S je SiO_2 , A je Al_2O_3 a H je H_2O) v závislosti na chemickém složení výchozích materiálů a reakčních podmínkách mohou vznikat C-S-H i C-A-H fáze. Tyto probíhající reakce se označují jako reakce polykondenzačního typu. Polykondenzace je stupňovitá reakce, při níž dochází k propojení aniontů Al a Si přes kyslíkové můstky a k uvolňování vody (Machovský, 2009).

Jednou z podmínek alkalické aktivace je koncentrace pevných látek v roztoku. Ve značně zředěných suspenzích, kde w (poměr pevná / kapalná fáze) $> 1-10$, vznikají převážně krystalické produkty typu zeolitů například analcim $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sodalit $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$, heulandit $(\text{Na,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Škvára, 2007). Takto se získávají umělé zeolity. Na druhé straně, při vyšší koncentraci pevné fáze, $w < 1$, vznikají amorfny produkty, jejichž názvosloví vytvořil Davidovits (Škvára, 2007). Byl jím zaveden termín sialát, jímž označuje oxid hlinitokřemičitanu. Podle obr. 2 je toto názvosloví založeno na poměru Si / Al. Jestliže je poměr Si / Al = 1, tak je produkt nazýván jako poly(sialát) se vzorcem (-Si-O-Al-O-). Pokud je Si / Al = 2, amorfny produkt se nazývá termínem poly(sialát – siloxo) se vzorcem (-Si-O-Al-O-Si-O-). Je-li poměr Si / Al = 3, pak se amorfny produkt nazývá jako poly(sialát – disiloxo) se vzorcem (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) (Škvára, 2007).



Obr. 2 – Názvosloví amorfních produktů alkalické aktivace (Davidovít 2008)

Geopolymerizací vzniklý geopolymerní materiál je tvořen základní trojrozměrnou polymerní strukturou, která se skládá z alumosilikátové fáze. Trojrozměrná prostorová struktura geopolymerní směsi může být vyjádřena jako suma tetraedrů SiO_4 a AlO_4 , které jsou spojeny přes sdílené atomy kyslíku. Několikanásobným spojováním tetraedrů SiO_4 a AlO_4 přes atomy kyslíku dochází k tvorbě kruhů či řetězců, spojených přes Si – O – Al můstky (Škvára, 2007) (obr. 3).

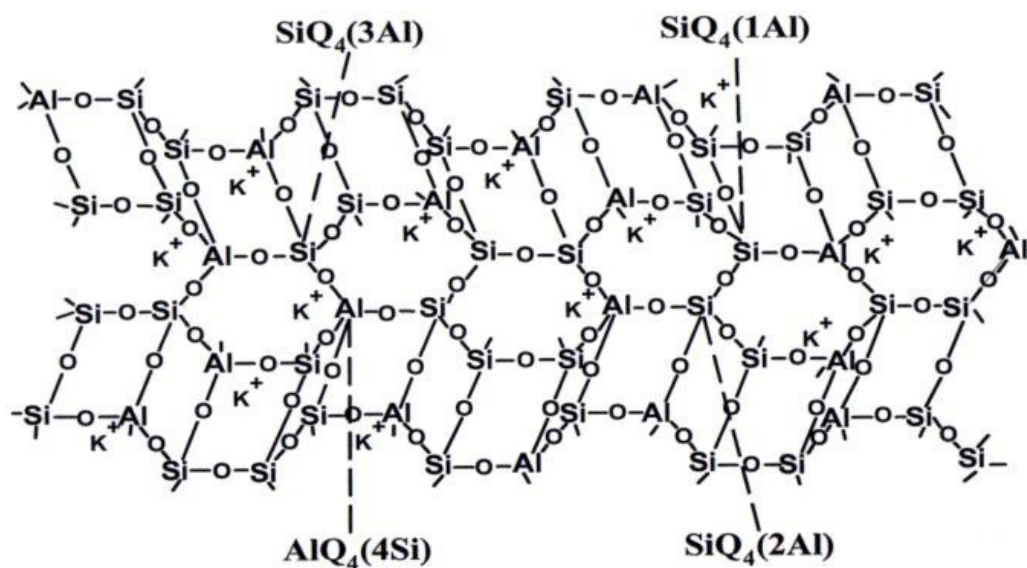


Obr. 3 – Řetězec Si – O – Al (Machovský, 2009)

Skupiny AlO_4 v geopolymerním materiálu, respektive $\text{Al}(\text{OH})_4$ v nedokonale polymerizovaném materiálu mají negativní náboj. Z tohoto důvodu musí být tento negativní náboj vyrovnáván pozitivními ionty, jako jsou Na^+ , K^+ a Ca^{2+} (Machovský, 2009), aby bylo dosaženo neutrality. Stále není jasné, zda tyto ionty jednoduše hrají roli vyrovnávačů náboje nebo jsou aktivně vázány do matrice (Thakur a Ghosh, 2011).

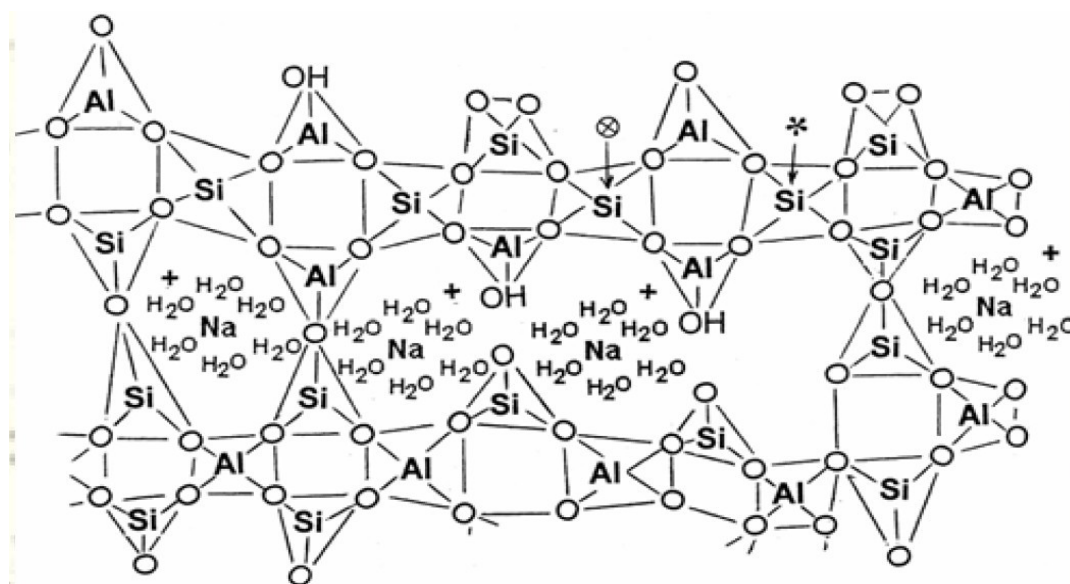
Škvára (2007) ve své publikaci uvádí, že pro výklad, jak nahlížet na strukturu geopolymeru

jsou k dispozici dva pohledy. První z nich, ten starší, byl navrhnut prof. Josephem Davidovitsem. Ten na strukturu geopolymery nahlíží jako na monolitický, jednotlý neporézni materiál. Obrazová prezentace Davidovitsova pohledu na strukturu geopolymery je představena na obr. 4.



Obr. 4 – Struktura podle Davidovitse (Škvára, 2007)

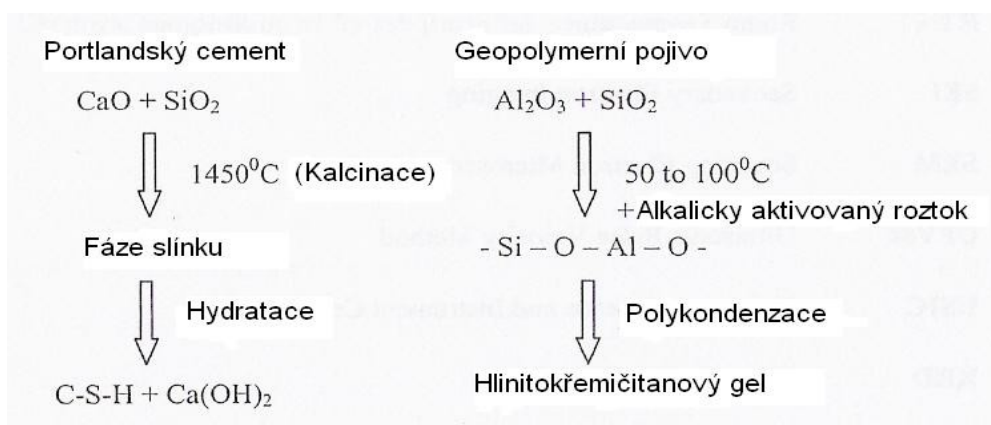
Soudobý (moderní) pohled na strukturu geopolymery je takový, že ve struktuře se objevuje určité náhodné uspořádání komponent (obr. 5).



Obr. 5 – Soudobý pohled na strukturu geopolymery (podle Škvára, 2007)

Tento popis struktury souhlasí s výsledky, které byly do této doby prezentovány. Z obrázku 5 může být pozorováno, že v tomto případě nemá geopolymerní směs jednotlivou strukturu typu

polysialát-silixo (Škvára, 2007). Struktura jeví náhodné 3D uspořádání. Mezi jednotlivými spojenými řetězci tetraedrů SiO_4 a AlO_4 jsou póry o velikosti nm až μm , které obsahují vodu, jež hraje roli jen jako nosič alkalického aktivátoru. Voda je přítomná také v gelu. V tomto může být spatřován rozdíl mezi strukturou geopolymerního materiálu a hydratovaného portlandského cementu, kde je voda spotřebovávána na hydrataci slínekových minerálů (Škvára, 2007). Další srovnání struktury geopolymerního materiálu a betonu na bázi portlandského cementu vypovídá o tom, že beton obsahuje amorfni a krystalické hydráty ve své struktuře běžně (např. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (obr. 6), zatímco geopolymerní materiál obsahuje amorfni a krystalické hydráty pouze, když je v matici přítomna struska nebo látka obsahující Ca (Škvára, 2007).



Obr. 6 – Porovnání běžného a geopolymerního pojiva (Thakur a Ghosh, 2011)

Škvára (2007) dále uvádí, že struktura geopolymerního materiálu je velice podobná skelné struktuře, pouze s tím rozdílem, že sklo je prakticky neporézní a neobsahuje vodu. Jak již bylo napsáno, struktura geopolymerního materiálu vykazuje podobnost se strukturou zeolitu. Podobnost struktury spočívá v propojení struktury Si - O - Al přes „kyslíkové můstky“. Samotná struktura zeolitu také obsahuje dutiny, v nichž jsou přítomny molekuly vody a ionty Na^+ a K^+ (Škvára, 2007).

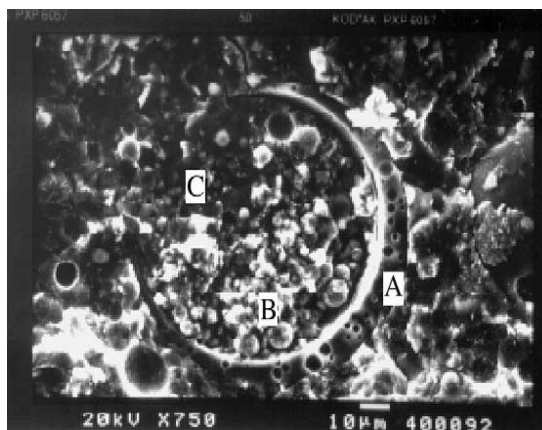
Struktura geopolymerního materiálu je zodpovědná za užitečné vlastnosti, jež dovolují geopolymerní směsi uvažovat jako náhradu běžných betonů z portlandského cementu (kapitola 5).

3.1 Mikrostruktura geopolymerního materiálu

Mikrostruktura alkalicky aktivovaných popílků se mění s jejich chemickým složením. Podle Khale a Chaudhary (2007) po geopolymerní reakci všechny hlavní, metodou rentgenové difrakce nalezené difrakční píky Si - Al minerálů zůstaly nebo se mírně snížily. To naznačuje, že ne všechny Al - Si minerály se zcela rozpustily do gelové fáze. Tíž autoři dále uvedli, že nebyly nalezeny žádné nové píky, což znamená, že nebyly vytvořeny žádné nové hlavní

krystalické fáze. Panias et al. (2007) uvedli, že nerozpuštěné částice popílku jsou sice velmi dobře zakomponovány do hlinitokřemičitanové geopolymerní matrice, avšak rozhraní nerozpuštěné částice popílku – amorfni geopolymerní matrice tvoří nejcitlivější oblast geopolymerního materiálu při zkoušce mechanické pevnosti. Puertas, Jiménez (2002) studovali geopolymerní matici vyrobenou z popílku, strusky a alkalického aktivátoru. Uvedli, že hlavní reakční produkt odpovídá hydratovanému křemičitanu vápenatému. Polymerační stupeň tohoto silikátu je pozitivně ovlivněn dobou reakce. Tento typ produktu je odvozen hlavně od alkalické aktivace vysokopeční strusky, která je bohatá na Ca, což umožňuje tvorbu centrální vrstvy Ca – O, jež je spojena přes Al s lineárním řetězcem křemičitanových tetraedrů (Puertas, Jiménez, 2002). Důležitou roli zde hraje Na jako vyrovnávač náboje. Autoři dále uvedli, že v důsledku alkalické aktivace popílku vzniká ještě jeden typ reakčního produktu. Jedná se o amorfni alkalický hlinitokřemičitan s 3D strukturou typu zeolitového gelu (Puertas, Jiménez, 2002). Puertas, Jiménez (2002) uvedli, že vznik tohoto produktu je pozitivně ovlivněn reakční dobou, při které dochází k důslednější reakci popílku s alkalickým aktivátorem.

Puertas a Jiménez (2002) zkoumali geopolymery na bázi popílku pomocí EDX analýzy. Body na obr. 7 ukazují tři fáze reakce popílku a alkalického aktivátoru. Bod A odpovídá přibližně popílku, který zůstal nezreagovaný. Částice v bodě B jsou reakčními produkty popílku (Si, Al, Na) a bod C souhlasí s hlavní hmotou geopolymerní matrice, kde je vysoký obsah Ca.



Obr. 7 - Reaktivní vývoj částice popílku (Puertas, Jiménez, 2002)

4 Faktory ovlivňující geopolymeryzaci (alkalickou aktivaci)

Jelikož jsou geopolymery uvažovány jako náhrada obyčejného portlandského cementu, je třeba dostatečně pochopit vliv různých syntézních parametrů na alkalickou aktivaci, jejíž správný a úplný průběh se projeví ve výsledné pevnosti, jak v tlaku, ohybu, tahu, tak mikrostruktuře a porozitě vyrobeného materiálu. Z tohoto důvodu jsou v této části uvedeny a objasněny faktory,

kteře mají nejdůležitější a přímý vliv na geopolymerizaci, s ohledem na pevnost v tlaku.

Podle Thakur a Ghosh (2011) patří mezi nejvýznamnější tyto parametry:

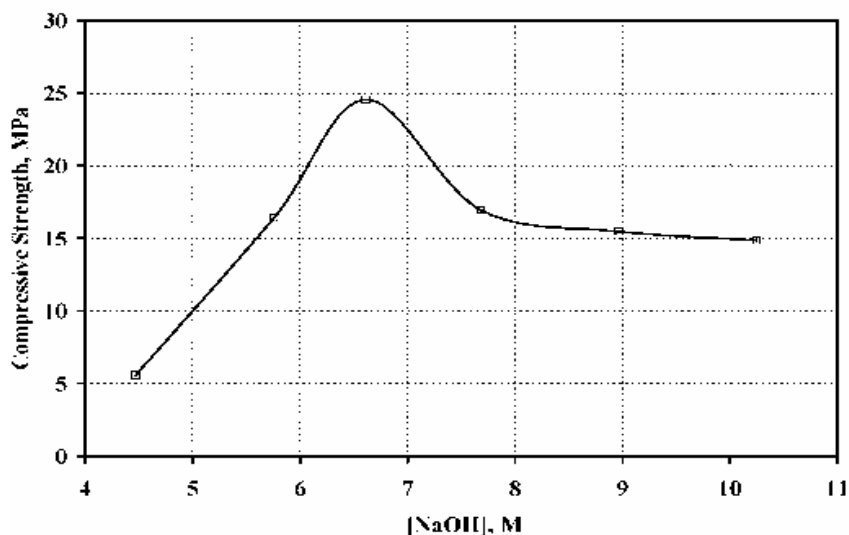
- Vliv obsahu alkálií, který je vyjádřen jako poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Vliv obsahu oxidu křemičitého
- Vliv obsahu vody ve vzorku
- Vliv teploty vytvrzování
- Vliv doby tepelného vytvrzování

Podle Khale a Chaudhary (2007), mimo již uvedených parametrů, jsou neméně důležité:

- pH
- Chemismus výchozího materiálu a jeho forma (kalcinovaný x nekalcinovaný)

4.1 Vliv obsahu alkálií

Koncentrace alkálií je jedním z nejdůležitějších faktorů geopolymerizace. S rostoucí koncentrací hydroxylových iontů se zvyšuje rozpustnost výchozího hlinitokřemičitanového materiálu (Khale a Chaudhary, 2007). Je všeobecně přijímáno, že míra rozpouštění hlinitokřemičitanových fází v popílku je přímo závislá na povrchové koncentraci hydroxylových iontů. Zvyšování koncentrace alkálií v geopolymerním systému taktéž zvyšuje koncentraci hydroxylových iontů na povrchu částic popílku, což vyústí ve vyšší míru rozpouštění fází Si a Si – Al z popílku a tím dochází k podpoře celého geopolymerizačního procesu (Thakur a Ghosh, 2011). Zvýšení koncentrace Si a Al ve vodné fázi geopolymerního systému je nezbytné pro zahájení tvorby oligomerních prekurzorů a tedy polykondenzace, což je nejdůležitější proces pro rozvoj pevnosti v geopolymerních materiálech. Khale a Chaudhary (2007) ve svém článku uvedli, že KOH vylouží podstatně více Si a Al z výchozího materiálu ve srovnání s NaOH a že přídavek K_2O snížil výskyt trhlin ve výsledném geopolymerním materiálu. Stejní autoři na druhé straně uvedli, že vyšší koncentrace NaOH je prospěšnější ve vývoji vyšší pevnosti výsledné geopolymerní matrice. Na obrázku 7 je zobrazena závislost pevnosti v tlaku na koncentraci NaOH.



Obr. 7 - Pevnost v tlaku v závislosti na koncentraci hydroxidu sodného ve vodné fázi
(Panias et al., 2007)

Podle obr. 7 není pevnost v tlaku geopolymérů monotónní funkcí koncentrace NaOH ve vodné fázi geopolymerního systému. Pevnost v tlaku stoupá s rostoucí koncentrací NaOH ve vodné fázi, která se zvýšila z 4,47 na 6,6 M a pak se snižuje s dále rostoucí koncentrací NaOH až do 10,25 M (Panias et al., 2007). Při extrémně vysoké alkalitě dochází k minimalizaci koncentrace oligomerních silikátových iontů ($\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_6^{2-}$) ve vodné fázi, a tím se zpomaluje proces polykondenzace (Panias et al., 2007), což se projevuje propadem pevnosti v tlaku z 25 na 15 MPa.

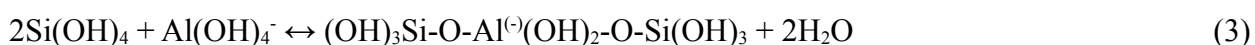
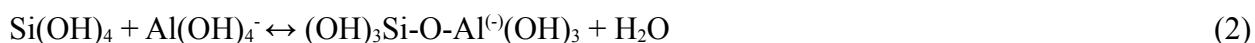
Vyšší obsah alkálií též významně ovlivňuje (zlepšuje) mikrostrukturu konečného produktu geopolymérizace. Zvýšení obsahu alkálií vede ke snížení počtu a velikosti nezreagovaných sférických částic popílku, což indikuje zvýšenou tvorbu hlinitokřemičitanového gelu (Thakur a Ghosh, 2011).

4.2 Vliv obsahu oxidu křemičitého

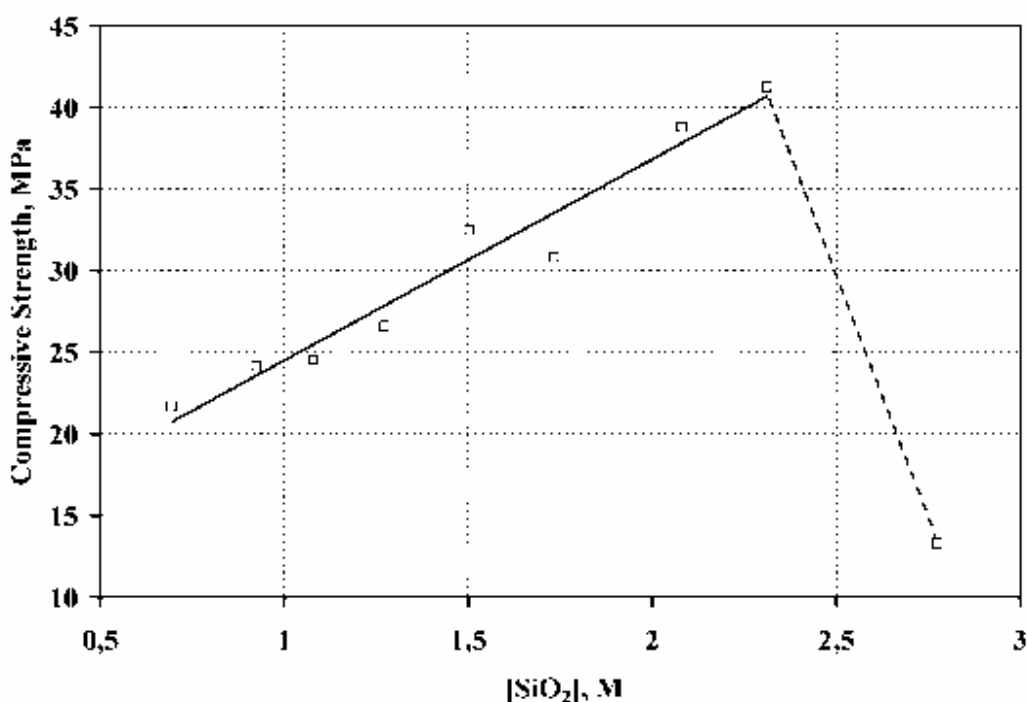
Rozpustný oxid křemičitý je základním faktorem geopolymérizace. Poskytuje vodnou fázi geopolymerního systému s rozpustnými křemičitany, které jsou nezbytné pro zahájení tvorby oligomérů, a tedy polykondenzace křemičitanových a / nebo hlinitokřemičitanových oligomérů, čímž se podstatně zvyšuje účinnost geopolymérizace, což má velmi výrazný vliv na rozvoj a podporu pevnosti výsledného geopolymerního materiálu (Panias et al., 2007). Funkce rozpustných křemičitanů je prezentována jako poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, jinak nazývaný jako alkalický modul (Panias et al., 2007). Tíž autoři ve svém článku uvedli, že zvyšující se poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$,

způsobený přidavkem rozpustných silikátů sodíku, zlepšuje mechanické vlastnosti geopolymerní matrice. Na obr. 8 je uvedena závislost pevnosti v tlaku vyrobených geopolymerních směsí na koncentraci oxidu křemičitého ve vodné fázi.

Jak koncentrace Si a Al ve vodné fázi po smísení aktivátoru a pevné fáze postupně narůstají, dochází mezi vzniklými hydroxykomplexy k určitým chemickým reakcím. Tyto reakce vyúsťují v tvorbu geopolymerních prekurzorů, které jsou oligomerními speciemi (vícejádrovými hydroxy-komplexy), složenými z polymerních vazeb typu Si-O-Si a Si-O-Al, jak to popisují chemické rovnice (1) – (3).



Přítomnost rozpustných silikátů v alkalické vodné fázi geopolymerního systému zesiluje tvorbu oligomerů. Rozpustné silikáty ve vodné fázi zvyšují podstatně koncentraci Si, čímž posunují hlavně reakci (1) ve směru k tvorbě Si-O-Si specií, a také reakce (2) a (3) směrem k tvorbě Si-O-Al oligomerů. Tím roztoky alkalických silikátů použité při syntéze geopolymerních směsí dodávají systému silikátové oligomery potřebné pro vývin geopolymerní stavby (Giannopoulou a Panias, 2007).



Obr. 8 - Pevnost v tlaku vs. koncentrace oxidu křemičitého ve vodné fázi (Panias et al., 2007)

Podle obr. 8 se pevnost v tlaku produkovaných geopolymérů zvyšovala téměř lineárně se zvyšujícím se obsahem křemíku ve vodné fázi. Autory - Paniasem et al. (2007) - zde prezentovaná hodnota 2,31 M je jakási mezní hodnota, při jejímž překročení se geopolymerní pasta stává viskóznější a hůře zpracovatelnou. Thakur a Ghosh (2011) ve své studii při prezentaci výsledků taktéž uvedli určitou hodnotu, při jejímž překročení již vzorky nebyly schopny přijmout tvar formy a výsledné pevnosti v tlaku byly velmi sníženy. Může zde tedy být vysloven závěr, že poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ není nekonečný, ale má horní limit, který je určen viskozitou výsledné geopolymerní pasty (Panias et al., 2007; Thakur a Ghosh, 2011).

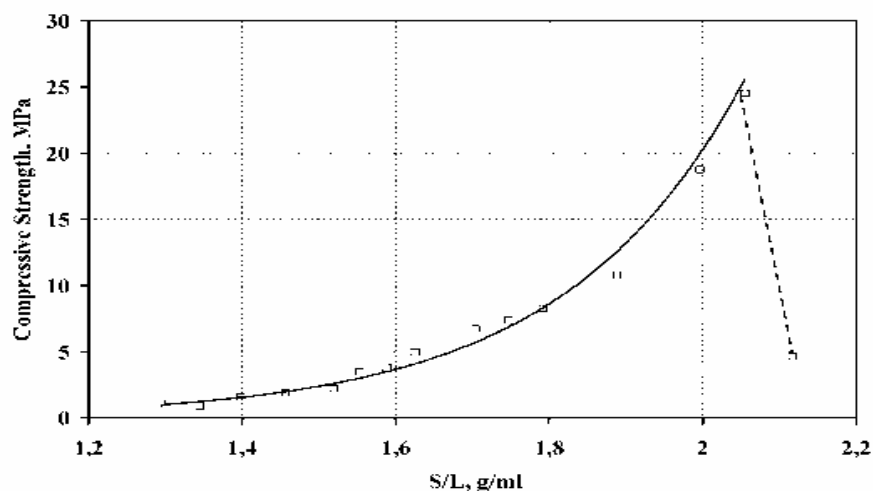
Thakur a Ghosh (2011) ve své studii zvyšovali již známé množství oxidu křemičitého v geopolymerním systému přidávkem rozpráškovaného oxidu křemičitého za účelem podpory vzniku většího množství oligomerních prekurzorů a dosažení razantnějšího průběhu polykondenzace. Titíž autoři došli k závěru, že reaktivní oxid křemičitý kontroluje míru polykondenzace Si a Al v hlinitokřemičitanovém gelu. Avšak při vysokém obsahu oxidu křemičitého nebyla favorizována polykondenzace hlinitokřemičitanového gelu, ale spíše tvorba zeolitů (Thakur a Ghosh, 2011).

Vyšší obsah oxidu křemičitého též významně ovlivňuje (zlepšuje) mikrostrukturu výsledného geopolymerního materiálu. Zvýšení obsahu oxidu křemičitého vede téměř k úplnému rozpouštění větších částic popílku nebo alespoň k redukci na menší velikost, což umožňuje, aby byla konečná mikrostruktura materiálu hustější a jemnozrnější. Tento fakt indikuje vyšší stupeň reakce mezi hlinitokřemičitanovým výchozím materiálem a aktivátorem, jež vyúsťuje ve vyšší pevnost v tlaku (Thakur a Ghosh, 2011).

4.3 Vliv obsahu vody ve vzorku

Obsah vody je stěžejním parametrem syntézy geopolymérů, jež se okamžitě projevuje na výsledné pevnosti v tlaku. Obsah vody při syntéze geopolymérů určuje hmotnostní poměr pevné ku kapalné fázi (S/L) výchozích materiálů v geopolymerních maticích (Panias et al., 2007). Hmotnost pevné fáze je suma celkového množství popílku + hmotnost pevných částic v aktivačním roztoku (Thakur a Ghosh, 2011). Jak obsah vody při syntéze klesá, koncentrace NaOH ve vodném roztoku se výrazně zvyšuje (Panias et al., 2007). Jak již bylo napsáno v podkapitole 4.1, zvyšující se obsah alkálií způsobuje zrychlení rozpouštěcích reakcí výchozích materiálů, z nichž se uvolňuje větší množství Si a Al, které podporují formování Si a/nebo Si-Al oligomerů, následný proces polykondenzace oligomerů a vytvrzování celého systému. Podle Panias et al. (2007) tedy pokles obsahu vody při syntéze geopolymerních

materiálů vede k podpoře tvorby oligomerů, polykondenzaci oligomerů a zpevnění celého geopolymerního systému. Na obr. 9 Panias et al. (2007) prezentovali pevnost v tlaku jako funkci hmotnostního poměru pevné ku kapalné fázi.



Obr. 9 - Pevnost v tlaku versus poměr S/L geopolimerů syntetizovaných s různým obsahem vody (Panias et al., 2007)

Podle obr. 9 pevnost v tlaku geopolymerních kompozitů stoupá téměř exponenciálně s poměrem S/L. Podle Paniase et al. (2007) jsou všechny stupně geopolymerního procesu pozitivně ovlivněny poklesem obsahu vody ve vodné fázi syntézy a tím jsou zajištěny lepší mechanické vlastnosti geopolymerních materiálů. Avšak pokračující snižování obsahu vody při syntéze může způsobit nedostatečné zvlhčení částic popílku, což negativně ovlivňuje funkčnost pasty (viskozitu) a to jí dělá velmi obtížně zpracovatelnou a obtížně převeditelnou do formy, při čemž bylo potřeba použití tlaku při formování (Panias et al., 2007; Thakur a Ghosh, 2011; Khale a Chaudhary, 2007). Tento fakt dokumentuje obr. 9, kde v případě studie Paniase et al. (2007) je prezentována určitá optimální hodnota 2,12 g/ml, při jejímž překročení je množství kapalné fáze v systému již tak malé, že se pasta stává viskózní a špatně zpracovatelnou. Avšak při hodnotách menších než je tato studovaná hodnota, je v systému kapalné fáze více, což způsobuje zředění množství alkálií ve vodném roztoku a dochází tak k omezení rozpouštění výchozího hlinitokřemičitanového materiálu, což se projevuje slabou polykondenzací oligomerů a následně nízkou pevností v tlaku konečného produktu (Thakur a Ghosh, 2011). Obtížné zpracování a vysoká viskozita pasty velmi výrazně snižuje pevnost v tlaku výsledných geopolymerních matric, projevující se prasklinami ve vnitřní struktuře vzorku.

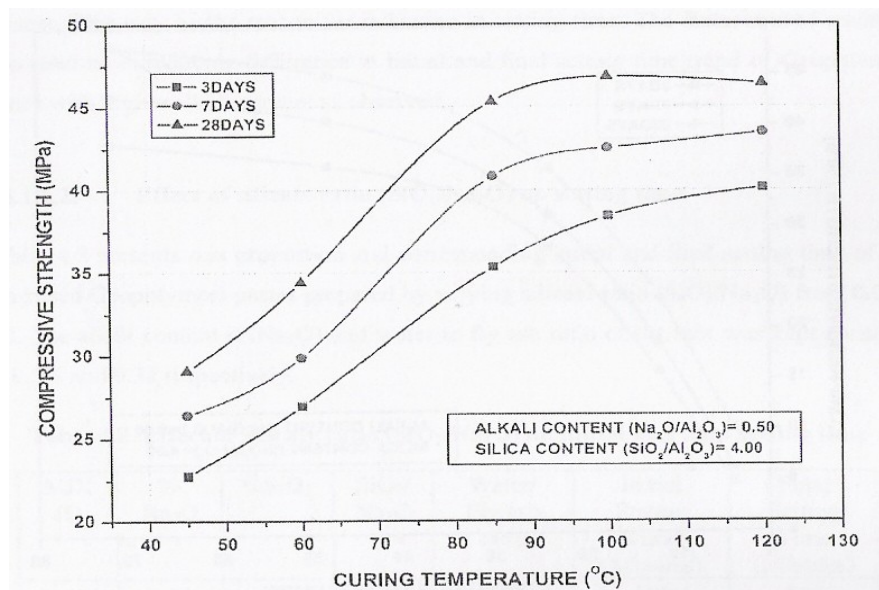
Na základě výsledků studií autorů Panias et al. (2007); Khale a Chaudhary (2007); Thakur a Ghosh (2011) lze učinit závěr, že kompromis obsahu vody mezi pozitivním (pevnost)

a negativním (vysušení) ovlivněním pasty závisí na druhu výchozího hlinitokřemičitanového odpadního materiálu (popílek, metalurgická struska, přírodní materiál, atd.). Obsah vody v systému by měl být minimalizován tak, aby byly podpořeny všechny stupně geopolymerizačního procesu a zároveň byla udržena dostatečná zpracovatelnost geopolymerní pasty (Thakur a Ghosh, 2011; Panias et al., 2007).

4.4 Vliv teploty vytvrzování

Teplota vytvrzování je důležitým faktorem tuhnutí geopolymerní matrice. Podle Khale a Chaudhary (2007) jsou geopolymerní reakce zrychleny nárůstem teploty. Při pokojové teplotě jsou reakce aktivátoru a popílku extrémně pomalé, což potvrzují výzkumy Khale a Chaudhary (2007); Thakur a Ghosh (2011). Vystavení materiálu zvýšené teplotě tedy podporuje geopolymerizační proces. Při termálním vytvrzování obvykle dochází k významnějšímu rozpouštění základního materiálu, což se projevuje zvýšenou rychlostí a rozsahem geopolymerizační reakce (Thakur a Ghosh, 2001). Tiž autoři dále uvádějí, že zvyšující se teplota podporuje vyšší stupeň aktivace materiálu a tím je zrychlena geopolymerizační reakce. Avšak velmi vysoká teplota vede k příliš rychlému vytvrzení geopolymerní pasty. Proto je důležité, aby byla nalezena optimální vytvrzovací teplota, která by balancovala mezi zvýšením rychlosti rozpouštění geopolymerních prekurzorů a prevencí rychlého vytvrzení materiálu (Thakur a Ghosh, 2011; Khale a Chaudhary, 2007).

Na obr. 10 je dána do souvislosti pevnost v tlaku konečných geopolymerních materiálů s vytvrzovací teplotou. Obrázek 10 jasně ukazuje, že míra geopolymerizační reakce roste s rostoucí teplotou, což se projevuje zlepšením pevnosti v tlaku (Thakur a Ghosh, 2011). Je z něj vidět, že pevnost v tlaku se zvyšuje téměř lineárně se zvýšením teploty vytvrzování ze 45 na 85 °C. Nicméně další zvýšení vytvrzovací teploty se již neprojevuje ve výrazném zlepšení pevnosti v tlaku finálního výrobku.



Obr. 10 – Efekt vytvrzovací teploty na konečnou pevnost v tlaku (Thakur a Ghosh, 2011)

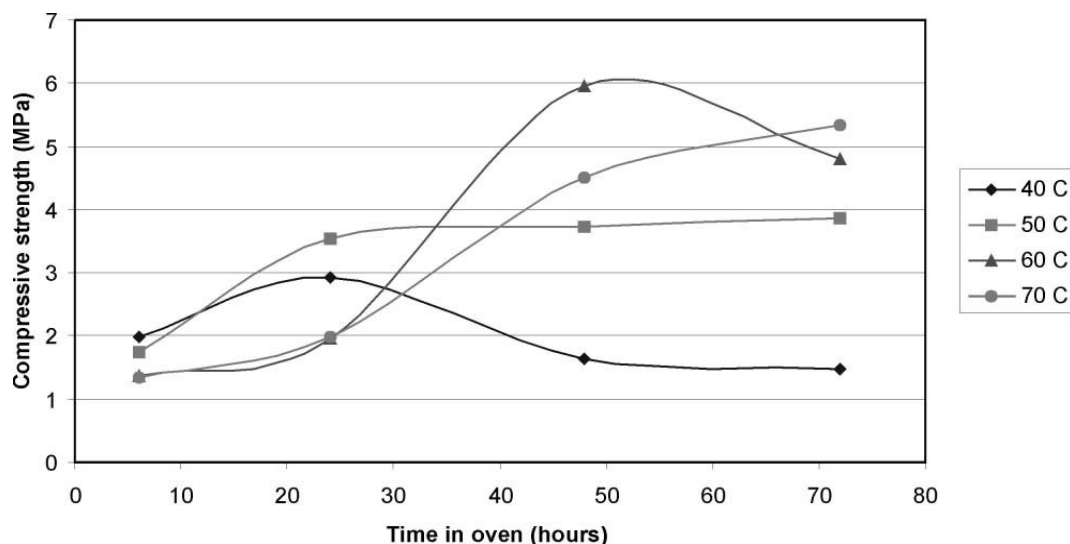
Khale a Chaudhary (2007) ve své studii dospěli k závěru, že vytvrzování za zvýšené teploty je efektivní v rozsahu 30 – 90 °C, čímž dochází k podpoře geopolymerizační reakce.

4.5 Vliv doby tepelného vytvrzování

Doba tepelného vytvrzování je parametr, který taktéž velmi výrazně ovlivňuje konečnou pevnost v tlaku geopolymerních matric. Jak již bylo napsáno v podkapitole 4.4, zvyšující se teplota podporuje rozpouštění výchozích hlinitokřemičitanových materiálů. Zvyšující se teplota vytvrzování podporuje nárůst pevnosti v tlaku výsledných materiálů pouze do určité hranice, při jejímž překročení dochází ke krystalizaci zeolitu ve struktuře geopolymerní směsi, čímž se snižuje konečná pevnost v tlaku (Khale a Chaudhary, 2007). Při vytvrzování směsi po delší dobu za nízkých teplot je omezena reakce, projevující se možností tvorby většího množství hlinitokřemičitanových prekurzorů, které jsou dostupné pro tvorbu gelu (Thakur a Ghosh, 2011).

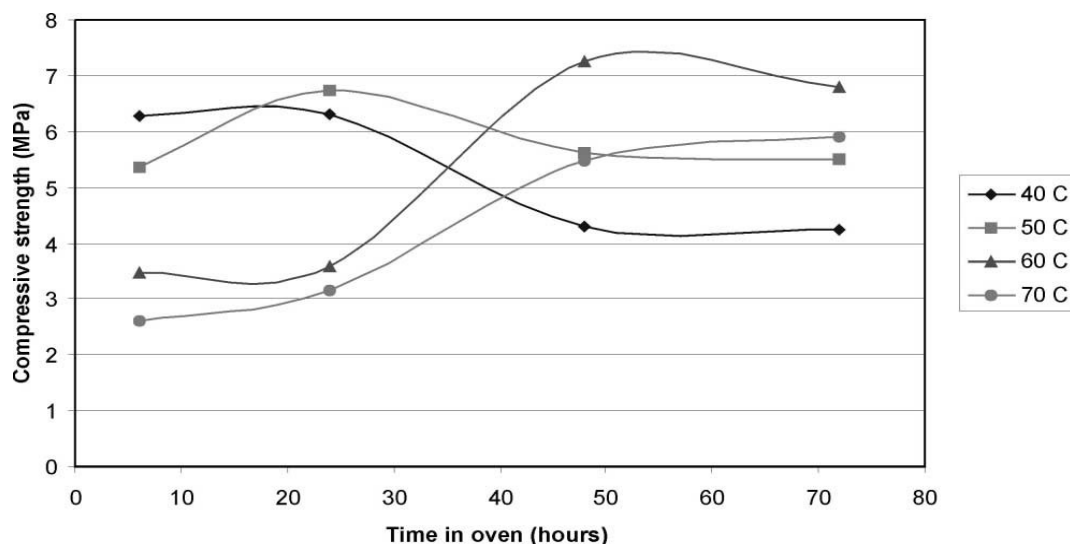
Swanepoel a Strydom (2002) na obr. 11 prezentovali vývoj pevnosti v tlaku za různých teplot u vzorků po 7 dnech vytvrzování. Podle obrázku 11 nejvyšší pevnosti dosáhl vzorek, který byl 7 dnů starý a byl zahříván při teplotě 60 °C po dobu 48 hodin. Bylo pozorováno, že pevnost v tlaku se pro všechny vzorky zvedla tím více, čím déle byl vzorek zahříván při udržování stálé teploty. Výjimku tvořil pouze vzorek zahříváný při teplotě 60 °C, který vykazoval snížení pevnosti v tlaku po zahřívání po dobu 72 hodin. Při teplotě vytvrzování 40 °C a 50 °C bylo pozorováno jakési zploštění grafu po 48 hodinách, což lze připsat tomu, že první zvýšení

pevnosti v tlaku bylo v důsledku fyzikálních změn ve vzorku, např. snížení obsahu vody ve vzorku (Swanepoel a Strydom, 2002). Na druhé straně vzorky, které byly vytvrzeny při 60 nebo 70 °C vykazovaly vyšší dosaženou pevnost v tlaku, což je projevem rychlejší geopolymerizační reakce (Swanepoel a Strydom, 2002).



Obr. 11 - Vývoj pevnosti v tlaku po 7 dnech za různých teplot (Swanepoel a Strydom, 2002)

Titíž autoři na obr. 12 prezentovali vývoj pevnosti v tlaku po 28 dnech za různých teplot vytvrzování. Z obrázku 12 je zřejmé, že u vzorků vytvrzených za teplot 40 °C a 50 °C dochází po delším časovém úseku tepelného vytvrzení ke snížení výsledné pevnosti v tlaku, což je podle Swanepoela a Strydoma (2002) výsledkem hlavně fyzikálních změn. Na druhé straně vzorky vytvrzeny za teplot 60 °C a 70 °C vykazovaly téměř konstantní pevnosti v tlaku při delším časovém úseku tepelného vytvrzení. Swanepoel a Strydom (2002) to připisují hlavně trvalým chemickým změnám ve struktuře geopolymerní směsi.



Obr. 12- Vývoj pevnosti v tlaku po 28 dnech za různých teplot (Swanepoel a Strydom, 2002)

V různých studiích autoři navrhuji různé teploty a doby tepelného vytvrzování. Tento fakt je způsoben především použitím odlišných výchozích materiálů, které se liší svým chemickým složením a charakterem vzniku (teplota vzniku, technologie spalování výchozího materiálu). Swanepoel a Strydom (2002) ve své studii pro vytvrzování geopolymérů složených z popílku ze spalování uhlí, kaolinitu a aktivátoru s NaOH navrhuji jako optimální podmínky vytvrzení při 60 °C po dobu 48 hodin. Oproti tomu Thakur a Ghosh (2011), pro směs geopolyméru z nízko vápenatého popílku, jemného písku a aktivátoru s NaOH, navrhuji teplotu vytvrzení při 85 °C po dobu 48 hodin.

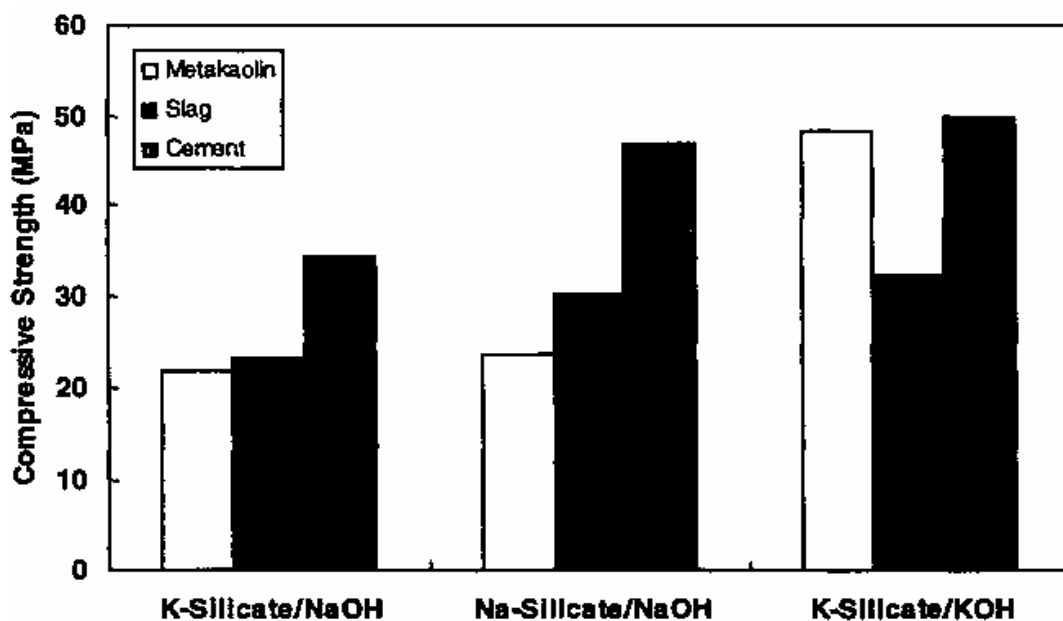
4.6 Vliv pH

Jako jeden z nejvýznamnějších faktorů geopolymérisace, jež se projevuje v konečné pevnosti v tlaku, se jeví pH. Phair a Van Deventer (2000) ve své studii zkoumali mechanické vlastnosti, zpracovatelnost a vyluhování těžkých kovů v závislosti na změně pH. Zjistili, že viskozita vzorku obecně klesá s rostoucím pH. Tento fakt taktéž potvrdili Khale a Chaudhary (2007). Dále Phair a Van Deventer (2000) přišli na to, že při nižším pH byla geopolymerní směs velmi viskózní a chovala se spíše jako typická cementová pasta. Naopak při vyšším pH směs dosáhla pružnějšího gelového stavu, tudíž byla méně viskózní a snadněji se lila do forem. Je to způsobeno zřejmě tím, že za podmínek vyššího pH geopolymerní pasta obsahovala větší množství kapaliny v gelu, což se projevilo její menší viskozitou a lepší zpracovatelností (Khale a Chaudhary, 2007).

S rostoucím pH převažují menší silikátové oligomerní a monomerní řetězce, jež jsou z důvodu

své velikosti snadněji dostupné k reakci s rozpuštěným hliníkem, což vyúsťuje v tvorbu geopolymerní vazby (Phair a Van Deventer, 2000). Vyšší pH podporuje zvýšení množství rozpustného hliníku v gelu, čímž dochází k podpoře geopolymerní reakce (Khale a Chaudhary, 2007).

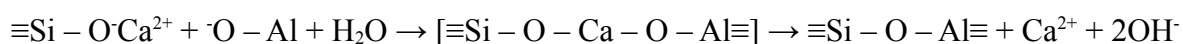
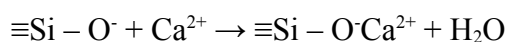
Phair a Van Deventer (2000) ve své studii na obrázku 13 dali do souvislosti vliv různých roztoků křemičitanu alkalického kovu a různých přísad, ať už jde o cement, strusku a metakaolín, na výslednou pevnost v tlaku geopolymery. U všech vzorků autoři zachovali konstantí pH 14.



Obr. 13 - Efekt různých prekurzorních roztoků křemičitanu alkalického kovu na pevnost v tlaku geopolymerních matric založených na popílku, buď s přidavkem metakaolínu, strusky nebo cementu při pH = 14 (Phair a Van Deventer, 2000)

Obrázek 13 ukazuje, že směsi různých roztoků křemičitanu alkalického kovu s různými doplňkovými materiály dávají velice odlišné konečné pevnosti v tlaku geopolymerních pojiv. Vysvětlením, proč směsi aktivované s K – silikátem/KOH dávají vyšší mechanickou pevnost je to, že K^+ je bazičtější ve srovnání s Na^+ (Phair a Van Deventer, 2000). To, že je K^+ více bazické, umožňuje vyšší míru rozpouštění hlinitokřemičitanového materiálu. Další faktem je to, že K^+ má menší hydratační sféru než Na^+ , což umožňuje hustější a důkladnější průběh polykondenzační reakce, jež se následně projevuje zvýšením celkové pevnosti geopolymerní matrice (Phair a Van Deventer, 2000). Z obrázku 13 je zřejmé, že nejvyšší pevnost v tlaku vyvinula směs smíchaná s cementem, následovaná struskou a metakaolínem. Je zajímavé, že geopolymerní matrice v přítomnosti zdroje bohatého na Ca, jako je cement a struska, vyvinuly

nejvyšší pevnost při pH 14. Phair a Van Deventer (2000) jako vysvětlení uvedli, že přítomnost vápníku pravděpodobně zlepšuje formování silikátové a polysialátové sítě a tím dochází ke zpevnění celého systému. Mechanismus zpevnění geopolymerní matrice vápníkem byl popsán jako:



(Phair a Van Deventer, 2000).

Khale a Chaudhary (2007) ve své studii dospěli k závěru, že pH 13 – 14 je nejvhodnější pro tvorbu geopolymérů s lepšími mechanickými vlastnostmi.

4.7 Forma a chemismus výchozího materiálu

Kalcinovaný výchozí materiál, jako je popílek, struska nebo metakaolín vykazují vyšší reaktivitu během geopolymeryzace, než materiály nekalcinované (kaolinit, důlní hlušina) (Xu a Van Deventer, 2002). Podle Khale a Chaudhary (2007) kalcinace v podstatě aktivuje výchozí materiál změnou jeho krystalické struktury na amorfni, čímž se zvyšuje jeho reaktivita. Vypalovací nebo kalcinační teplota jílu ovlivňuje reaktivitu, kdy kalcinace vede ke ztrátě hydroxylů, což má za následek zhroucení a vznik neuspořádané struktury jílu (Xu a Van Deventer, 2002). V případě jílu se provádí kalcinace obvykle v rozmezí 600 – 800 °C. V případě popílků se jedná o dva typy popílků, které vznikají buď při teplotě ~ 840 °C (tzv. spalování ve fluidním loži) nebo více než 1300 °C. První typ popílku je odpadním produktem z nízkoteplotního spalování. Přínosem pro následnou geopolymeryzaci je to, že popílek z nízkoteplotního spalování obsahuje transformované jíly - metakaolín a metailit. V tomto typu popílku se také objevuje křemen transformovaný na tridymit. Druhý typ popílku je odpadním produktem z vysokoteplotního spalování. Tento popílek obsahuje hodně skla, které je amorfni a je tudíž velice snadno napadnutelné alkáliemi, čímž dochází k uvolňování velkého množství Si a Al (Khale a Chaudhary, 2007). Popílek z vysokoteplotního spalování neobsahuje kalcinované jíly. Z pohledu geopolymerní reakce je důležitý poměr SiO₂ : Al₂O₃ : CaO v popílku i strusce. Struska obsahuje velké množství Ca ve formě CaO. Obecně se v průběhu kalcinace ve výchozím materiálu zvyšuje obsah CaO v důsledku úniku CO₂, který vzniká při rozkladu karbonátu. Vysoký obsah CaO snižuje mikrostrukturální porozitu a tím posiluje geopolymerní směs tvorbou amorfni struktury Ca – Al – Si gelu během geopolymeryzace, což má velmi pozitivní vliv

na pevnost v tlaku finálních geopolymerních kompozitů (Khale a Chaudhary, 2007; Xu a Van Deventer, 2002). Geopolymerní směsi, které jsou míchány s popílkem z fluidního spalování, jenž obsahuje hodně CaO, velmi rychle tuhnou (Opravilová et al., 2009).

5 Vyluhování nebezpečných látek z geopolymery

V současné době jsou toxické a radioaktivní kovy stabilizovány v kompozitech z běžného portlandského cementu (Khale a Chaudhary, 2007). Avšak náklady na zpracování nebezpečných odpadů jsou velice vysoké a z hlediska použitelnosti této technologie v budoucích letech nejsou přijatelné. Z tohoto důvodu jsou hledány efektivnější, ekonomičtější a pro životní prostředí přijatelnější technologie. Jednou z takových technologií je zabudování nebezpečného odpadu do geopolymerní matrice. Nicméně tento způsob zpracování je v oblasti imobilizace nebezpečných odpadů nově vznikající technologií, která vyžaduje provedení mnoha výzkumů k objasnění způsobu zabudování toxických prvků do geopolymerní matrice.

Alkalickou aktivací připravené geopolymerní hmoty z popílku, vysokopecní strusky nebo metakaolínu představují účinnou matici pro stabilizaci toxických složek v anorganických odpadech, zejména těžkých kovů (Pb, Zn, Cd, Ni aj.), případně radioaktivních odpadů (Škvára, 2007). Pokud se jedná o oxoanionty toxických prvků (As, Cr, Se), Sanusi et al. (2009), zjistili, že Cr a Se se v geopolymerní matrici imobilizují, ale v případě arzenu tomu tak není.

Khale a Chaudhary (2007) ve svém článku uvedli, že fixace kovu v matrici přímo souvisí s uvolněním Si a Al z výchozího materiálu (popílku), který tvoří geopolymer. Zde působí jako významný faktor pH, jenž je za vyšších hodnot schopné uvolnit podstatně více Si a Al z výchozího materiálu. Matrice, kde je vyšší koncentrace volných atomů Si a Al, poskytuje lepší reakční podmínky pro imobilizaci toxických kovů (Pb, Cu, ...), protože je zde převaha monomerů a/nebo oligomerů, které jsou schopny silně imobilizační polykondenzační reakce (Phair a Van Deventer, 2001). Tíž autoři dále popsali, že účinnost imobilizace se snižuje se snižujícím se pH, protože pokles pH z původní hodnoty snižuje nerozpustnost většiny kovových sraženin. Vyluhování závisí nejen na rozpustnosti kovových sraženin, ale také na propustnosti monolitu, jenž je funkcí pórové struktury a množství vody přítomné v odpadu (Phair a Van Deventer, 2001). Phairem a Van Deventerem (2001) vyrobené matrice při pH 12 byly více porézní a prodyšné, což snížilo účinnost imobilizace kovů. Při pH 12 se tvoří nežádoucí vyluhovatelné komplexy kovových iontů s křemíkem, kdežto při pH 14 vzniká více polysialátu, jenž vede k tvorbě méně snadno vyluhovatelných sloučenin (Phair a Van Deventer, 2001).

Dalším faktorem, který ovlivňuje vyluhování nebezpečných látek z geopolymerní matrice je typ použitého alkalického aktivátoru. NaOH byl stanoven jako nejefektivnější aktivátor (Khale a Chaudhary, 2007). Phair a Van Deventer (2001) dospěli k závěru, že účinnost imobilizace se zvyšuje s rostoucím obsahem sodíku v alkalickém aktivátoru. Podle těchto autorů je příčinou podobná velikost hydratačního obalu iontu sodíku hydratačnímu obalu Cu a Pb a tudíž je snáze zaměnitelný, což v důsledku způsobuje rychlejší formování chelátů. Imobilizace Cu je v geopolymerní matrici obecně méně účinná vzhledem k jejímu menšímu iontovému poloměru, který umožňuje o hodně jednodušší rozšiřování a vyplavování kationtu. Lze uvést, že imobilizace Cu a Pb také závisí na bazicitě alkalického kationtu tím, že je k dispozici více silikátových monomerů pro komplexotvorné polykondenzační reakce, jež produkují sraženiny, které jsou silněji ukotveny v matrici (Phair a Van Deventer, 2001). K imobilizaci těžkých kovů tedy dochází skrze kombinaci fyzikálního zapouzdření a chemického zapojení do amorfni fáze geopolymerní matrice (Khale a Chaudhary, 2007).

6 Vlastnosti geopolymérů

Vlastnosti geopolymerních materiálů závisí na určitém počtu faktorů. Tyto faktory zahrnují charakteristiku výchozího materiálu, chemické složení aktivátoru a podmínky vytvrzování. Jak již bylo napsáno v kapitole 3, geopolymery vykazují podobnost se skelnými materiály a také betony z portlandského cementu, neboť po zatvrdnutí odolávají působení vody a z toho důvodu je můžeme zařadit mezi hydraulická pojiva (Machovský, 2009). Největší předností, jež dovoluje geopolymerní směsi uvažovat jako náhradu běžných betonů z portlandského cementu, je jeho pevnost. Hardjito et al., (2004) ve své studii uvedli, že geopolymery vzniklé z popílku vyvinuly vysokou pevnost v tlaku během prvních několika hodin po alkalické aktivaci (20 – 40 MPa po 24 hodinách) a okolo 50 – 80 MPa po 28 denním vytvrzování při pokojové teplotě. 28 dní je doba, po kterou pevnosti geopolymérů postupně narůstají a po jejím překročení pevnosti narůstají velmi pomalu nebo se jejich růst zastavuje (Fernández et al., 2003). Nicméně pokud jsou vytvrzovací reakce příliš rychlé, může zde nastat problém se zpracovatelností pasty, kdy dojde ke ztvrdnutí okamžitě po smíchání. Dojde tedy k jevu, který se označuje jako „bleskové vytvrzení“ (Nugteren et al., 2009). Další vlastností geopolyméru je jeho odolnost vůči vysokým teplotám (ohni) a nízká tepelná vodivost. Khale a Chaudhary (2007) ve svém článku popisovali, že Cheng a Chin (2003) provedli zkoušku s 10 mm geopolymerním panelem, jež byl vystaven plamenu o teplotě 1100 °C. Měřená teplota na zadní straně panelu dosáhla po 35 minutách 240 – 283 °C. Autoři dále uvedli, že požární charakteristiky mohou být zlepšeny

zvýšením přídavku KOH. Na základě tohoto zjištění může být učiněn závěr, že geopolymerní matrice vykazují vyšší teplotní stálost než beton, který se začíná rozpadat již při teplotě 300 °C (Davidovits, 2008). Geopolymery jsou taktéž odolné vůči mrazu. Dále vykazují minimální objemové změny během stárnutí. Experimentální výsledky ukázaly, že geopolymery podléhá nízkému dotvarování a velmi malému smrštění během schnutí (Thakur a Ghosh, 2011). Bylo zjištěno, že geopolymerní beton po 12 – 14 týdenní expozici sulfátu nevykázal žádné významné změny v celkové pevnosti v tlaku (Khale a Chaudhary, 2007). Ti samí autoři taktéž uvedli, že ani změna délky geopolymerního vzorku, způsobená atakem sulfátu, nebyla významná. Khale a Chaudhary (2007) ve svém článku dále popisují, že Davidovits provedl zkoušku odolnosti geopolymery vůči 5 % HCl a H₂SO₄ a poté výsledky srovnal s matricí z tradičního betonu z portlandského cementu. Khale a Chaudhary (2007) uvedli, že matrice z portlandského cementu byla v kyselém prostředí zničena. Geopolymerní pojiva představují skupinu materiálů, které mají značný ekologický význam. Zde se nabízí srovnání s výrobou klasického portlandského cementu. Při jeho výrobě se do ovzduší uvolňuje značné množství oxidu uhličitého. Na druhé straně při výrobě surovin podílejících se na tvorbě geopolymery je množství uvolňovaného CO₂ značně redukováno. Další nevýhodou výroby cementu je značná energetická náročnost, která se při výpalu portlandského slínku pohybuje okolo 1450 °C. Kdežto na kalcinaci metakaolínu, který je jednou ze surovin používaných při výrobě geopolymery, je potřeba teplota okolo 750 °C.

Jako řada jiných materiálů, tak i geopolymery mají své nežádoucí vlastnosti. Jedná se zde především o výkvěty, estetické vady na povrchu (Kynčlová, 2008). Mechanismus vzniku výkvětů zřejmě souvisí s vysrážením přebytečných alkálií, které se nevyvázaly do struktury geopolymery (Kynčlová, 2008). Tento fakt nabývá na významu, pokud jsou geopolymerní hmoty jako dekorativní předměty používány ve venkovních podmínkách.

7 Využití geopolymery

Pomineme-li hypotézy prof. Josepha Davidovitse o použití geopolymery ve starověkém Egyptě a Římě, je v dnešní době uplatnění geopolymerních směsí velmi široké. Největšího rozmachu využití geopolymery dosáhly především ve stavebním průmyslu. Největšího uplatnění dosáhl geopolymerní cement Pyrament®. Jeho největší předností je nízký čas zrání, vysoká pevnost v tlaku i v ohybu a není napadán kyselými roztoky (Straňák, 2007). Dá se použít jako materiál pro opravu přístávacích drah.

Podle Thakur a Ghosh (2011) je možné z geopolymery vyrábět velkopřůměrová potrubí, střešní

krytiny, železniční pražce, stožáry elektrického vedení, konstrukce v moři, protipožární cihly, panely pro zateplení, ochranné nátěry a lze z nich tvořit základy silnic. Další využití je při výrobě průmyslových litých podlah, betonových tvárnic a dlaždic. V současnosti se ve stavebnictví využívá možnosti velmi rychlého vytvrzení geopolymerních směsí při opravách prasklin v betonových vodních nádržích, jež se provádí geopolymerní směsí ECOPLUG, vyrobenou firmou Ashramecocement (<http://www.ashramecocements.com>). Tento geopolymer tuhne během 2 minut. Machovský (2009) ve své práci v tabulce 1 uvádí Davidovitsem navrhnoutou aplikaci geopolymerních směsí v závislosti na molárním poměru Si/Al.

Si/Al	Aplikace
1	Cihly, keramika, protipožární ochrana
2	Cement s nízkým obsahem CO ₂ , beton, zapouzdření radioaktivního a toxického odpadu
3	Žáruvzdorné směsi, slévárenské formy, kompozity se skleněnými vlákny
>3	Těsnicí materiál pro průmysl
20 – 35	Ohnivzdorné a žáruvzdorné vláknové kompozity

Tab. 1 - Aplikace geopolymerů dle molárního poměru Si/Al (Davidovits, 2008 in Machovský, 2009)

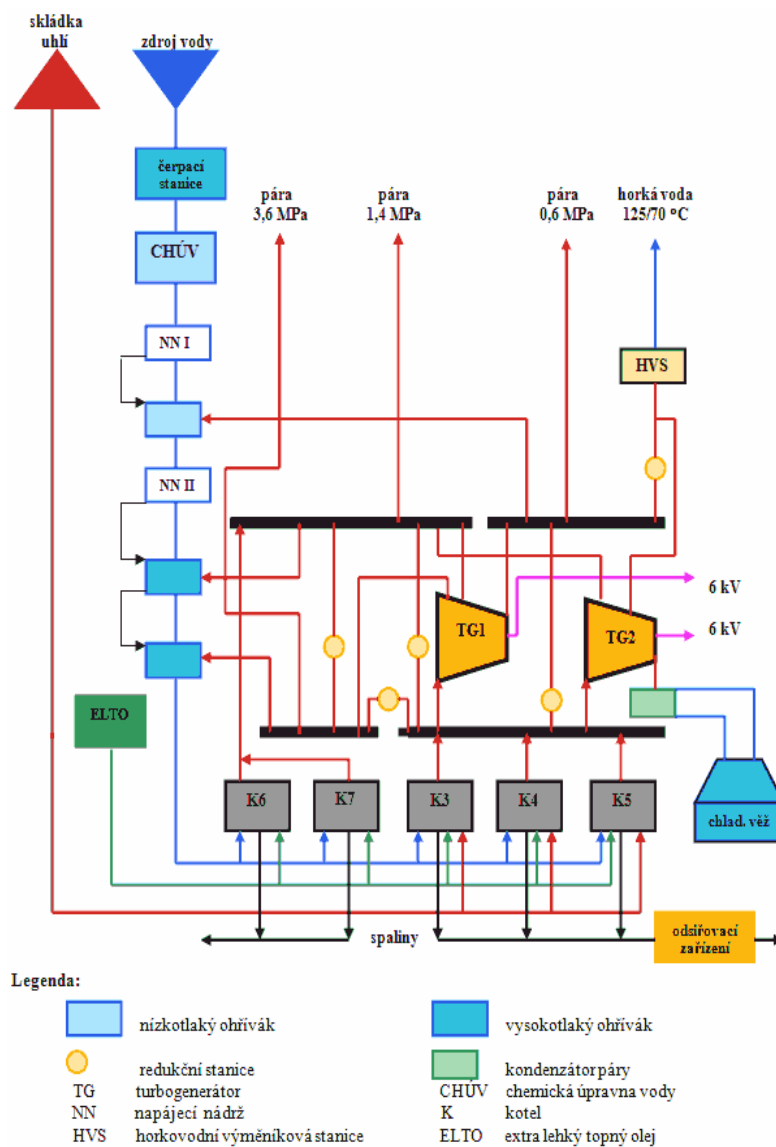
8 Technologický popis spalování hnědého uhlí

Tato práce je zaměřena na zpracování odpadních produktů (popelovin) z technologického procesu spalování hnědého uhlí v teplárnách Otrokovice, Strakonice a Dalkia v Olomouci. Popílký zmiňované v této práci pocházejí ze dvou procesů spalování. Popílký z klasického procesu spalování zastupují odpadní produkt z Teplárny Otrokovice a Strakonice a popílký z fluidního procesu spalování zastupuje odpadní materiál z Teplárny Dalkia v Olomouci.

8.1 Teplárna Otrokovice, a.s.

Všechny informace týkající se technologie spalování v teplárně v Otrokovicích mi byly předány panem Stanislavem Daňkem, vedoucím provozu kotelny. Všechny v této části uvedené informace odkazují na dokumenty a vnitřní předpisy Teplárny Otrokovice, a.s. (Teplárna Otrokovice, a.s., 2011). Popílek v tomto zařízení je získáván spalováním severočeského hruboprachu o výhřevnosti 12 500 – 17 000 kJ/kg. Toto uhlí má v surovém stavu zrnitost 0 – 30 mm, obsah vody je 26 – 40 % a obsah celkové síry je 1,5 %. Ke standardnímu palivu – hnědému uhlí – je také přidáváno biopalivo v množství do 6 %. Surové uhlí je dále

dosušováno a mleto ve ventilátorových mlýnech. Na výstupu z mlýna je instalován třídič, který vrací hrubší frakci zpět do mlýna. Z třídiče je prášková směs vedena práškovodem k ústí hořáků kotle. Systém odvodu spalin je tvořen spalovací komorou, kouřovody před odlučovači, elektrostatickými odlučovači, kouřovým ventilátorem, odsiřovacím zařízením, tkaninovými filtry a komínem. Komín je součástí umělého tahu, je 170 m vysoký, betonový, s vnitřní vyzdívkou a ve spodní části s popílkovou výsypkou. Teplárna využívá technologii pro pneumatickou dopravu popílku, čímž je umožněn suchý odběr popílku (www.tot.cz). To má význam ve snížení prašnosti celého provozu. Na obrázku 14 je schéma technologie v Teplárně Otrokovice, a.s.



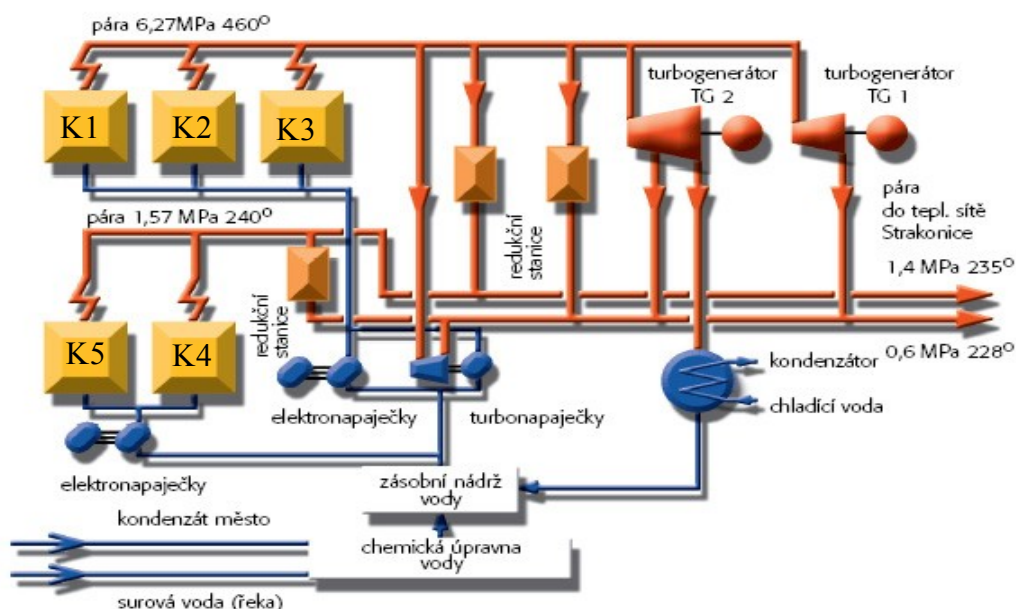
Obr. 14 – Schéma technologie spalování hnědého uhlí v Teplárně Otrokovice, a.s. (dostupné z WWW: <www.tot.cz>)

8.2 Teplárna Strakonice, a.s.

Všechny informace týkající se technologie spalování v teplárně ve Strakonících mi byly předány panem Ing. Janem Filipem, ekologem Teplárny Strakonice. Všechny v této části uvedené informace odkazují na dokumenty a vnitřní předpisy Teplárny Strakonice, a.s. (Teplárna Strakonice, a.s., 2011). V Teplárně Strakonice je instalováno 5 parních kotlů. Kotle K1, K2, K3 jsou kotle na spalování uhlí, kotle K4 a K5, které jsou uváděny jako záložní, jsou na spalování těžkého topného oleje.

Kotle K1 a K2 jsou tříbubnové, čtyřtahové. Spalovací komora kotlů je vybavena pásovým roštem a jedním ventilátorovým mlýnem. Jako palivo je používáno severočeské hnědé uhlí a biomasa. Na roštových topeništích je spalována směs ořechu a biomasy, jakožto kvalitnější palivo, na přídavných práškových hořácích se spaluje hruboprach vzniklý rozemletím surového hnědého uhlí ve ventilátorových mlýnech. Biomasa může být v kotlích K1 a K2 spalována společně s uhlím v maximálním množství 40 hmot % . Vyhořelé palivo na konci roštu odchází do drtiče typu MARTIN. Odtud škvára pokračuje do škvárové věže. Pevný podíl obsažený ve spalinách je zachytáván na elektrofiltrech. Každý elektrofiltr má dvě výsypky, z nichž je popílek v suchém stavu pneumaticky dopravován do sila.

Na obr. 15 je schéma technologické linky v Teplárně Strakonice, a.s. (www.tst.cz).

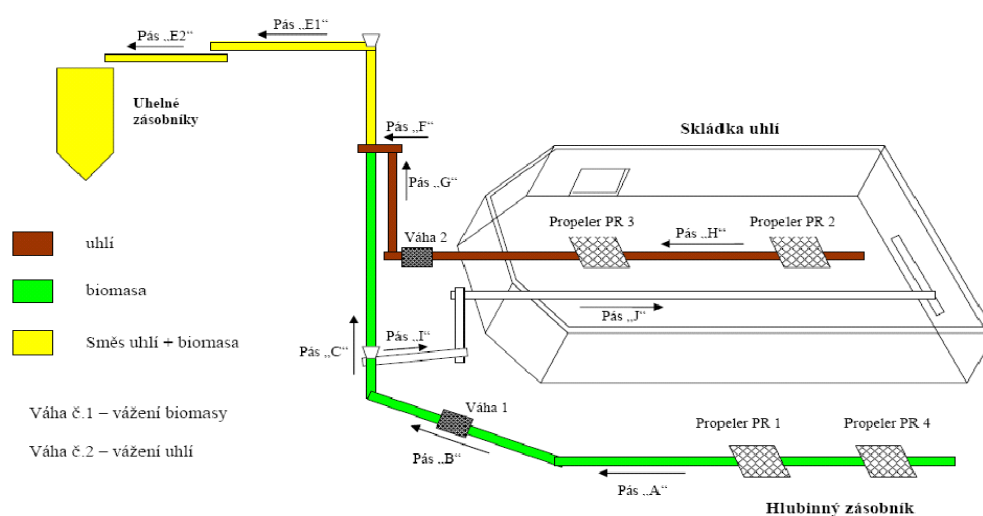


Obr. 15 – Schéma technologické linky v Teplárně Strakonice, a.s. (dostupné z WWW: www.tst.cz)

8.3 Dalkia Česká republika, a.s., Teplárna Olomouc

Všechny informace týkající se technologie spalování v Teplárně Olomouc mi byly předány panem Ing. Petrem Botlíkem, vedoucím závodu. Všechny v této části uvedené informace odkazují na dokumenty a vnitřní předpisy Teplárny Dalkia Česká republika, a.s. v Olomouci (Teplárna Dalkia Česká republika, a.s., 2011). Teplárna Dalkia v Olomouci je zdrojem pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie. Vlastní spalovací proces je zajišťován dvěma kotly. Kotel K3 je práškový granulační a kotel K5 je fluidní (obr. 17). Jelikož v této diplomové práci používám filtrový i ložový popílek, který je odpadem z fluidního spalování, je pro mne prioritou popis spalovacího procesu ve fluidním kotli K5. Kotel K5 umožňuje spalování jak hnědého, tak černého uhlí. Palivo ze zásobníků putuje dopravníkem do třídiče, který slouží jako síto. Hrubší frakce než 10 mm přechází do drtiče. Kotel je po dvou stranách osazen dvěma šnekovými podavači, které přivádějí palivo do fluidního lože. V teplárně je k uhelnému palivu přimíchávána ještě biomasa o maximálním hmotnostním podílu do 25 % ve výsledné směsi. Jako biomasa slouží extrahovaný šrot z rostlinných semen, části rostlin a zbytky po čištění zemědělských plodin ve formě peletek nebo granulí a také dřevní štěpka a piliny. Míchání biomasy a uhlí probíhá v uhelných zásobnících kotle K5, do nichž je biomasa dopravována z hlubinných zásobníků pomocí rotačního vyhrnovače (propeleru) a pásového dopravníku. Uhlí je ze skládky paliva dopravováno na pásový dopravník biomasy vlastní dopravní cestou. Obě dopravní cesty jsou vybaveny pásovými váhami, jež umožňují sledovat hmotnostní poměr uhlí a biomasy (obr. 16).

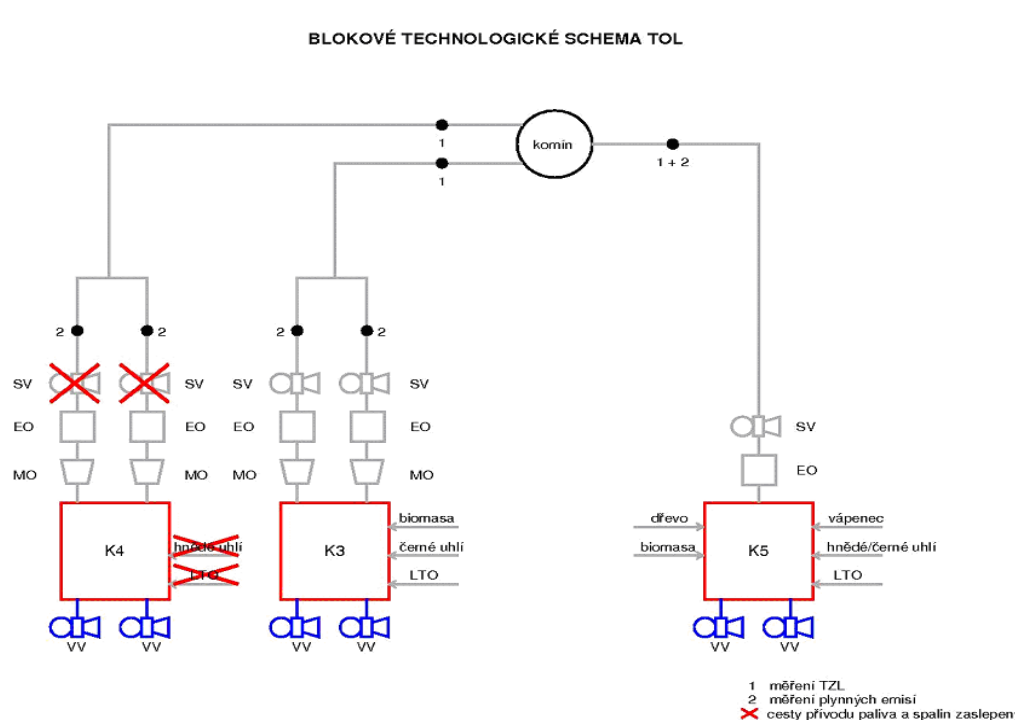
Nákres způsobu přípravy směsi uhlí a biomasy pro kotel K5



Obr. 16 – Schéma míchání biomasy a uhlí v Teplárně Dalkia v Olomouci (Teplárna Dalkia Česká republika, a.s., 2011)

Kotel K5 je fluidní cirkulační kotel a pracuje na principu fluidizace ložového materiálu prouděním vzduchu přes ložovou mříž. Při teplotách 820 – 880 °C je obvyklá rychlost fluidizace 5 m/s. Po spálení paliva v kotli jsou spaliny vedeny dvěma cyklónovými odlučovači, kde je odloučen hrubší popel, který je vrácen zpětně do lože kotle a jemnější popílek je veden do elektrostatičkého odlučovače. Vlivem vysokonapěťového elektrostatičkého pole dochází k zachytávání tuhých částic na oklepávací elektrody, z nichž je v pravidelných intervalech popílek sklepáván do výsypek. Popílek je následně pneumaticky z výsypek odváděn do dvou sil úletového popílku. Druhý typ popílku, hrubý ložový popílek, je z vířivého lože kotle odváděn vodou chlazeným šnekovým podavačem, který vynáší hrubý materiál do komorových podavačů. Odtud probíhá pneumatický transport ložového popílku do sila ložového popílku. Pro zachytávání oxidů síry je použit vápenec s minimálním 80 % obsahem $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ v sušině, s maximálním 4 % obsahem SiO_2 v sušině a zrnitostí maximálně 700 μm . Přídavkem vápence do spalovací komory dochází při výše uvedených teplotách spalování k rozkladu podle rovnice: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Po rozkladu dochází k navázání SO_2 podle rovnice: $\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$.

Na obr. 17 je uvedeno grafické schéma spalovacího procesu v Teplárně Dalkia v Olomouci.



VV – Vzduchový ventilátor; LTO – Lehký topný olej; MO – Mechanický odlučovač; EO – Elektrostatičkový odlučovač; SV – Spalinový ventilátor

Obr. 17 – Grafické schéma spalovacího procesu v Teplárně Dalkia v Olomouci (Teplárna Dalkia

Česká republika, a.s., 2011)

9 Suroviny používané k výrobě geopolymérů

Vzorky geopolymérů byly v této práci vytvořeny ze tří základních komponent. Byly jimi aktivátor, mletá vysokopecní ocelářská struska a tři různé popílky, lišící se technologií spalování v teplárně. Jako přísada byly použity plastifikátory, které prodloužily dobu zpracovatelnosti směsi. Nyní podrobně k jednotlivým materiálům.

9.1 Aktivátor

V rámci diplomové práce jsem vyzkoušel dva druhy aktivátorů. Bylo to sodné vodní sklo, draselné vodní sklo. Složení vodního skla bývá charakterizováno tzv. křemičitým modulem m , jímž je vyjádřen molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$, kde Me^+ značí kation alkalického kovu (Na^+ , K^+ , Li^+ , popř. NH_4) (www.vodnisklo.cz). Křemičitý modul se u běžně vyráběných vodních skel pohybuje mezi 2,0 – 3,7. Obecně platí, že mechanická pevnost alkalicky aktivovaného materiálu roste se snižováním křemičitého modulu. Podle Davidovitse (2008) je ideální rozpětí silikátového modulu, při němž lze získat nejlepší mechanickou pevnost vzorků, v rozsahu 1 – 2. Na obsahu Al, Si a alkálií ve výchozím hlinitokřemičitanovém materiálu je závislý poměr vodního skla a louhu.

Jako základní, mnou již v minulosti ověřený aktivátor, posloužilo sodné vodní sklo. Bylo to komerčně vyráběné vodní sklo upravené přidavkem louhu na silikátový modul 1,11 (Tab. 2).

	Hmot. %		Přepočet na 1 atom Si
SiO_2	26,81	Si	1
Na_2O	10,96	Na	0,7926
K_2O	2,31	K	0,1099
vlhkost	57,55	H	14,3186
sušina	42,45	Suma kat.	16,2211
		Suma oxi.	9,6106
		Na + K	0,9025

Tab. 2 – Chemická analýza sodného vodního skla

Jako druhý typ aktivátoru bylo používáno draselné vodní sklo. Toto sklo bylo v práškové podobě, tudíž muselo být rozpuštěno v destilované vodě. Poměr práškové směsi draselného vodního skla a destilované vody byl odvozen z článku Opravilová et al. (2009), jež popisují draselné vodní sklo vyráběné v Ústí nad Labem o složení 41,5 % práškového draselného vodního skla a 58,5 % destilované vody. Jak je uvedeno v následujících kapitolách, muselo být draselné vodní sklo zředěno kvůli obtížné zpracovatelnosti směsi v poměru 2 díly namíchaného draselného vodního skla : 1 dílu destilované vody. V tabulce 3 je uvedeno chemické složení

tohoto aktivátoru o silikátovém modulu 1,61.

	Hmot. %		Přepočet na 1 atom Si
SiO ₂	58,5	Si	1
K ₂ O	28,5	K	0,6216
ztráta žíháním	≤ 15		

Tab. 3 – Chemická analýza draselného vodního skla

9.2 Mletá vysokopecní ocelářenská struska

Vysokopecní struska vznikla jako odpadní produkt v ocelárně ArcelorMittal. Tento materiál jsem nemusel nijak upravovat. Jak je vidět v tabulce 4, tento materiál obsahuje velké množství SiO₂ a CaO a menší množství Al₂O₃, jež jsou základními stavebními kameny geopolymerní struktury. Struska s vysokým množstvím CaO redukuje vznik většího množství pórů, které snižují pevnost v tlaku. CaO ve strusce také výrazně podporuje geopolymerní strukturu vznikem Ca – Si – Al gelu, což se projevuje ve vyšší konečné pevnosti v tlaku (Khale a Chaudhary 2007; Xu a Van Deventer 2002). Součástí tabulky 4 jsou stanovení stopových prvků metodou ED-XRF a porovnání jejich koncentrací s limity pro obsah v sušině, stanovené vyhláškou MŽP č. 294/2005 Sb. o nakládání s odpady.

	hmot. %		ppm	limity pro obsah v sušině (ppm)
SiO ₂	33,72	Sr	567	
TiO ₂	0,86	V	364	180
Al ₂ O ₃	6,80	Zr	150	
Fe ₂ O ₃	0,23	Th	18,5	
MnO	0,58	Rb	19	
MgO	8,87	U	17,5	
CaO	45,08	Zn	13	
K ₂ O	0,29	Cu	11	
Na ₂ O	N.A.	Mo	7,5	
SO ₃	1,69	As	3,5	10
ztráta žíháním	0,45	Se	3	
Σ	98,56			

Pozn. Obsahy toxických prvků v sušině vyznačené tučně kurzívou překračují limity stanovené vyhláškou MŽP č. 294/2005 Sb.; N.A. - nestanovené

Tab. 4 – Chemická analýza mleté vysokopecní ocelářenské strusky (hmot. %, stanoveno silikátovou analýzou v laboratoři VUSTAH a.s.) a stanovení stopových prvků v sušině (ppm)

9.3 Popílek

Chemické složení popílku do určité míry odráží chemické složení materiálů, jejichž spálením vznikl. Popílký použité v rámci této diplomové práce vznikly ve dvou typech spalovacích procesů.

Prvním typem spalování je klasické, vysokoteplotní spalování na roštu. Teplota v ohništi dosahuje více než 1300 °C. Popílký z tohoto typu spalování jsou amorfní, obsahují hodně skla a jsou tedy lehčeji napadnutelné alkáliemi, přičemž se uvolňuje hodně Si a Al, jakožto základních stavebních kamenů geopolymerní struktury. Reprezentanty tohoto typu spalovacího procesu jsou popílký zachycené na filtrech v Teplárně Otrokovice a v Teplárně Strakonice.

Druhým typem spalovacího procesu je fluidní, nízkoteplotní spalování. Tento typ spalování probíhá tím způsobem, že spalovaný materiál je neustále v kotli držen ve vznosu pomocí přísávaného vzduchu, což je zárukou toho, že spalovaný materiál dokonale prohořívá. Teploty, při nichž dochází ke spalování, jsou v rozmezí 800 – 880 °C. To má za následek přítomnost málo tepelně transformovaných minerálů a nepřítomnost skla. Reprezentanty tohoto typu spalování jsou filtrový a ložový popílek z Teplárny Dalkia v Olomouci.

Porovnání chemických analýz použitých popílků v rámci diplomové práce je uvedeno v tab. 5.

	Otrokovice filtr.	Strakonice filtr.	Olomouc filtr.	Olomouc lož.
SiO ₂	54,07	54,36	30,69	32,83
TiO ₂	1,74	1,68	1,18	0,75
Al ₂ O ₃	28,03	26,46	19,47	10,44
Fe ₂ O _{3tot}	8,17	6,21	6,64	3,03
P ₂ O ₅	0,35	0,17	0,58	0,44
MnO	0,038	0,026	0,08	0,051
MgO	1,04	0,94	1,82	1,22
CaO	2,56	1,95	21,93	36,18
Na ₂ O	0,4	0,27	0,86	0,32
K ₂ O	1,91	1,8	2,44	1,11
SO ₃ celk.	0,43	0,72	5,49	11,53
Cl	-	-	0,05	0,042
Ztr. žih.	1,31	5,76	0,17	0,23
CO ₂	-	-	8,34	1,37
Suma	100,05	100,34	99,74	99,54

Tab. 5 – Porovnání chemických analýz použitých popílků (hodnoty v hmot. %). Analýzy byly provedeny v laboratořích VUSTAH a.s., Brno

Je jasně vidět, že v popílcích z fluidního procesu spalování je větší množství karbonátů, což se projevuje přítomností CO₂ v analýze.

Jako zásadní pro zrání vzorků z ložového popílku z teplárny v Olomouci je množství CaO a SO₃ v tomto popílku. Při geopolymizaci zřejmě vzniká sádrovec, jenž způsobuje objemovou expanzi namíchaných vzorků při zrání a tunutí. V tabulce 6 jsou uvedeny obsahy Ca a S přepočtené na volné CaO a CaSO₄ vyjádřeny v %.

	Otrokovice filtr.	Strakonice filtr.	Olomouc filtr.	Olomouc lož.
volné CaO*	2,26	1,45	18,08	28,1
CaSO ₄	0,73	1,22	9,34	19,61
alumosilikátový zbytek	97,01	97,33	72,58	52,29

* včetně části CaO vázané v alumosilikátovém skle

Tab. 6 – Obsahy Ca a S přepočtené na CaO a CaSO₄(%)

Tabulka 7 znázorňuje srovnání zjištěných obsahů toxických prvků v popílcích používaných v této diplomové práci s limitními hodnotami podle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb. o nakládání s odpady. Toxické prvky byly zjištěny metodou WD-XRF v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů Univerzity Palackého v Olomouci. Srovnání zjištěných obsahů prvků v používaných popílcích s limitními hodnotami podle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb. o nakládání s odpady v tabulce 7 ukazuje, že As je oproti vyhlášce překročen nejvíce v popílku z Otrokovic a Strakonice, popílky z Olomouce překračují limity pouze mírně. Ve filtrovém popílku z Olomouce je překročen také limit pro Ni a V.

Obsah v sušině (ppm)	Otrokovice filtrový	Strakonice filtrový	Olomouc filtrový	Olomouc ložový	Limity pro obsah v sušině (ppm)
<i>As</i>	401	281	37	49	10
Cd	<0,5	<0,5	N. A.	N. A.	1
Cr	30	38	140	83	200
Hg	0,23	0,4	N. A.	N. A.	0,8
<i>Ni</i>	42	37	127	59	80
Pb	11,3	17,6	36	17	100
<i>V</i>	127	118	263	157	180

Pozn. Obsahy toxických prvků v sušině vyznačené tučně kurzívou překračují limity stanovené vyhláškou MŽP č. 294/2005 Sb.; N.A. - nestanovené

Tab. 7 – Obsahy toxických prvků v sušině používaných popílků

9.4 Plastifikátor

Plastifikátory jsou přísady do cementových stavebních směsí, které prodlužují dobu zpracovatelnosti a oddalují tuhnutí vzorků. V rámci této diplomové práce byly použity dva typy plastifikátorů, tekutý GLENIUM ACE 442 a práškový PERAMIN 149S.

GLE ACE 442 je superplastifikační přísada polymerů na bázi polykarboxylátetheru. Kapalina má žluté až mléčné zbarvení. Obvyklé dávkování je 0,6 – 1,0 % na hmotnost cementu (www.basf-cc.cz), v případě této diplomové práce na hmotnost popílku. Technické údaje jsou uvedeny v tab. 8.

obj. hmotnost při 20 °C	1,02 – 1,06 g/ml
obsah chloridů	≤ 0,1 hmot. %
obsah alkálií (Na ₂ O ekv.)	≤ 2,5 hmot. %

Tab. 8 - Technické údaje GLE ACE 442 (převzato z WWW:<www.basf-cc.cz>)

PERAMIN 149S je práškový superplastifikátor na bázi polymerů. Podle společnosti PERAMIN je účinný přídatek PERAMINU 149S na hmotnost sušiny v rozmezí 0,1 – 0,5 % (www.peramin.com). Technické údaje jsou uvedeny v tab. 9.

obsah chloridů	< 0,05 %
ekvivalentní Na ₂ O	< 6 %
velikost částic	(Dw50): 100 μm; (> 200 μm): 5 %

Tab. 9 – Technické údaje PERAMIN 149S (převzato z WWW:<www.peramin.com>)

10 Metodika laboratorních prací

V laboratorní části bylo prováděno míchání vzorků geopolymérů, které byly složeny z určitých hmotnostních poměrů základních komponent, jimiž bylo sodné vodní sklo, draselné vodní sklo, vysokopecní struska, čtyři druhy popílků a plastifikátory. Hmotnosti jednotlivých komponent, potřebných ke vzniku směsi geopolyméru, byly naváženy na laboratorních vahách. Hmotnostní poměry používaných materiálů byly odvozeny ze studia literatury, z níž byla sestavena řešeršní část této práce.

Popílků z Teplárny Otrokovice, Strakonice a filtrový popílek z Teplárny Dalkia v Olomouci nebyly před zahájením pokusů s mícháním vzorků geopolymérů nijak upravovány. Důvodem bylo zamezení růstu nákladů při možném budoucím využití těchto směsí. Pouze ložový popílek z Teplárny Dalkia v Olomouci bylo nutno prosít na síť s velikostí oka 500 μm. Tomuto procesu

předcházelo mletí na mlýnku VM4.

Navážené množství strusky a popílku bylo nejdříve smícháno a důkladně promícháno. Takto připravená směs strusky a popílku byla postupně, za stálého míchání, přisypávána do předem naváženého množství aktivátoru. Toto finální míchání nebylo prováděno ručně, ale v elektrickém hnětači. Namíchaná směs byla uložena do vhodných nádob, jež byly vibrovány na vibrátoru VSB 40 REM BRIO HRANICE, aby došlo k redukci nežádoucích pórů, které snižují výslednou pevnost v tlaku. Takto upravené vzorky byly zabaleny do uzavíratelných PE sáčků. Vzorky zde zrály za omezeného přístupu vzduchu po dobu 28 dní. Po této době byly vzorky vyjmuty z formy (nádob), fotograficky zdokumentovány a podrobeny pevnostním zkouškám ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně (VUSTAH a.s.).

Jednotlivé materiály (popílky, aktivátory a vysokopecní struska) byly chemicky analyzovány v laboratořích VUSTAHu. Metodou AAS byly stanovovány Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O a Na_2O . TiO_2 a P_2O_5 byly stanoveny fotometricky, SO_3 celkový i síranový a SiO_2 byly stanoveny vážkově. Pomocí metody WD – XRF byly popílky analyzovány v RCPTM na obsah toxických prvků.

10.1 Test vyluhovatelnosti toxických kovů z popílků a z geopolimerů

Pro posouzení schopnosti imobilizace toxických kovů v geopolymerní matici byly ze vzorků s nejvyššími pevnostmi připraveny výluhy podle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb. Každý výluh byl připraven tak, že 100 g alkalicky aktivovaného materiálu (geopolymeru) bylo nadrceno na velikost úlomku pod 10 mm a popílek, který nepodstoupil geopolymizaci nebyl nijak upravován. Toto množství materiálu bylo následně zalito jedním litrem destilované vody. Tímto způsobem připravená směs destilované vody se vzorkem geopolimeru nebo popílkem byla uzavřena do uzavíratelné plastové nádoby, která byla nejdříve důkladně vypláchnuta destilovanou vodou. Nádoba se vzorkem byla třepána 24 h na přístroji HEIDOLPH REAX 2 (obr. 26). Po 24 h třepání byl výluh přefiltrován a analyzován pomocí metody ICP – MS na katedře analytické chemie PřF UP.

10.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Vzorky, které dosáhly nejlepší pevnosti v tlaku, byly zkoumány pomocí FE-SEM s připojeným ED analyzátozem ke zjištění dokonalosti zapouzdření částic v popílkem v geopolymerní matici. Preparáty pro SEM byly připraveny tak, že úlomky jednotlivých geopolymerních směsí o velikosti 1 – 3 mm byly nalepeny na vodivou pásku. Vodivá páska s úlomky byla nalepena na podložní skličko mikroskopu. Tímto způsobem zhotovený preparát byl napařen uhlíkem

v laboratořích na Masarykově univerzitě v Brně. Samotné měření SEM bylo provedeno v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů Univerzity Palackého v Olomouci na skenovacím elektronovém mikroskopu Hitachi SU 6600. Tímto způsobem bylo změřeno 13 vzorků, vybraných na základě dosažené pevnosti v tlaku a podmínek, v nichž došlo k vytvrzení. Ke zjištění reakčních produktů a zbytků po geopolymerní reakci skelné fáze částice popílku a alkalického aktivátoru byl použit ED analyzátor.

10.3 Elektronová analýza (EDX)

Energiově disperzní mikroanalýza na mikrosondě Jeol JXA 8600 s připojeným ED analyzátořem Moxtek (katedra geologie, analytik P. Sulovský) byla použita ke zjištění fázového složení neupravených (geopolymerní hmotou nestabilizovaných) částic popílku. Preparáty pro EDX analýzu byly připraveny tak, že popílkový prášek byl zalit epoxidovým lepidlem Araldite 2020 do tvaru tablety. Po 28 hodinách od zalití popílku epoxidem, byly tyto tablety broušeny a leštěny ve firmě URGA s.r.o. Naleštěné tablety byly následně napařeny uhlíkovou vrstvou v laboratořích Masarykovy univerzity v Brně.

10.4 Metodika měření pevnosti

Po 28 dnech byla u vyzrálých vzorků zjišťována jejich pevnost. Toto měření probíhalo v Brně ve Výzkumném ústavu stavebních hmot. Aby utuhlá hmota získala určitý snadno definovatelný a snadno proměřitelný tvar, byly tekuté vzorky ukládány do válcových a později do obdélníkových forem (trámečků), jenž měly na průřezu tvar čtverce. Vznikl tak trámeček o rozměrech 20 x 20 mm v průřezu a 100 mm v délce. Použitá rozebíratelná železná forma umožňovala přípravu tří trámečků současně. Forma se skládala ze sedmi železných dílů a byla rozpínána pomocí fixačního šroubu, který udržoval formu ve stabilní pozici. Do takto připravené formy byly uloženy namíchané vzorky k vyzrání. Po 28 dnech byla forma rozebrána a trámečky byly testovány na pevnost v tlaku. Aby byla minimalizována chyba měření pevností v tlaku, musely být protilehlé strany válcových vzorků zbroušeny.

Samotné měření se uskutečnilo na zkušebním lisu SEIDNER FORM + TEST. Zkušební lis byl složen z lisu na zjišťování jak pevnosti v tlaku, tak pevnosti v ohybu a řídicí jednotky, která uváděla výsledky pevnosti v kN. Tyto hodnoty bylo nutno přepočítat, prostřednictvím známé plochy měřeného tělesa a pevnosti v kN, na pevnost v MPa. Samotná zkouška probíhala tak, že zkušební těleso bylo umístěno na spodní miskou lisu, která byla připevněna na pohyblivý píst. Tento píst tlačil proti nepohyblivé, zafixované části měřicího zařízení. Tlak spodního pístu na zkušební těleso byl vyvoláván tak dlouho, dokud nedošlo k prasknutí nebo rozlomení

zkušební tělesa.

U třech trámečků, které byly vybrány na základě nejlepší naměřené pevnosti v tlaku, byla také orientačně změřena pevnost v ohybu, i když vzorky zhotovené pro účely této diplomové práce nejsou uvažovány jako materiál pro výrobu nosných konstrukcí, které by měly odolávat tlaku v ohybu. Tato zkouška byla prováděna tak, že zkušební těleso bylo umístěno na dvě podložky. Každá podložka byla na jednom konci tělesa. Na prostředek vzorku působil shora píst tlakem do té doby, dokud nedošlo k prasknutí trámečku. Tyto pevnosti byly vygenerovány z řídicí jednotky již přepočtené na MPa.

11 Vlastní příprava vzorků

K přípravě směsí geopolymerů, které byly zhotoveny v rámci této diplomové práce, byly použity tyto komponenty – filtrový popílek z teplárny v Otrokovicích, filtrový popílek z teplárny ve Strakonici, oba tyto popílky byly z klasického procesu spalování. Na druhé straně byly použity popílky z procesu fluidního spalování a to jak filtrový, tak ložový popílek z Teplárny Dalkia v Olomouci. Další součástí směsi byly vysokopecní struska z ocelárny ArcelorMittal a aktivátory. Jako aktivátor bylo v rámci této diplomové práce vyzkoušeno sodné vodní sklo a draselné vodní sklo. Používané sodné vodní sklo bylo poskytnuto z Výzkumného ústavu stavebních hmot již namíchané. Draselné vodní sklo sloužící jako aktivátor ve formě prášku bylo nutné rozpustit v destilované vodě. Hmotnostní poměr práškového draselného vodního skla a destilované vody použité k jeho rozpuštění, je uveden v kapitole 9.1 a byl odvozen z článku autorů Opravilová et al. (2009). Jelikož byla prášková směs draselného vodního skla za laboratorní teploty v destilované vodě velice špatně rozpustná, byla použita ultrazvuková čistička KRAINTEK K-3L, do které byla nalita voda ohřátá na 60 °C. Suspenze práškového draselného vodního skla v destilované vodě se za stálého působení ultrazvuku rozpustila za 60 minut. Jako poslední zkoušená příměs ke vzorkům, které byly při procesu míchání hůře zpracovatelné a vyskytoval se u nich jev rychlého (překotného) tuhnutí, byly plastifikátory. Pro účely této práce byly k dispozici dva typy plastifikátorů – tekutý GLE ACE 442 a práškový PERAMIN 149S.

Jednotlivé komponenty musely být na začátku procesu přípravy vzorků naváženy na laboratorních vahách. Komponenty byly naváženy v určitých poměrech vyčtených při studiu literatury (Hardjito et al. 2004; Swanepoel a Strydom, 2002; Thakur a Ghosh, 2011). Navážená množství vysokopecní strusky a popílku byla smíchána dohromady a důkladně promíchána. Tímto způsobem vzniklá směs byla poté pomalu za stálého míchání přisypávána do předem

naváženého množství aktivátoru. Při tomto stupni přípravy bylo důležité, aby ve směsi nebyly přítomny partie nerozmíchané sušiny složené z vysokopecní strusky a popílku. Pro dokonalé promíchání komponent byl používán elektrický hnětač. Již v tomto stádiu přípravy geopolymérů se u některých vzorků projevilo velice rychlé tvrdnutí hmoty. Z tohoto důvodu byly k vybraným vzorkům přidávány plastifikátory, které dostatečně prodloužily dobu na zpracování hmoty geopolymérů. Plastifikátor byl přidán k aktivátoru, s nímž byl důsledně promíchán.

Připravené směsi byly následně uloženy do plastových válcových nádob, které byly později nahrazeny formami pro přípravu trámečků (viz kap. 10.3). Formy byly před nalitím tekutých směsí vymazány silikonovým olejem, aby ztuhlá směs bylo možné po 28 dnech snadno vyjmout z formy. Formy se vzorky byly vibrovány na vibrátoru VSB 40 REM BRIO HRANICE, aby došlo k redukci pórů, které by mohly při zkouškách pevnosti negativně ovlivnit naměřené parametry. Železná forma pro přípravu trámečků byla na vibrátoru pevně fixována pomocí elektromagnetu. Samotné vibrování probíhalo při frekvenci 65 kHz po dobu 5 minut. Tímto způsobem upravená směs ve formách byla po dobu zrání uložena do uzavíratelných PE sáčků, aby se zamezilo rychlému vysychání a vzniku výkvětů na povrchu vytvrdlých zkušebních těles. Některé vzorky byly v počátečních fázích zrání vytvrzovány za zvýšené teploty.

Bylo namícháno 70 vzorků, které byly rozděleny do 4 sérií.

11.1 Série vzorků z popílku z Teplárny Otrokovice, a.s.

K přípravě vzorků první série byl použit popílek, který byl odloučen na filtrech v Teplárně Otrokovice, a.s. Chemické složení tohoto popílku je uvedeno v tab. 5 v kapitole 9.3. Tento popílek nebyl nijak upravován kvůli růstu nákladů na výrobu geopolymerní směsi. Další komponentou používanou k výrobě geopolymérů byla vysokopecní struska. Její analýza je uvedena v tab. 4 v kapitole 9.2. Deset vzorků bylo smícháno se sodným vodním sklem. Dva vzorky s nezředěným draselným vodním sklem a tři vzorky se zředěným draselným vodním sklem v poměru 2 díly draselného vodního skla : 1 dílu destilované vody. Důvodem použití zředěného draselného vodního skla byla velká reaktivita výchozích materiálů s tímto typem aktivátoru (jev rychlého tuhnutí). Z důvodu dobré zpracovatelnosti geopolymerních hmot této série nemusel být použit plastifikátor.

Vzorky se mezi sebou lišily podmínkami zrání a použitými poměry komponent. Část vzorků byla ponechána volnému vytvrzení v laboratorních podmínkách, tedy teplotě 20 – 23 °C po dobu 28 dní. Část vzorků byla ihned po namíchání uložena do laboratorní sušárny VENTICELL 111, kde prvotní fáze zrání a vytvrzování probíhala za zvýšené teploty po dobu 14 hodin. Po této době

byly vzorky zabaleny do PE sáčků a nechány vyzrát v laboratorních podmínkách po dobu 28 dní.
Série vzorků z otrokovického popílku obsahuje dohromady 15 vzorků.

Číslo vz.	Typ aktivátoru	Hmot. poměry A : P : S	Poznámky	Pevnost v tlaku
Ot1	Sodné vodní sklo	1,08 : 1 : 0,54	20 - 23 °C	N.A.
Ot2	Sodné vodní sklo	0,8 : 1 : 0,26	20 - 23 °C	40,13 MPa
Ot3	Sodné vodní sklo	0,9 : 1 : 0,5	20 - 23 °C	57,43 MPa
Ot4 válec	Sodné vodní sklo	1,25 : 1 : 1	20 - 23 °C	62,74 MPa
Ot4 trám	Sodné vodní sklo	1,25 : 1 : 1	20 - 23 °C	72,1 MPa*
Ot5	Sodné vodní sklo	0,8 : 1 : 0,12	20 - 23 °C	23,18 MPa
Ot6	Sodné vodní sklo	1,25 : 1 : 1	14h při 60 °C	37,88 MPa
Ot7	Sodné vodní sklo	1,25 : 1 : 1	14 h při 80 °C	41,13 MPa
Ot8	Sodné vodní sklo	1,25 : 1 : 1	14 h při 40 °C	63,74 MPa
Ot9	Draselné vodní sklo	1,25 : 1 : 1	14 h při 40 °C	4,73 MPa
Ot10	Draselné vodní sklo	1,25 : 1 : 1	20 - 23 °C, neutuhl	N.A.
Ot11	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	1,25 : 1 : 1	14 h při 60 °C, rozšypavý	N.A.
Ot12	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	1,25 : 1 : 1	14 h při 80 °C	2,4 MPa
Ot13	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	1,25 : 1 : 1	14 h při 40 °C, měkký	N.A.
Ot14	Sodné vodní sklo	0,8 : 1 : 0	20 - 23 °C	8,26 MPa

A = aktivátor, P = popílek, S = vysokopecní struska

* byla změřena také pevnost v ohybu, jež dosáhla u tohoto vzorku 1,2 MPa

N.A. = nebyla provedena analýza

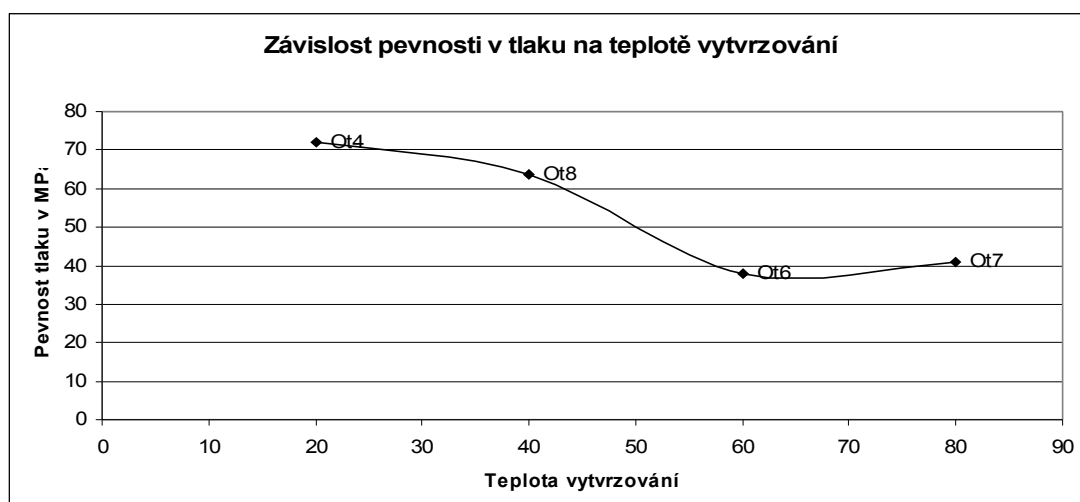
Tab. 10 – Soupis vzorků z otrokovického popílku

U vzorků číslo Ot10, Ot11 a Ot13 nebyly měřeny pevnosti v tlaku z důvodu nesoudržnosti a nedostatečné tvrdosti vzorků po 28 dnech.

Vzorek Ot10 smíchaný s nezředěným draselným vodním sklem za laboratorních podmínek vytvrzování neutuhl, pouze při mírně zvýšené teplotě vytvrzování vzorek Ot9 získal velmi nízkou mechanickou pevnost (4,7 MPa).

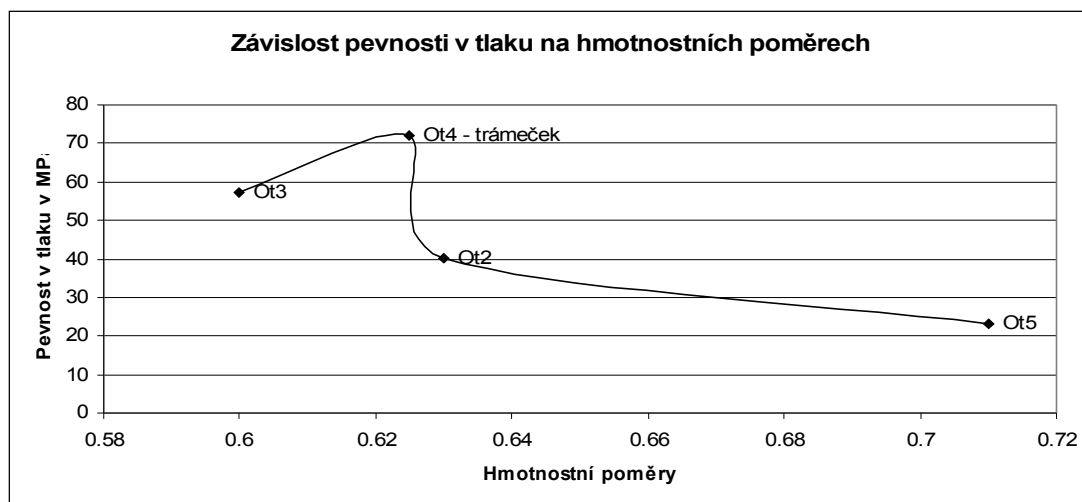
Ani u vzorků Ot12, Ot14, při jejichž přípravě bylo použito zředěné draselné vodní sklo, nebyla dosažena vysoká pevnost v tlaku.

Jak je uvedeno v tabulce 10, zkušební tělesa, při jejichž výrobě sloužilo sodné vodní sklo jako aktivátor, vykazovala vynikající pevnosti v tlaku převyšující pevnosti běžně vyráběných betonů z portlandského cementu. Je také dobře vidět, že se se zvyšující teplotou vytvrzování v počátečních stádiích zrání snižuje výsledná pevnost v tlaku (obr. 18).



Obr. 18 – Závislost pevnosti v tlaku na teplotě vytvrzování

Obrázek 19 ukazuje závislost pevnosti v tlaku na hmotnostním poměru aktivátor : sušina (popílek + vysokopecní struska = 1). Z vyzkoušených hmotnostních poměrů vzorky dosáhly nejlepších pevností v tlaku při vodním součiniteli 0,625. Je jasně vidět, že se vzrůstajícím hmotnostním poměrem aktivátor : sušina klesá konečná pevnost v tlaku po 28 dnech.



Obr. 19 – Závislost pevnosti v tlaku na hmotnostních poměrech (aktivátor : sušina)

11.2 *Série vzorků z popílku z Teplárny Strakonice, a.s.*

Vzorky druhé série byly míchány z popílku, který byl oddělen na filtrech v teplárně ve Strakonici. Chemické složení tohoto popílku je uvedeno v tabulce 5 v kapitole 9.3. Stejně jako v případě série vzorků z otrokovického popílku, ani tento popílek nebyl nijak upravován před zamícháním do směsí geopolymérů. Mimo popílku byla též používána vysokopecní struska jejíž chemické složení je uvedeno v tabulce 4 v kapitole 9.2. Vzorky v této sérii byly smíchány se dvěma aktivátory. Jako aktivátor bylo součástí jedenácti vzorků sodné vodní sklo. Dva vzorky byly míchány s nezředěným draselným vodním sklem a zředěné draselné vodní sklo v poměru 2 díly draselného vodního skla : 1 dílu destilované vody bylo použito při přípravě sedmi vzorků. Zředěné draselné vodní sklo bylo použito z toho důvodu velké reaktivity výchozích materiálů s tímto typem aktivátoru. Na rozdíl od vzorků z popílku z Teplárny Otrokovice, a.s. zředění draselného vodního skla nezlepšilo zpracovatelnost směsí geopolymérů. Reologické vlastnosti směsí byly proto upravovány plastifikátory. Byl vyzkoušen jak tekutý plastifikátor GLE ACE 442 v množství 1 % na hmotnost popílku, tak práškový plastifikátor PERAMIN 149S v množství ¼ a ½ % na hmotnost sušiny (struska + popílek).

Směsi geopolymérů se mezi sebou lišily poměry použitých komponent, typem použitého aktivátoru, užitím plastifikátoru a podmínkami vytvrzování. Část vzorků byla ponechána k vytvrzení po dobu 28 dní při 20 – 23 °C (laboratorní podmínky) a část vzorků byla ihned po namíchání vložena do laboratorní sušárny VENTICELL 111 a ponechána k vytvrzení za zvýšené teploty po dobu 14 hodin. Poté byla geopolymerní tělesa vložena do uzavíratelných PE sáčků k vyzrání po dobu 28 dní.

Série vzorků ze strakonického popílku obsahuje dohromady 20 vzorků.

Číslo vzorku	Typ aktivátoru	Typ plastifikátoru	Hmot. poměr A : P : S	Poznámky	Pevnost v tlaku
St1	Sodné vodní sklo	-	1,33 : 1 : 1	20 - 23 °C	N.A.
St2	Sodné vodní sklo	-	2,66 : 1 : 0,87	20 - 23 °C	29,73 MPa
St3	Sodné vodní sklo	-	0,9 : 1 : 0,5	20 - 23 °C	37,88 MPa
St4 válec	Sodné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	20 - 23 °C	60,73 MPa
St4 trám	Sodné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	20 - 23 °C	56,4 MPa*
St5	Sodné vodní sklo	-	0,8 : 1 : 0,12	20 - 23 °C	19,73 MPa
St6	Sodné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	14 h při 60 °C, praskliny	35,18 MPa
St7	Sodné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	14 h při 80 °C, praskliny	34,57 MPa
St8	Sodné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	14 h při 40 °C, praskliny	51,74 MPa
St9	Sodné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	24 h při 20 – 23 °C, poté 14 h při 40 °C, praskliny	23,84 MPa
St10	Sodné vodní sklo	-	0,8 : 1 : 0	20 - 23 °C	11,83 MPa

A = aktivátor, P = popílek, S = vysokopecní struska

* byla změřena také pevnost v ohybu, jež dosáhla u tohoto vzorku 4,9 MPa

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 11 – Soupis vzorků ze strakonického popílku

Číslo vzorku	Typ aktivátoru	Typ plastifikátoru	Hmot. poměr A : P : S	Poznámky	Pevnost v tlaku
St11	Draselné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	14 h při 40 °C, obtížné míchání	4,24 MPa
St12	Draselné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	20 – 23 °C, neutuhl, obtížné míchání	N.A.
St13	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	-	1,25 : 1 : 1	14 h při 60 °C, rozsypavý	N.A.
St14	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	-	1,25 : 1 : 1	14 h při 80 °C, měkký	N.A.
St15	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	-	1,25 : 1 : 1	14 h při 40 °C, měkký	N.A.
St16	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	GLE ACE 442 (1 % na hmotnost popílku)	1,25 : 1 : 1	20 – 23 °C, zkušební vzorek	N.A.
St17	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	PERAMIN 149S (1/4 % na hmotnost sušiny)	1,25 : 1 : 1	20 – 23 °C	N.A.
St18	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	GLE ACE 442 (1 % na hmotnost popílku)	1,25 : 1 : 1	20 – 23 °C	3,56 MPa
St19	Draselné vodní sklo zřed. v poměru 2 : 1 s des. vodou	PERAMIN 149S (1/2 % na hmotnost sušiny)	1,25 : 1 : 1	20 – 23 °C	N.A.

A = aktivátor, P = popílek, S = vysokopecní struska

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 11 – Soupis vzorků ze strakonického popílku

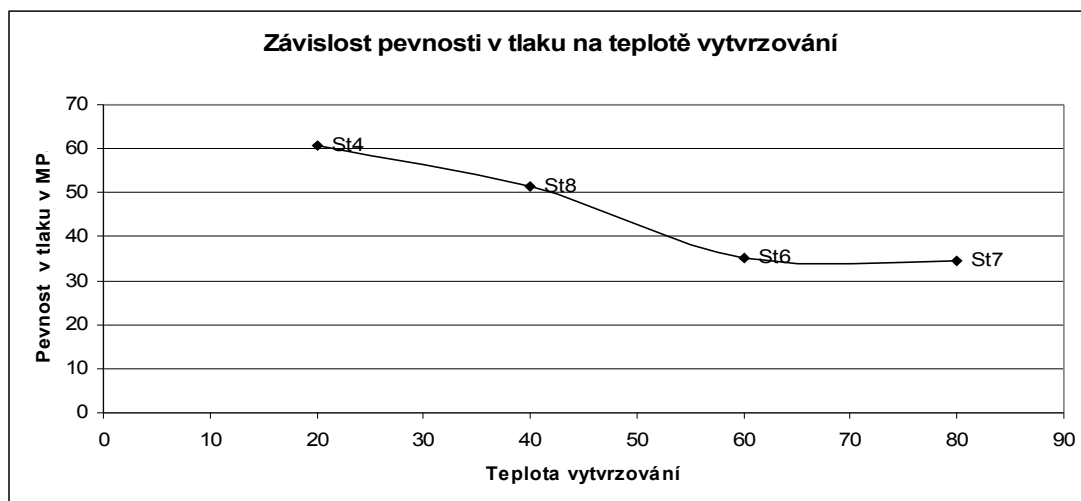
Vzorky označené jako St12, St13, St14, St15, St16, St17 a St19 nebyly podrobeny měření pevnosti v tlaku. Bylo to kvůli tomu, že zkušební tělesa nezískala ani po 28 dnech dostatečnou mechanickou pevnost nebo tělesa byla nesoudržná.

Vzorek St12 smíchaný s nezředěným draselným vodním sklem za laboratorních podmínek vytvrzování neutuhl, pouze při mírně zvýšené teplotě vytvrzování vzorek St11 získal velmi nízkou mechanickou pevnost (4,2 MPa).

Stejně jako v případě vzorků z otrokovického popílku, ani vzorky St13, St14 a St15 připravené se zředěným draselným vodním sklem nebyly soudržné. Ani zvýšení teploty během počáteční fáze vytvrzování geopolymerních vzorků nevedlo ke zvýšení pevnosti.

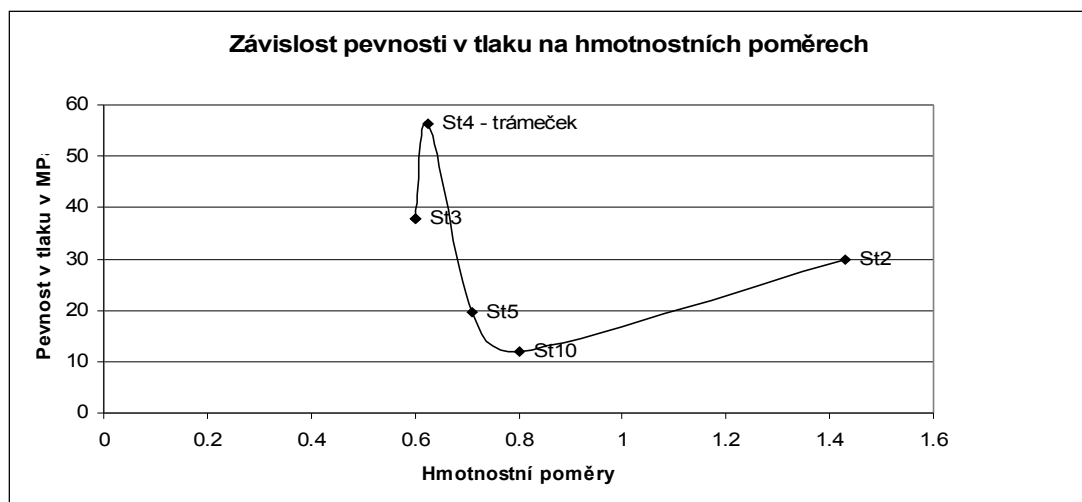
GLE ACE 442 byl jako zpomalovač tuhnutí použit při míchání vzorků St16 a St18 a v případě vzorků St17 a St19 byl použit PERAMIN 149S. Doba zpracovatelnosti se u těchto vzorků zlepšila, ale směsi mohly být odformovány až po době delší než 28 dní.

Jak je vidět v tabulce 11, geopolymerní zkušební tělesa, při jejichž přípravě bylo použito jako aktivátor sodné vodní sklo, vykazovala vynikající pevnosti v tlaku, které převyšují mechanickou pevnost betonů z běžného portlandského cementu. Na obr. 20 je dobře vidět, že se zvyšující se teplotou vytvrzování klesá konečná dosažená pevnost v tlaku po 28 dnech zrání. Praskliny, které se objevily u vzorků St6, St7 a St8 při vytvrzování za vyšších teplot po dobu 14 hodin byly zřejmě způsobeny vyšší ztrátou vody v průběhu zahřívání. Tato skutečnost byla eliminována tím, že vzorek St9 byl ihned po namíchání uložen do uzavíratelného PE sáčku a ponechán 24 hodinovému vytvrzování v laboratorních podmínkách. Po této době byl vzorek uložen do laboratorní sušárny na 14 h při 40 °C. Po uplynutí 14 hodin byl vzorek znovu uložen do PE sáčku a vytvrzován po dobu 28 dní v laboratorních podmínkách. Tento pokus nebyl úspěšný, prasklina se objevila na stejném místě jako u předešlých vzorků. Tento vzorek měl daleko menší pevnost v tlaku po 28 dnech zrání, než vzorek St8, který byl ihned po namíchání uložen do sušičky na 14 h při 40 °C (viz tab. 11).



Obr. 20 – Závislost pevnosti v tlaku na teplotě vytvrzování

Obrázek 21 je závislostí pevnosti v tlaku na hmotnostním poměru aktivátor : sušina (popílek + vysokopecní struska = 1). Z vyzkoušených hmotnostních poměrů vzorky dosáhly nejlepších pevností v tlaku při vodním součiniteli 0,625. Hodnoty poměru nižší než je uvedený vodní součinitel vedou k menší pevnosti vzorků. U hodnot vodního součinitele od 0,625 do 0,8 je vidět výrazný propad konečných pevností v tlaku. Jedná se o vzorky St5 a St10. Při jejich výrobě bylo použito velice malé a v případě vzorku St10 žádné množství vysokopecní strusky (tab. 11). Použitá struska se vyznačuje tím, že obsahuje velké množství Ca, jež snižuje geopolymerní mikroporozitu a tudíž posiluje geopolymerní směs tvorbou Ca – Al – Si gelu během geopolymerizace. Toto má pozitivní vliv na finální pevnost v tlaku zkušebních těles (Khale a Chaudhary, 2007; Xu a Van Deventer, 2002). Tento fakt vidím jako limitující v případě těchto vzorků. Při pokračujícím zvyšování hmotnostního poměru aktivátor : sušina dochází k pozitivnímu ovlivnění konečné pevnosti v tlaku.



Obr. 21 – Závislost pevnosti v tlaku na hmotnostních poměrech aktivátor : sušina

11.3 *Série vzorků z fluidního popílku z Teplárny Dalkia, a.s. v Olomouci*

Geopolymerní vzorky této série byly připravovány z filtrového popílku, který byl odpadním produktem fluidního spalovacího procesu v teplárně v Olomouci. Chemické složení filtrového popílku je uvedeno v tabulce 5 v kapitole 9.3. Tento typ popílku nebyl nijak upravován pro použití v geopolymerních směsích. Druhou komponentou používanou ve směsích geopolymérů byla vysokopecní struska z ocelárny ArcelorMittal, jejíž analýza je v tabulce 4 v kapitole 9.2. Třetí komponentou při výrobě směsí geopolymérů byl aktivátor. Šest vzorků bylo namícháno se sodným vodním sklem. U pěti vzorků s tímto typem aktivátoru byly vyzkoušeny plastifikátory z důvodu velmi rychlého tuhnutí během míchání. Jako plastifikátory byly použity GLE ACE 442 v množství 1 % na váhu popílku ve vzorku a také PERAMIN 149S v množství $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ % na váhu sušiny (popílek + vysokopecní struska). Z důvodu velmi rychlého tuhnutí vzorků s nezředěným sodným vodním sklem, byl vedle použití plastifikátorů připraven stejný typ aktivátoru, avšak ve zředěné podobě. Zředění bylo v poměru 1 díl sodného vodního skla : 1 dílu destilované vody. S takto upraveným aktivátorem bylo namícháno šest vzorků, které dosáhly nízkých pevností v tlaku. U jednoho vzorku bylo použito jako aktivátor draselné vodní sklo. Jelikož byla směs s tímto aktivátorem obtížně zpracovatelná, byl tento aktivátor zředěn v poměru 2 díly draselného vodního skla : 1 dílu destilované vody. Takto upravený aktivátor byl použit při míchání devíti vzorků. Ale ani tato úprava nepřinesla zlepšení v podobě lepší a delší zpracovatelnosti směsí v průběhu míchání. Tudiž byly reologické vlastnosti směsí opět upraveny použitím plastifikátorů, GLE ACE 442 v množství 1 % na hmotnost popílku a PERAMIN 149S v množství $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ % na hmotnost sušiny (popílek + vysokopecní struska).

Vzorky se mezi sebou lišily podmínkami zrání vzorků a odlišnými poměry komponent. Část vzorků byla ponechána k vytvrzení po dobu 28 dní v laboratorních podmínkách. Druhá část vzorků byla ihned po namíchání uložena do laboratorní sušárny VENTICELL 111, kde prvotní fáze zrání a vytvrzování probíhala za zvýšené teploty po dobu 14 hodin. Po této době byly vzorky zabaleny do uzavíratelných PE sáčků a nechány zrán v laboratorních podmínkách po dobu 28 dní.

Série vzorků z filtrového popílku z Teplárny Dalkia v Olomouci obsahuje 23 vzorků.

U vzorků číslo Olú13, Olú14, Olú15, Olú16, Olú17, Olú20 a Olú21 nebyly měřeny pevnosti v tlaku. Vzorky číslo Olú13 – 17 a Olú20 a Olú21 byly míchány ke zkoušce tuhnutí a zkoušce zlepšení zpracovatelnosti. Z těchto vzorků byly následně odvozeny vzorky Olú18, Olú19, Olú22 a Olú23, u nichž došlo ke změření pevnosti v tlaku.

Vzorky smíchané s nezředěným aktivátorem v podobě sodného vodního skla vykazovaly vynikající pevnosti v tlaku jak bez použití plastifikátorů, tak s plastifikátory, jako jednou z komponent při výrobě geopolymérů (tab. 12). V případě přimíchání plastifikátorů k tomuto aktivátoru byly pevnosti v tlaku u obou typů plastifikátorů podobné (kolem 55 MPa). Povrch těchto vzorků byl hladký a lesklý vůči vzorkům, při jejichž přípravě bylo použito zředěné draselné vodní sklo. Oproti vzorkům se sodným vodním sklem vykazovaly vzorky se zředěným draselným vodním sklem podstatně nižší pevnosti v tlaku.

Číslo vzorku	Typ aktivátoru	Typ plastifikátoru	Hmot. poměr A : P : S	% zamíchané sušiny z původního množství	Poznámky	Pevnost v tlaku
Olú1	Sodné vodní sklo zřed. (1 : 1 des. voda)	-	1 : 1 : 0,3	100%	20 - 23 °C, obtížné míchání	14,25 MPa
Olú2	Sodné vodní sklo zřed. (1 : 1 des. voda)	-	1,25 : 1 : 0,69	100%	20 - 23 °C, obtížné míchání	15,68 MPa
Olú3	Sodné vodní sklo zřed. (1 : 1 des. voda)	-	1,25 : 1 : 1	100%	20 - 23 °C, obtížné míchání	21,20 MPa
Olú4	Sodné vodní sklo zřed. (1 : 1 des. voda)	-	0,87 : 1 : 0,13	100%	20 - 23 °C, obtížné míchání	12,75 MPa
Olú5	Sodné vodní sklo zřed. (1 : 1 des. voda)	-	0,83 : 1 : 0	100%	20 - 23 °C, po 45 min. tvrdý	12,13 MPa
Olú6	Sodné vodní sklo zřed. (1 : 1 des. voda)	-	1,25 : 1 : 1	100%	14 h při 40 °C, rychlé tuhnutí	8,79 MPa
Olú7	Sodné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	100%	20 – 23 °C, obtížné míchání	65 MPa*
Olú8	Draselné vodní sklo	-	1,25 : 1 : 1	100%	20 - 23 °C, rychlé tuhnutí	12,73 MPa
Olú9	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	-	1,25 : 1 : 1	100%	20 – 23 °C, obtížné míchání	26,69 MPa
Olú10	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	-	1,25 : 1 : 1	100%	14 h při 60 °C, obtížní míchání	10,93 MPa
Olú11	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	-	1,25 : 1 : 1	100%	14 h při 80 °C, obtížné míchání	4,65 MPa
Olú12	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	-	1,25 : 1 : 1	100%	14 h při 40 °C, obtížné míchání	14,7 MPa

A = aktivátor, P = popílek, S = vysokopecní struska

* byla změřena také pevnost v ohybu, jež dosáhla u tohoto vzorku 4,9 MPa

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 12 – Soupis vzorků z fluidního olomouckého popílku

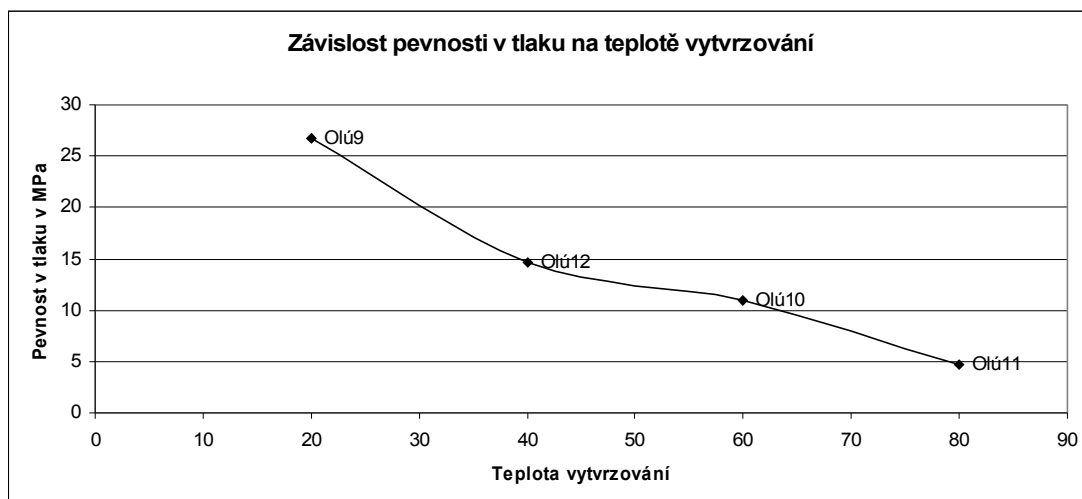
Číslo vzorku	Typ aktivátoru	Typ plastifikátoru	Hmot. poměr A : P : S	% zamíchané sušiny z původního množství	Poznámky	Pevnost v tlaku
Olú13	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	GLE ACE 442 (1% na hmotnost popílku)	1,25 : 1 : 1	61,5 %	Tvrde již během míchání	N.A.
Olú14	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	GLE ACE 442 (1% na hmotnost popílku)	1,54 : 1 : 1	87,7 %	20 – 23 °C, plastický	N.A.
Olú15	Sodné vodní sklo	GLE ACE 442 (1% na hmotnost popílku)	1,25 : 1 : 1	100 %	20 – 23 °C, za 3 hodiny tvrdý	N.A.
Olú16	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	PERAMIN 149S (¼ % na hmotnost sušiny)	1,54 : 1 : 1	88,5 %	20 – 23 °C, plastický	N.A.
Olú17	Sodné vodní sklo	PERAMIN 149S (¼ % na hmotnost sušiny)	1,25 : 1 : 1	100 %	20 – 23 °C, za 3 hodiny tvrdý	N.A.
Olú18	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	GLE ACE 442 (1% na hmotnost popílku)	1,54 : 1 : 1	97,6 %	20 – 23 °C, tvrdé až po 10 dnech	10,06 MPa
Olú19	Sodné vodní sklo	GLE ACE 442 (1% na hmotnost popílku)	1,25 : 1 : 1	100 %	20 – 23 °C	58,3 MPa
Olú20	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	PERAMIN 149S (½ % na hmotnost sušiny)	1,54 : 1 : 1	80,8 %	20 – 23 °C, rychlé tuhnutí	N.A.
Olú21	Sodné vodní sklo	PERAMIN 149S (½ % na hmotnost sušiny)	1,25 : 1 : 1	100 %	20 – 23 °C	N.A.
Olú22	Draselné vodní sklo zřed. (2 : 1 s des. vodou)	PERAMIN 149S (½ % na hmotnost sušiny)	1,54 : 1 : 1	88,5 %	20 – 23 °C, rychlé tuhnutí	8,14 MPa
Olú23	Sodné vodní sklo	PERAMIN 149S (½ % na hmotnost sušiny)	1,25 : 1 : 1	100 %	20 – 23 °C	51,5 MPa

A = aktivátor, P = popílek, S = vysokopecní struska

N.A. = nebyla provedena analýza

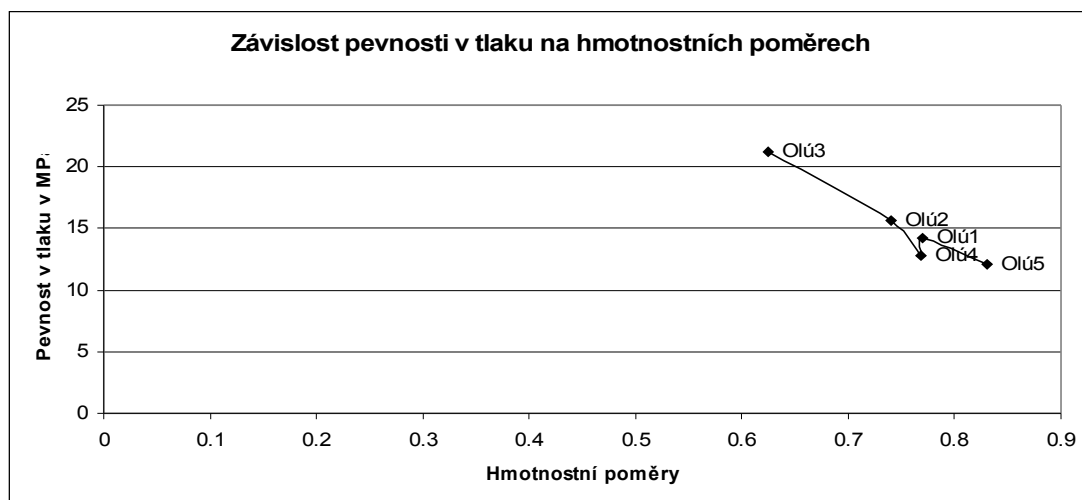
Tab. 12 – Soupis vzorků z fluidního olomouckého popílku

Jak je uvedeno v tabulce 12, geopolymerní zkušební tělesa, při jejichž výrobě bylo použito jako aktivátor draselné vodní sklo, vykazovala nízké pevnosti v tlaku po 28 dnech zrání. Podle obr. 22 je vidět, že ani zvyšování teploty v počáteční fázi vytvrzování pozitivně neovlivnilo konečnou pevnost v tlaku.



Obr. 22 – Závislost pevnosti v tlaku na teplotě vytvrzování

Obrázek 23 je závislostí pevnosti v tlaku na hmotnostním poměru aktivátor : sušina (popílek + vysokopecní struska = 1). Z vyzkoušených hmotnostních poměrů vzorky dosáhly nejlepších pevností v tlaku při vodním součiniteli 0,625. Míchání vzorků s vodním součinitelem menším než 0,625 bylo obtížné. Je také vidět, že se zvyšujícím se hmotnostním poměrem klesají dosažené konečné pevnosti v tlaku. Je to zřejmě způsobeno faktem, že vzorky s vyšším vodním součinitelem obsahovaly menší množství vysokopecní strusky v sušině (tab 12). U těchto vzorků bylo menší množství Ca, jež je z velké části obsažen ve vysokopecní strusce.



Obr. 23 – Závislost pevnosti v tlaku na hmotnostních poměrech aktivátor : sušina

11.4 Série vzorků z ložového popílku z Teplárny Dalkia, a.s. v Olomouci

Základní komponentou pro přípravu vzorků čtvrté série byl ložový popílek z procesu fluidního spalování v Teplárně Dalkia v Olomouci. Chemické složení tohoto popílku je uvedeno v kapitole 9.3 v tabulce 5. Na základě chování tohoto popílku při míchání prvních zkušebních vzorků v rámci této série musel být tento popílek pomlet a prosát na síť o velikosti oka 500 μm . Bylo to z toho důvodu, že na základě měrné hmotnosti došlo k segregaci materiálů použitých při přípravě geopolymerních směsí. Toto se projevilo oddělením krusty v nadloží nepomletého a neprosátého popílku (obr. 24). Součástí sušiny byla také vysokopecní struska z ocelárny ArcelorMittal. Třetí neméně důležitou komponentou byl aktivátor. Při výrobě čtyř geopolymerních směsí bylo použito jako aktivátor sodné vodní sklo. Vzorky s tímto aktivátorem byly rozsypavé a projevila se u nich expanze. Expanze byla tak velká, že směsi roztrhly nádoby, v nichž byly uloženy k vytvrzení za laboratorních podmínek (obr. 25). Šest vzorků bylo namícháno se zředěným sodným vodním sklem v poměru 1 díl sodného vodního skla : 1 dílu destilované vody. I v tomto případě byly vzorky rozsypavé, oddělila se u nich povrchová křusta a objevily se na ní výkvěty. Jeden vzorek byl smíchán s nezředěným draselným vodním sklem. Tento vzorek byl podroben 14 hodinovému vytvrzování při 40 °C ihned po namíchání. Po vytažení z laboratorní sušárny VENTICELL 111 se tato směs po 24 hodinách zrání při laboratorní teplotě stala rozsypavou. Poslední vzorek míchaný v rámci této čtvrté série byl smíchán s draselným vodním sklem zředěným v poměru 2 díly draselného vodního skla : 1 dílu destilované vody. Také tento vzorek byl po 28 dnech zrání při laboratorní teplotě rozsypavý. Vzorky se mezi sebou lišily hmotnostními poměry použitých komponent, typem použitého aktivátoru a způsobem úpravy popílku před mícháním (tab. 13).

Série vzorků z ložového olomouckého popílku obsahuje 12 vzorků.

Ani u jednoho vzorku nebyla měřena pevnost v tlaku z důvodu nesoudržnosti, rozsypavosti a objemové expanze vzorků. Toto nestandardní chování vzorků bylo způsobeno chemickým složením ložového popílku (tab. 5 v kapitole 9.3), který obsahoval velice málo hliníku a na druhé straně velké množství vápníku, vázaného z větší části jako sádrovec. Tento fakt zřejmě způsoboval expanzi namíchaných geopolymerních směsí. Tento typ popílku se jeví jako naprosto nevhodný pro výrobu geopolymerů s tímto typem vysokopecní strusky a použitými typy aktivátorů.



Obr. 24 – Oddělená krusta (aktivátor + struska)
od usazeného popílku u vzorku OIL2



Obr. 25 – Expanze u vzorku OIL10

Číslo vzorku	Typ aktivátoru	Úprava popílku	Hmot. poměr A : P : S	Poznámky	Pevnost v tlaku
OIL1	Sodné vodní sklo zředě. (1 : 1 s des. vodou)	Neupravený	0,4 : 1 : 0,13	20 - 23 °C, oddělila se popraskaná křusta výkvěty, rozsyřpavý	N.A.
OIL2	Sodné vodní sklo zředě. (1 : 1 s des. vodou)	Neupravený	0,8 : 1 : 0,25	20 - 23 °C, oddělila se popraskaná křusta výkvěty, rozsyřpavý	N.A.
OIL3	Sodné vodní sklo zředě. (1 : 1 s des. vodou)	Neupravený	0,9 : 1 : 0,5	20 - 23 °C, oddělila se popraskaná křusta výkvěty, rozsyřpavý	N.A.
OIL4	Sodné vodní sklo zředě. (1 : 1 s des. vodou)	Neupravený	1,25 : 1 : 1	20 - 23 °C, oddělila se popraskaná křusta výkvěty, rozsyřpavý	N.A.
OIL5	Sodné vodní sklo zředě. (1 : 1 s des. vodou)	Neupravený	0,8 : 1 : 0,1	20 - 23 °C, oddělila se popraskaná křusta výkvěty, rozsyřpavý	N.A.
OIL6	Sodné vodní sklo zředě. (1 : 1 s des. vodou)	Neupravený	0,33 : 1 : 0,08	20 - 23 °C, oddělila se popraskaná křusta výkvěty, rozsyřpavý	N.A.
OIL7	Sodné vodní sklo	Pomletý a prosátý na síť o velikosti oka 500 µm	0,38 : 1 : 0	20 - 23 °C, vzorek roztrhl nádobu, v níž byl uložen, rozsyřpavý	N.A.
OIL8	Sodné vodní sklo	Pomletý a prosátý na síť o velikosti oka 500 µm	0,38 : 1 : 0,06	20 - 23 °C, roztrhl nádobu, v níž byl uložen, rozsyřpavý	N.A.
OIL9	Sodné vodní sklo	Pomletý a prosátý na síť o velikosti oka 500 µm	0,5 : 1 : 0	20 - 23 °C, roztrhl nádobu, v níž byl uložen, rozsyřpavý	N.A.
OIL10	Sodné vodní sklo	Pomletý a prosátý na síť o velikosti oka 500 µm	0,44 : 1 : 0	20 - 23 °C, roztrhl nádobu, v níž byl uložen, rozsyřpavý	N.A.
OIL11	Draselné vodní sklo	Pomletý a prosátý na síť o velikosti oka 500 µm	0,8 : 1 : 0,1	po 24 h při 20 - 23 °C dán do sušičky na 14 h při 40 °C, rozsyřpavý	N.A.
OIL12	Draselné vodní sklo zředě. (2 : 1 s des. vodou)	Pomletý a prosátý na síť o velikosti oka 500 µm	0,8 : 1 : 0,1	20 - 23 °C, rozsyřpavý	N.A.

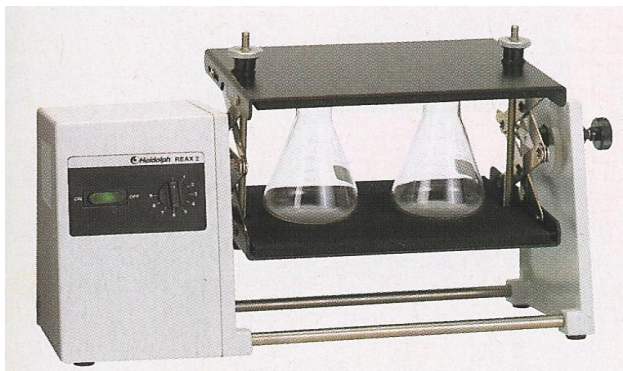
A = aktivátor, P = popílek, S = vysokopecní struska

N.A. = nebyla provedena analýza

Tab. 13 – Soupis vzorků z ložového olomouckého popílku

12 Test vyluhovatelnosti toxických kovů z geopolymerní matrice

V každé sérii vzorků byl připraven jeden výluh ze vzorku, který dosáhl nejlepší pevnosti v tlaku a zároveň byly testu loužení podrobeny také popílký. Jednotlivé kroky přípravy výluhu byly identické s pokyny ve vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 294/2005 Sb. Výluhový test byl proveden na přístroji HEIDOLPH REAX 2 (obr. 26).



Obr. 26 – Třepačka HEIDOLPH REAX 2 (dostupné z WWW:<www.laboratorni-potreby.cz>)

Naměřené koncentrace byly porovnány s třídami vyluhovatelnosti, jež jsou uvedeny ve vyhlášce MŽP č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Vyhláškou je popsána třída vyluhovatelnosti I, která znamená, že materiál může být použit jako materiál povrchově uzavírající skládku odpadů. Třída vyluhovatelnosti IIb znamená, že materiál může být uložen pouze na zabezpečených skládkách nebezpečného odpadu. Materiál uváděný jako toxický je ten, jenž překračuje limity třídy vyluhovatelnosti III. V tabulkách 14, 15 a 16 je uvedeno srovnání výsledků výluhových testů pro jednotlivé typy popílků, z nich vyrobených geopolymerních směsí s limity tříd vyluhovatelnosti uvedených ve vyhlášce MŽP č. 294/2005 Sb.

Prvek	Výluh z popílku (mg/l)	Výluh z geopolymerního materiálu (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti I (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti IIb (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti III (mg/l)
As	<u>3,77</u>	<u>9,29</u>	0,05	0,2	<u>2,5</u>
Cd	<0,000	<0,000	0,004	0,1	<u>0,5</u>
Cu	<0,000	0,00	0,2	5	<u>10</u>
Hg	0,05	0,14	0	0,02	<u>0,2</u>
Ba	0,07	0,00	2	10	<u>30</u>
Cr	0,00	0,00	0,05	1	<u>7</u>
Mo	0,21	0,09	0,05	1	<u>3</u>
Ni	<0,000	0,00	0,04	1	<u>4</u>
Pb	<0,000	<0,000	0,05	1	<u>5</u>
Sb	0,01	0,01	0,01	0,07	<u>0,5</u>
Se	0,10	0,11	0,01	0,05	<u>0,7</u>
Zn	<0,000	0,02	0,4	5	<u>20</u>

Tab. 14 – Výsledky výluhových testů vzorku geopolymeru Ot4 a popílku z Teplárny Otrokovice, srovnání s třídami vyluhovatelnosti ve vyhlášce MŽP č. 294/2005 Sb.

Z tabulky 14 je zřejmé, že v případě stabilizace otrokovického popílku v geopolymerní matici došlo ke zvýšení vyluhovatelnosti As, Hg, Se a Zn. Je to zřejmě tím, že As, Zn a Se tvoří oxoanionty, které jsou snadněji rozpustné a uvolnitelné při vysokém pH. Rtuť je taktéž při vysokém pH rozpustná, protože je v roztoku přítomna ve formě $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Naopak v případě Ba a Mo došlo ke snížení vyluhovatelnosti z geopolymerního vzorku ve srovnání s výsledky výluhu čistého popílku.

Prvek	Výluh z popílku (mg/l)	Výluh z geopolymerního vzorku (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti I (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti IIb (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti III (mg/l)
As	0,02	<u>5,59</u>	0,05	2	<u>2,5</u>
Cd	0,01	<0,000	0,004	0,1	<u>0,5</u>
Cu	0,11	0,03	0,2	5	<u>10</u>
Hg	0,00	<0,000	0	0,02	<u>0,2</u>
Ba	0,08	29,78	2	10	<u>30</u>
Cr	<0,00	0,01	0,05	1	<u>7</u>
Mo	0,00	0,05	0,05	1	<u>3</u>
Ni	0,35	0,01	0,04	1	<u>4</u>
Pb	<0,000	0,01	0,05	1	<u>5</u>
Sb	0,01	0,005	0,01	0,07	<u>0,5</u>
Se	0,02	0,04	0,01	0,05	<u>0,7</u>
Zn	1,56	0,04	0,4	5	<u>20</u>

Tab. 15 – Výsledky výluhových testů vzorku geopolymerního materiálu St4 a popílku z Teplárny Strakonice, srovnání s třídami vyluhovatelnosti ve vyhlášce MŽP č. 294/2005 Sb.

Z tabulky 15 je zřejmé, že ke zvýšení vyluhovatelnosti z geopolymerního materiálu ve srovnání s výluhem z čistého popílku došlo u As, Ba, Cr, Mo, Pb a Se. Stejně jako v případě vzorků z otrokovického popílku, i zde tyto prvky tvoří snadno uvolnitelné sloučeniny za vysokých hodnot pH. Je v souladu s teorií, že Cd, Cu, Ni, Sb a Zn vytváří v geopolymerní hmotě při vysokém pH nerozpustné sloučeniny.

Prvek	Výluh z popílku (mg/l)	Výluh z geopolymerního vzorku (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti I (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti IIb (mg/l)	Třída vyluhovatelnosti III (mg/l)
As	<0,000	0,06	0,05	2	<u>2,5</u>
Cd	<0,000	<0,000	0,004	0,1	<u>0,5</u>
Cu	<0,000	0,02	0,2	5	<u>10</u>
Hg	<u>1,42</u>	<0,000	0	0,02	<u>0,2</u>
Ba	0,52	1,18	2	10	<u>30</u>
Cr	<0,000	0,00	0,05	1	<u>7</u>
Mo	0,15	0,07	0,05	1	<u>3</u>
Ni	0,01	0,02	0,04	1	<u>4</u>
Pb	<0,000	<0,000	0,05	1	<u>5</u>
Sb	0,00	0,00	0,01	0,07	<u>0,5</u>
Se	0,09	0,10	0,01	0,05	<u>0,7</u>
Zn	0,01	0,00	0,4	5	<u>20</u>

Tab. 16 – Výsledky výluhových testů vzorku geopolymery Olú4 a popílku z Teplárny Dalkia v Olomouci, srovnání s třídami vyluhovatelnosti ve vyhlášce MŽP č. 294/2005 Sb.

Z tabulky 16 je zřejmé, že ke zvýšení vyluhovatelnosti z geopolymerního materiálu ve srovnání s výluhem z čistého popílku došlo u As, Cu, Ba, Cr, Ni a Se. Stejně jako v případě vzorků z otrokovického a strakonického popílku, i zde tyto prvky tvoří snadno uvolnitelné sloučeniny za vysokých hodnot pH. Naopak koncentrace Hg, Mo a Zn byly sníženy navázáním sloučenin těchto prvků do geopolymerní matrice.

13 Skenovací elektronová mikroskopie

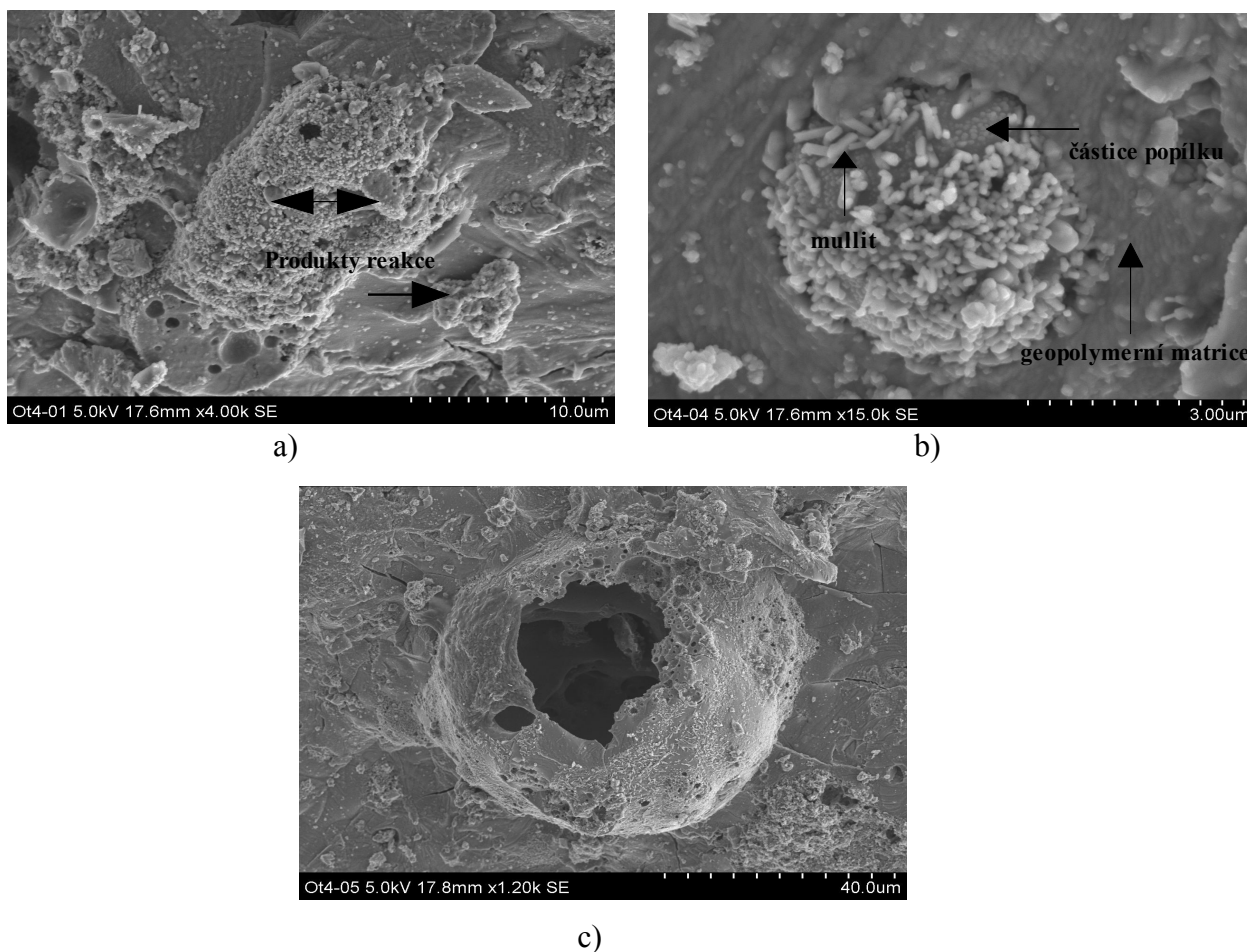
Skenovací elektronová mikroskopie byla použita k ověření dokonalosti zapouzdření popílkových částic v matici geopolymery. Produkty přeměny popílkových částic, pozorované na styku s geopolymerní maticí při vysoce alkalických podmínkách, byly dokladem proběhlé geopolymerizační reakce.

Vzorky čtvrté série nebyly analyzovány z důvodu nedostatečné soudržnosti geopolymerních směsí.

13.1 SEM vybraných geopolymerních vzorků z popílku z Teplárny Otrokovice

Vzorek Ot4 dosáhl nejlepší pevnosti v tlaku ze všech namíchaných geopolymerních vzorků. Byl vytvrzován v laboratorních podmínkách. Složení směsi v hmotnostních % jednotlivých

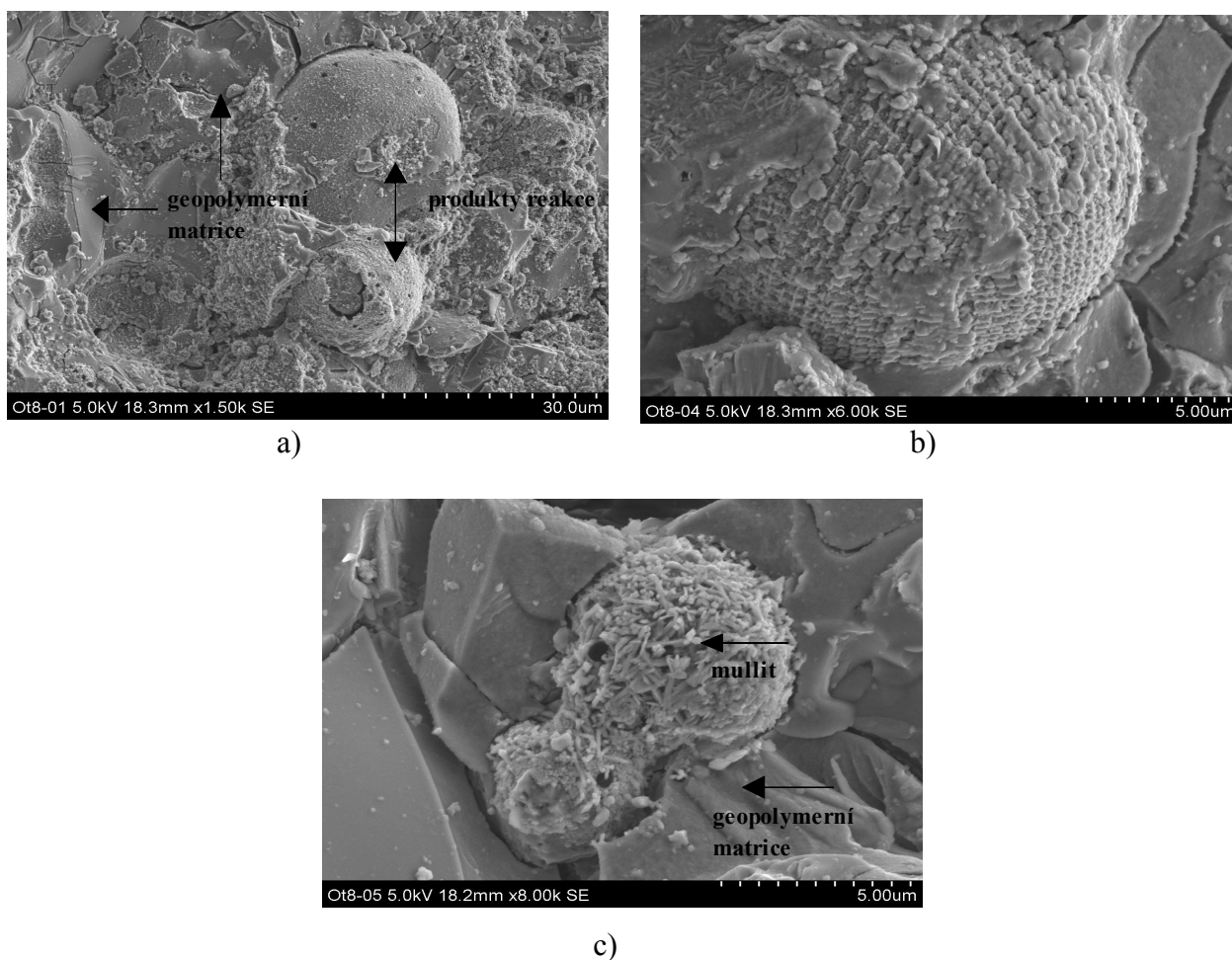
komponent je uvedeno v tab. 10 v kapitole 11.1. Na snímcích ze SEM jsou vidět kulovité částice popílku dokonale uzavřené v geopolymerní matici. Základním projevem alkalické aktivace jsou reakční produkty na povrchu popílkových částic (obr. 27a) a také obnažené krystaly mullitu ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), které jsou orientovány do prostoru (obr. 27b)). Tento jev je způsoben tím, že tyto krystaly byly původně vykrytalované ve skle popílkové částice, ale po odleptání části povrchu popílkové částice při alkalické aktivaci byly tyto krystaly obnaženy. Dutá popílková částice (cenosféra), jež je dokonale uzavřena v geopolymerní matici, je zobrazena na obr. 27c).



Obr. 27 – SEM snímky vzorku Ot4 – a) popílková částice s reakčními produkty alkalické aktivace; b) obnažené krystaly mullitu; c) dutá částice popílku (cenosféra)

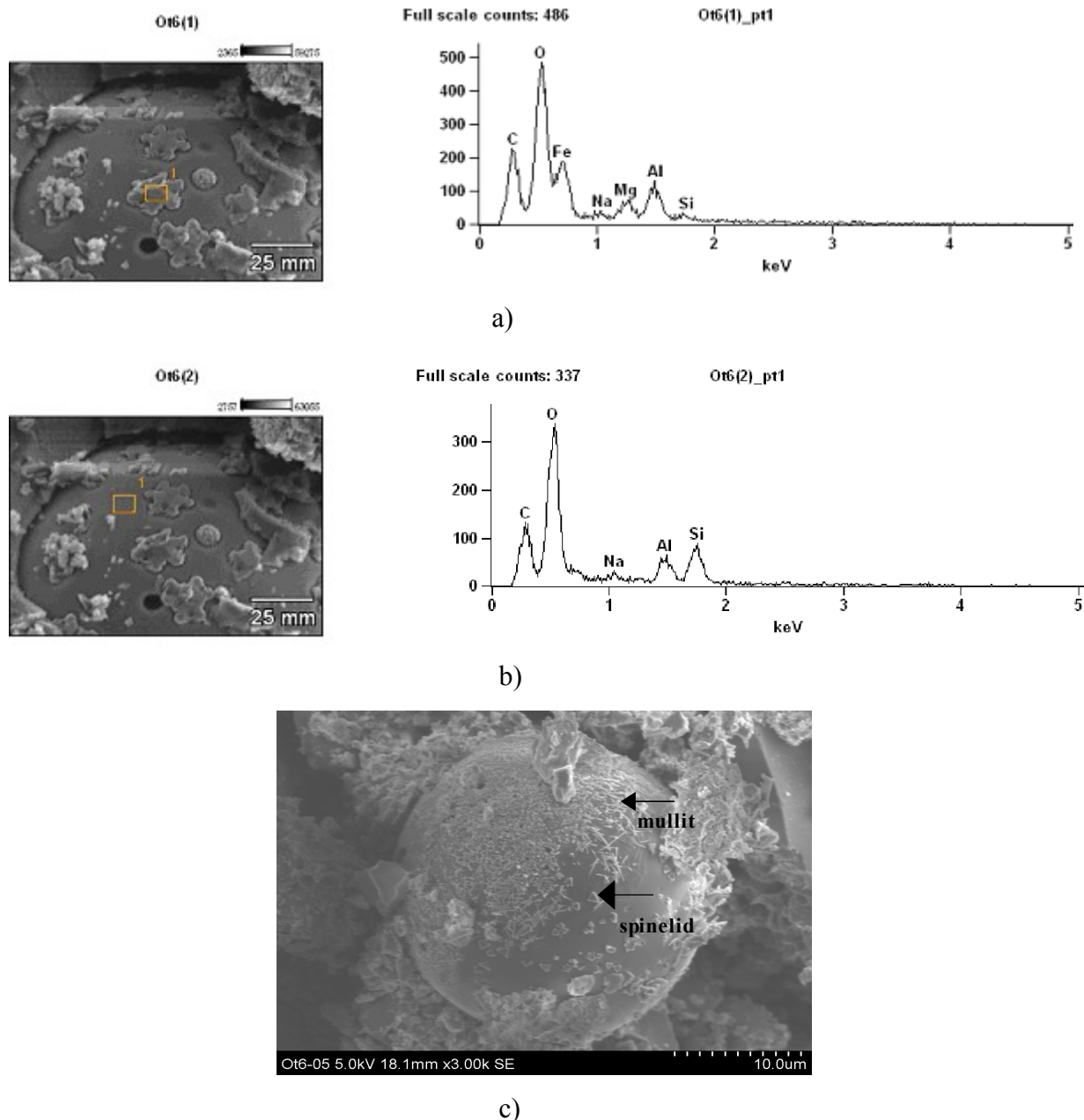
Vzorek Ot8 byl vytvrzován po dobu 14 hodin při 40 °C a poté byl uložen v laboratorních podmínkách. Složení tohoto vzorku je uvedeno v tab. 10 v kapitole 11.1. Na snímcích ze SEM jsou vyobrazeny kulovité částice popílku uzavřené v okolní geopolymerní hmotě. Snímky 28a), b) a c) jsou dokladem proběhlé alkalické aktivace. Reakční produkty na povrchu částice popílku jsou vyobrazeny na obr. 28a). Obr. 28b) je ukázkou magnetitové kuličky, jež je tvořena

orientovanými srůsty magnetitových individuí, jež jsou obnaženy z vyleptané sklovité hmoty popílkové částice. Na svém povrchu je pokryta reakčními produkty alkalické aktivace. Popílková částice s odmišnými krystaly mullitu a s okolní geopolymerní hmotou je vidět na obr. 28c).



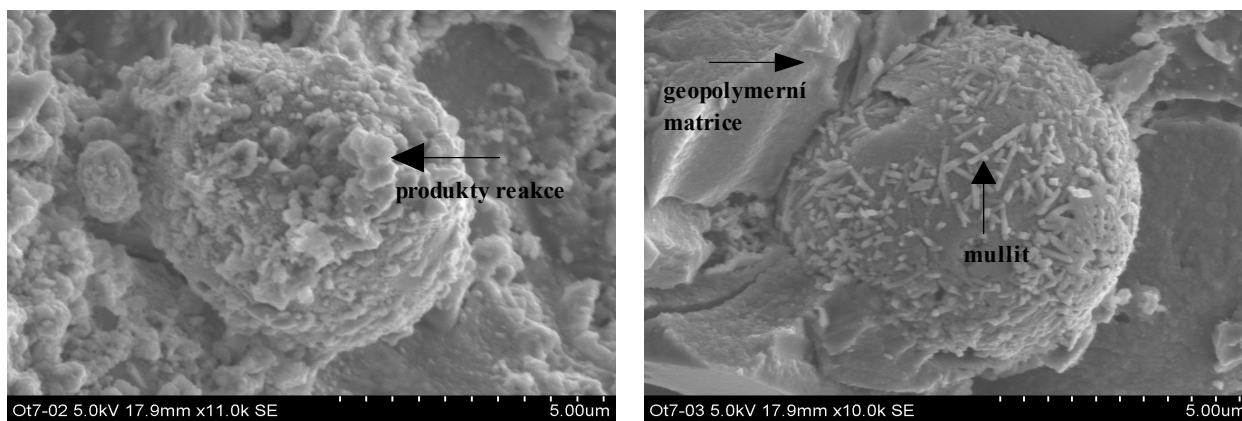
Obr. 28 – SEM snímky vzorku Ot8 – a) částice popílku pokryté reakčními produkty alkalické aktivace; b) kulička tvořená orientovanými srůsty magnetitových individuí; c) obnažené krystaly mullitu

Vzorek Ot6 byl vytvrzován po dobu 14 hod. při 60 °C a poté byl uložen v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 10 v kapitole 11.1. Na snímku 29a) je zobrazena kulovitá částice popílku s vystupujícími kostrovitými krystaly spinelidu, v němž podle EDS spektra převažuje Fe, Al a Mg. Pro srovnání je na obr. 29b) uvedeno EDS spektrum sklovité hmoty, jež tvoří částici popílku (převažující složky jsou Si, Al a Na). Snímek 29c) je ukázkou sklovité matrice popílku s odmišeninami mullitu (jehličkovité krystaly) a spinelidu (trojúhelníkovité plošky oktaedru), jež byly původně součástí sklovité hmoty popílkové částice.



Obr. 29 – SEM snímky a EDS spektrum vzorku Ot6 – a) SEM a EDS FeMgAl spinelidu; b) SEM a EDS okolní sklovité hmoty popílkové částice; c) popílková částice s odmíšeninami krystalů mullitu (jehličky) a spinelidu (trojúhelníčky)

Vzorek Ot7 byl vytvrzován po dobu 14 hod při 80 °C a poté byl uložen v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 10 v kapitole 11.1. Na snímcích ze SEM jsou vyobrazeny popílkové částice uzavřené v geopolymerní matici s patrným projevem alkalické aktivace na svém povrchu. V případě snímku 30a) se jedná o reakční produkty na povrchu částice popílku. Vyleptaná skelná fáze kulovité částice popílku s obnaženými jehličkovitými krystaly mullitu a okolní geopolymerní maticí je zobrazena na obr. 30b).



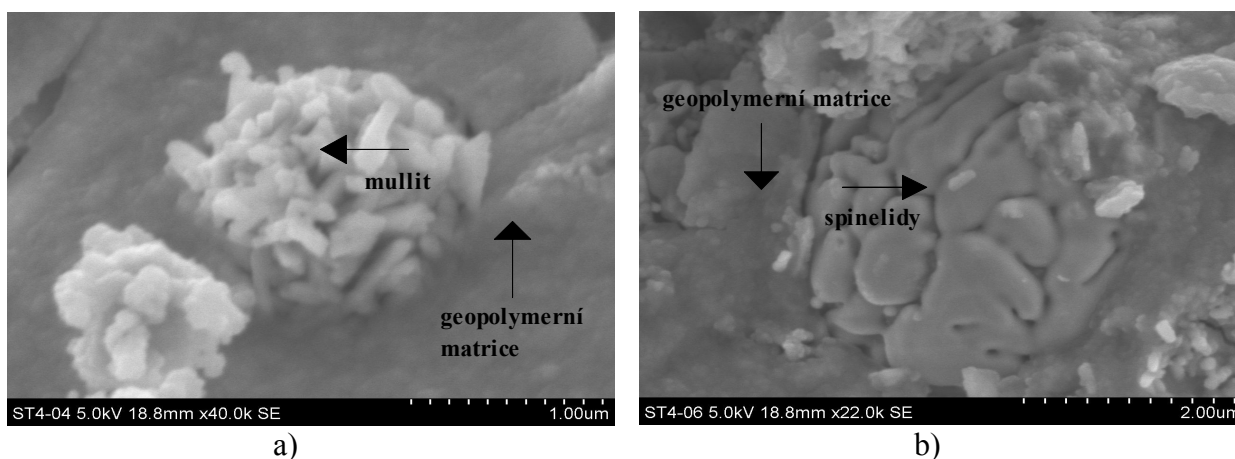
a)

b)

Obr. 30 – SEM snímky vzorku Ot7 – a) kulovitá částice popílku s reakčními produkty alkalické aktivace; b) odměšeniny krystalů mullitu ve skle popílkové částice

13.2 SEM vybraných geopolymerních vzorků z popílku z Teplárny Strakonice

Vzorek St4 byl vytvrzován v laboratorních podmínkách. Složení tohoto geopolymerního vzorku je uvedeno v tab. 11 v kapitole 11.2. SEM obrázek 31a) je ukázkou totálního rozpuštění skelné fáze popílku, jejímž pozůstatkem jsou pouze individua mullitu, jež vykristalovala v bývalé skelné hmotě popílku. Okolí je tvořeno geopolymerní hmotou. Popílková částice, obalená geopolymerní maticí a produkty alkalické aktivace, kompletně tvořená odměšeninami spinelidu z odleptané skelné fáze částice popílku, je zobrazena na obr. 31b).



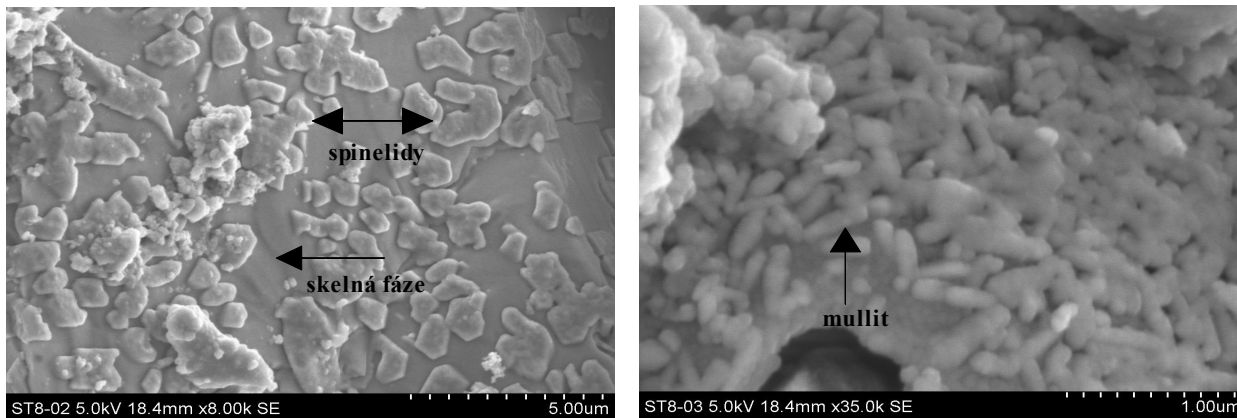
a)

b)

Obr. 31 – SEM snímky vzorku St4 – a) rozpuštěná skelná fáze popílku s obnaženými individui mullitu; b) částice popílku tvořená spinelidy

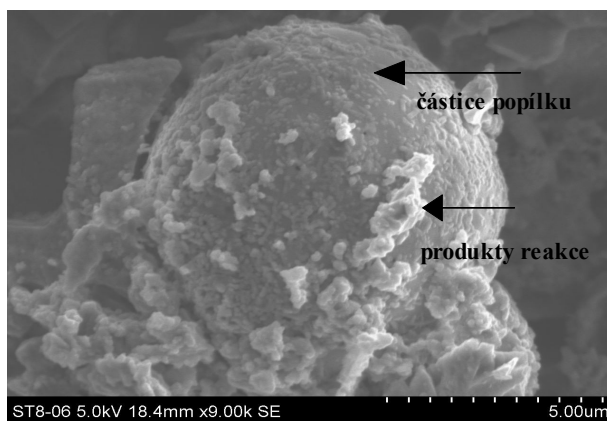
Vzorek St8 byl vytvrzován při 40 °C po dobu 14 hodin, poté byl vzorek ponechán v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 11 v kapitole 11.2. Popílkové

částice vyobrazené na snímcích ze SEM mají na svém povrchu odmíšeniny krystalů spinelidu (obr. 32a)) a tyčinkovitých krystalů mullitu (obr. 32b)), jež krystalovaly v původní skelné hmotě, která byla vlivem alkalické aktivace odleptána. Reakční produkty alkalické aktivace jsou zachyceny na obr. 32c).



a)

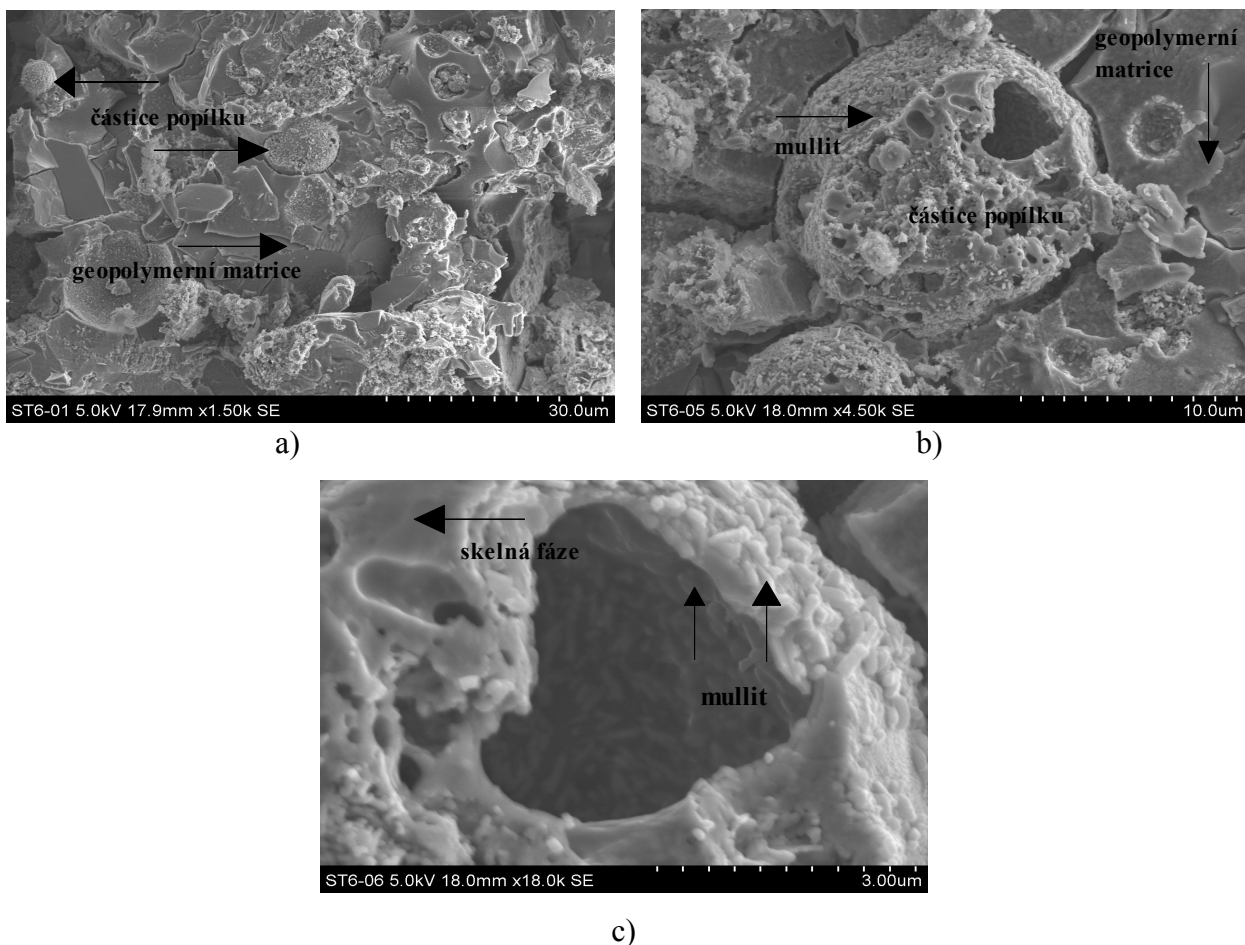
b)



c)

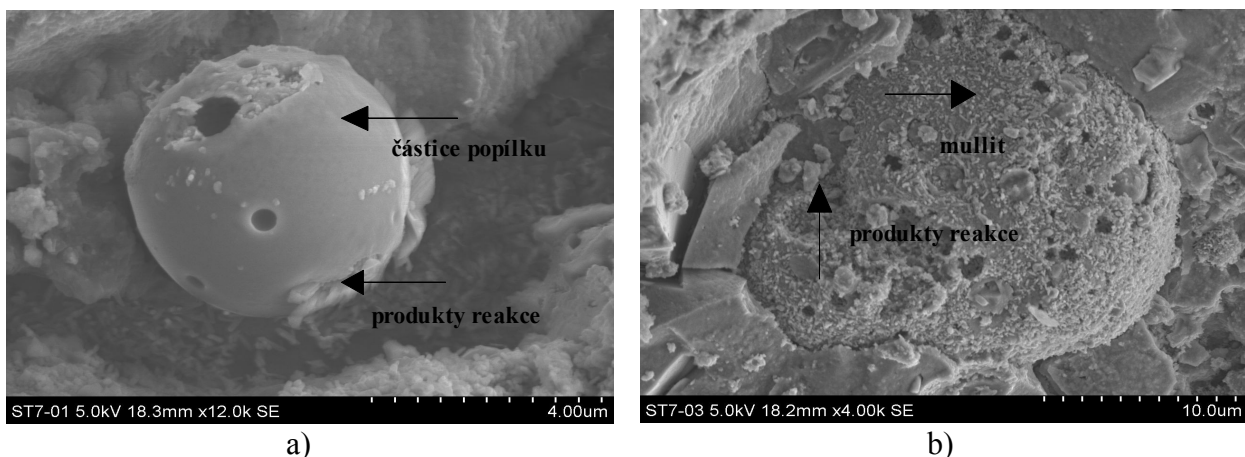
Obr. 32 – SEM vzorku St8 – a) odmíšeniny individuů spinelidu ve skle popílkové částice; b) obnažené tyčinkovité krystaly mullitu na povrchu popílkové částice; c) reakční produkty alk. aktivace na povrchu kuličky popílku

St6 je vzorek, který byl vytvrzován při 60 °C po dobu 14 hod. a poté byl uložen v laboratorních podmínkách. Složení tohoto vzorku je uvedeno v tab. 11 v kapitole 11.2. Snímky ze SEM jsou ukázkou popílkových částic uzavřených v geopolymerní matici, pokrytých reakčními produkty alkalické aktivace a odmíšenými krystaly mullitu (obr. 33a), b)). Při větším zvětšení jsou krystaly mullitu pozorovatelné také uvnitř duté popílkové kuličky na obr. 33c).



Obr. 33 – SEM snímky vzorku St6 – a) kuličky popílku uzavřené v geopolymerní matrici; b) plerosféra popílku s odmíšeninami mullitu; c) individua mullitu uvnitř cenosféry

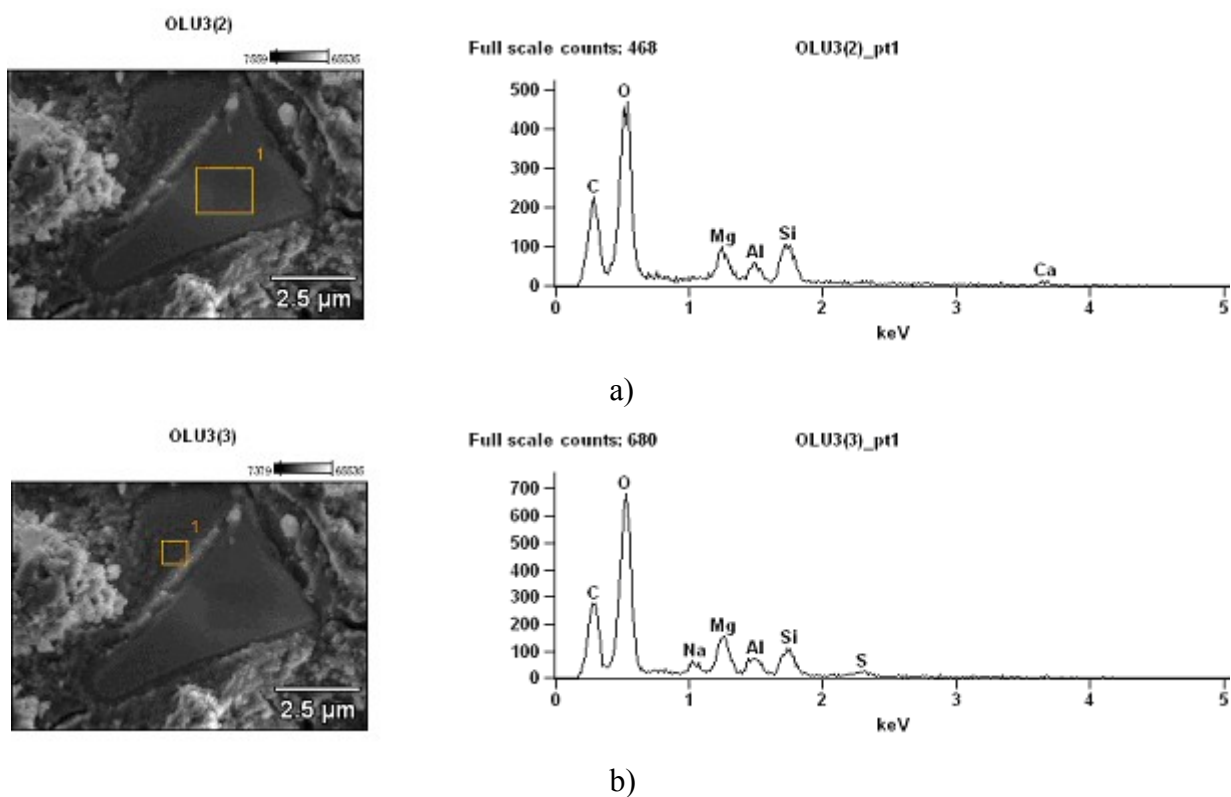
Vzorek St7 byl vytvrzován při 80 °C po dobu 14 hod. a poté byl uložen v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 11 v kapitole 11.2. Na snímcích ze SEM je vyobrazena anomálně hladká, dutá kulička popílku s minimem reakčních produktů na svém povrchu (obr. 34a)). Pro srovnání je uvedena v geopolymerní matrici uzavřená, popílková kulička s tyčinkovitými krystaly mullitu a reakčními produkty alkalické aktivace na obr. 34b).



Obr. 34 – SEM snímky vzorku St7 – a) anomálně hladká kulička popílku; b) odmíšenými krystaly mullitu a reakčními produkty pokrytá kulička popílku

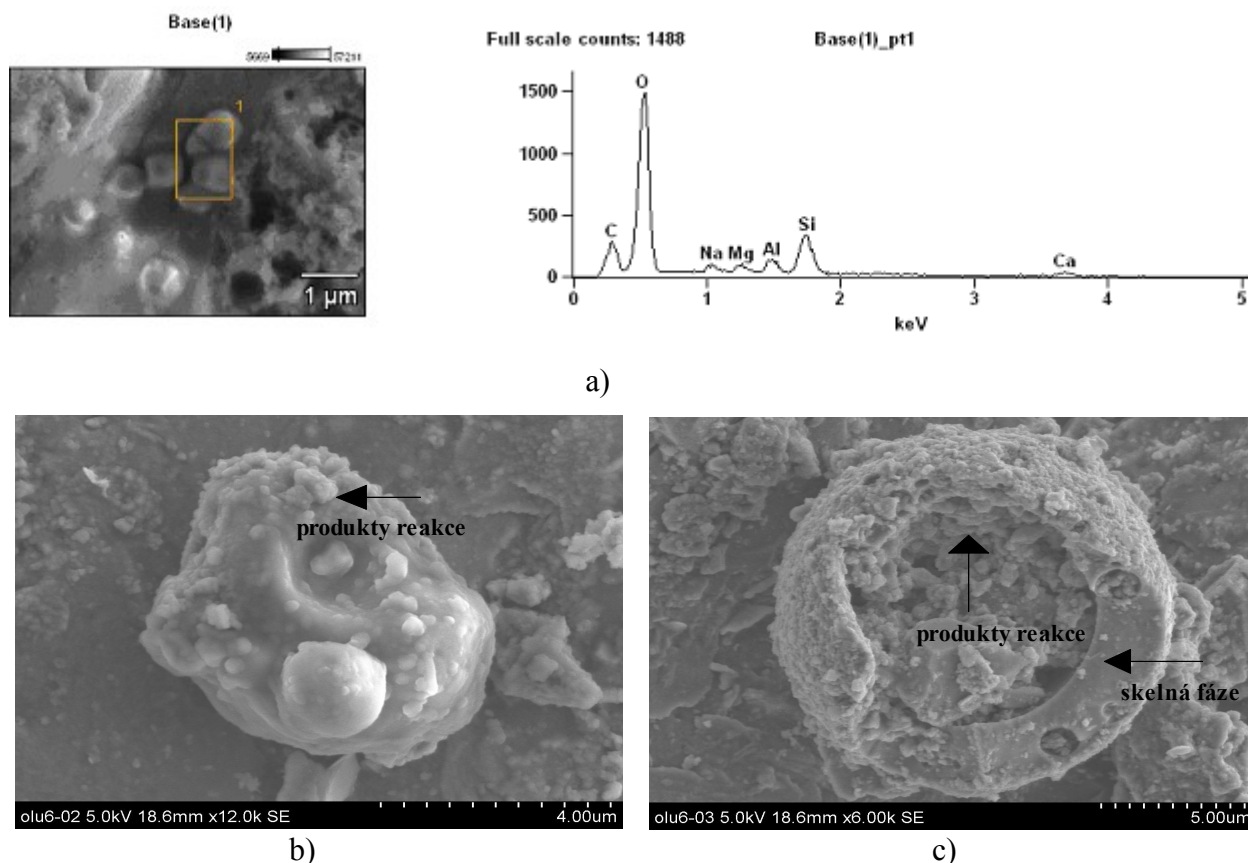
13.3 SEM vybraných geopolym. vzorků z fluid. popílku z Teplárny Olomouc

Vzorek Olú3 byl vytvrzován v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 12 v kapitole 11.3. EDS spektrum a SEM snímek nenaleptané části úlomku vysokopeční strusky je vidět na obr. 35a). Jako porovnání je na obr. 35b) uvedeno EDS spektrum a SEM snímek povlaku strusky tvořeného reakčními produkty alkalické aktivace.



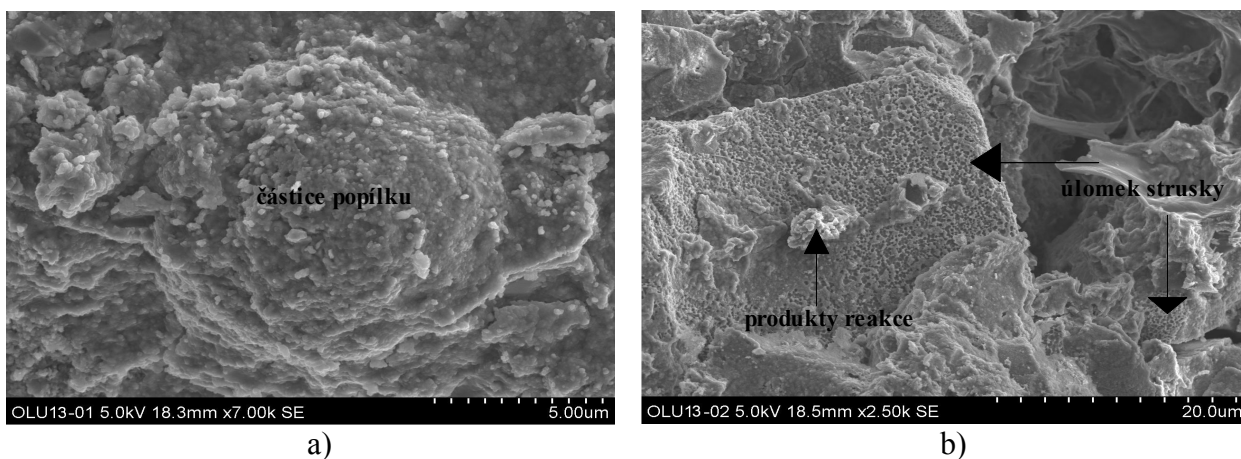
Obr. 35 – SEM snímky a EDS spektra vzorku Olú3 – a) SEM a EDS nenaleptané částice strusky; b) SEM a EDS alkalickou aktivací postižené části částice strusky

Olú6 byl vzorek vytvrzovaný v laboratorních podmínkách, lišící se od Olú3 koncentrací alkalického aktivátoru. Složení vzorku je uvedeno v tab. 12 v kapitole 11.3. Na obr. 36a) je zaznamenáno EDS spektrum a vyobrazen SEM snímek krystalických individuí, která se svým složením a morfologií blíží zeolitu. Snímek 36b) a c) zobrazuje částice popílku s reakčními produkty alkalické aktivace na svém povrchu.



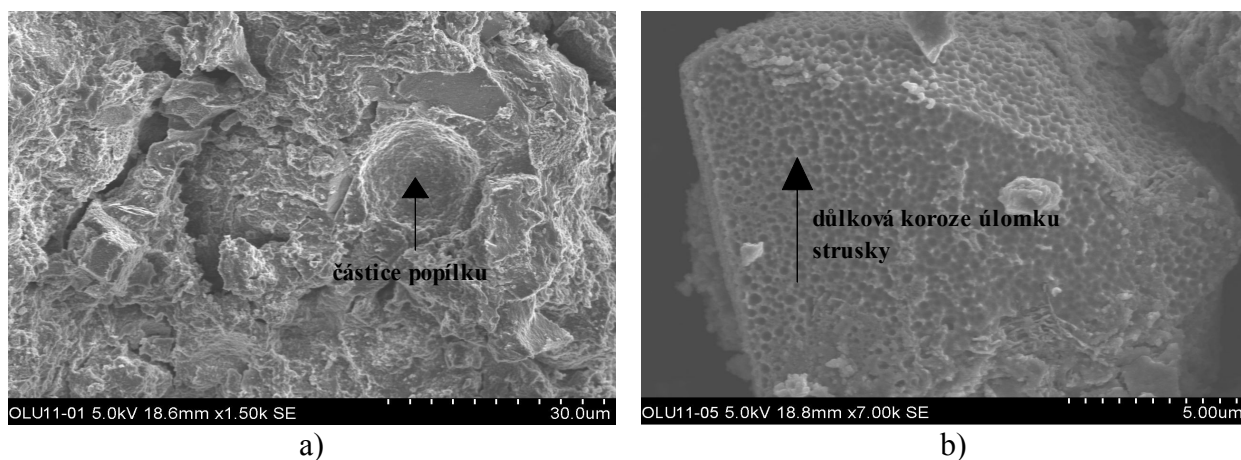
Obr. 36 – SEM snímky a EDS spektrum vzorku Olú6 – a) SEM a EDS individuí podobných zeolitu; b) částice popílku s reakčními produkty; c) dutá částice popílku s reakčními produkty alk. aktivace

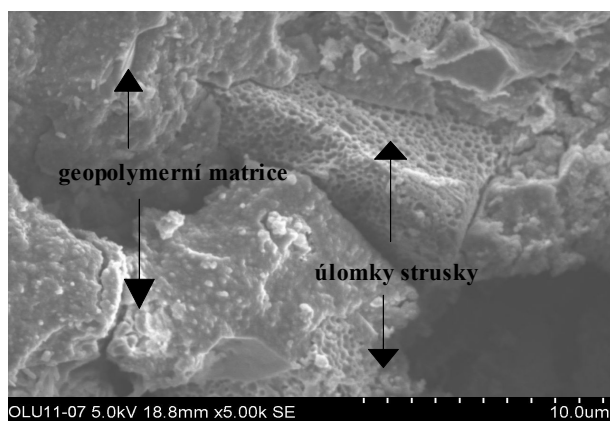
Vzorek Olú13 byl vytvrzován při teplotě 40 °C po dobu 14 hodin a poté byl ponechán v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 12 v kapitole 11.3. Na snímku ze SEM je vyobrazena kulovitá popílková částice s krustou produktů alkalické aktivace (obr. 37a)). Individua strusky s důlkovou korozi a produkty alkalické aktivace jsou prezentovány obr. 37b).



Obr. 37 – SEM snímky vzorku Olú13 – a) částice popílku s krustou reakčních produktů;
b) důlková koroze úlomku strusky

Vzorek Olú11 byl vytvrzován při teplotě 60 °C po dobu 14 hodin a poté byl ponechán v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 12 v kapitole 11.3. Oblast s částicí popílku potaženou krustou reakčních produktů a obalenou geopolymerní matricí je vyobrazená na snímku 38a). Úlomky vysokopecní strusky, obalené geopolymerní matricí a postižené důlkovou korozí v alkalickém prostředí, jsou prezentovány na obr. 38b), c).

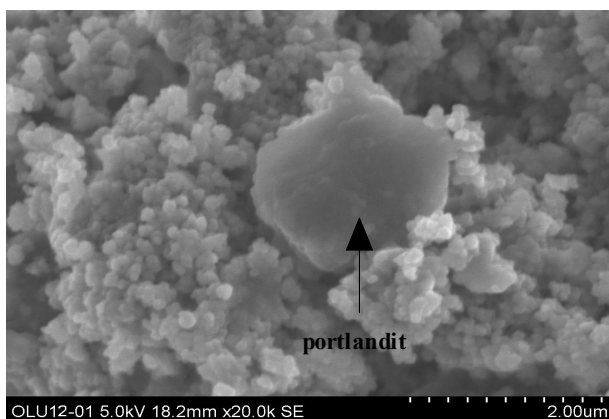




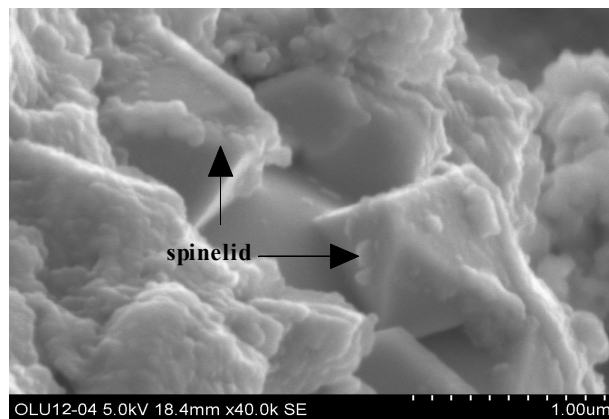
c)

Obr. 38 – SEM snímky vzorku Olú11 – a) popílková částice pod krustou reakčních produktů; b) úlomek strusky s důlkovou korozí; c) úlomky strusky s důlkovou korozí obalené geopolymerní maticí

Vzorek Olú12 byl vytvrzován při 80 °C po dobu 14 hodin a poté byl uložen v laboratorních podmínkách. Složení vzorku je uvedeno v tab. 12 v kapitole 11.3. Na snímcích ze SEM je vyobrazena oblast s částicí portlanditu, která vznikla hydratací CaO z popílku (obr. 39a)). Odleptáním strusky v alkalickém prostředí byly odhaleny oktaedrické krystaly spinelidu (patrně se jedná o magnetit), které byly vykrystalované v původní hmotě strusky (obr. 39b)).



a)



b)

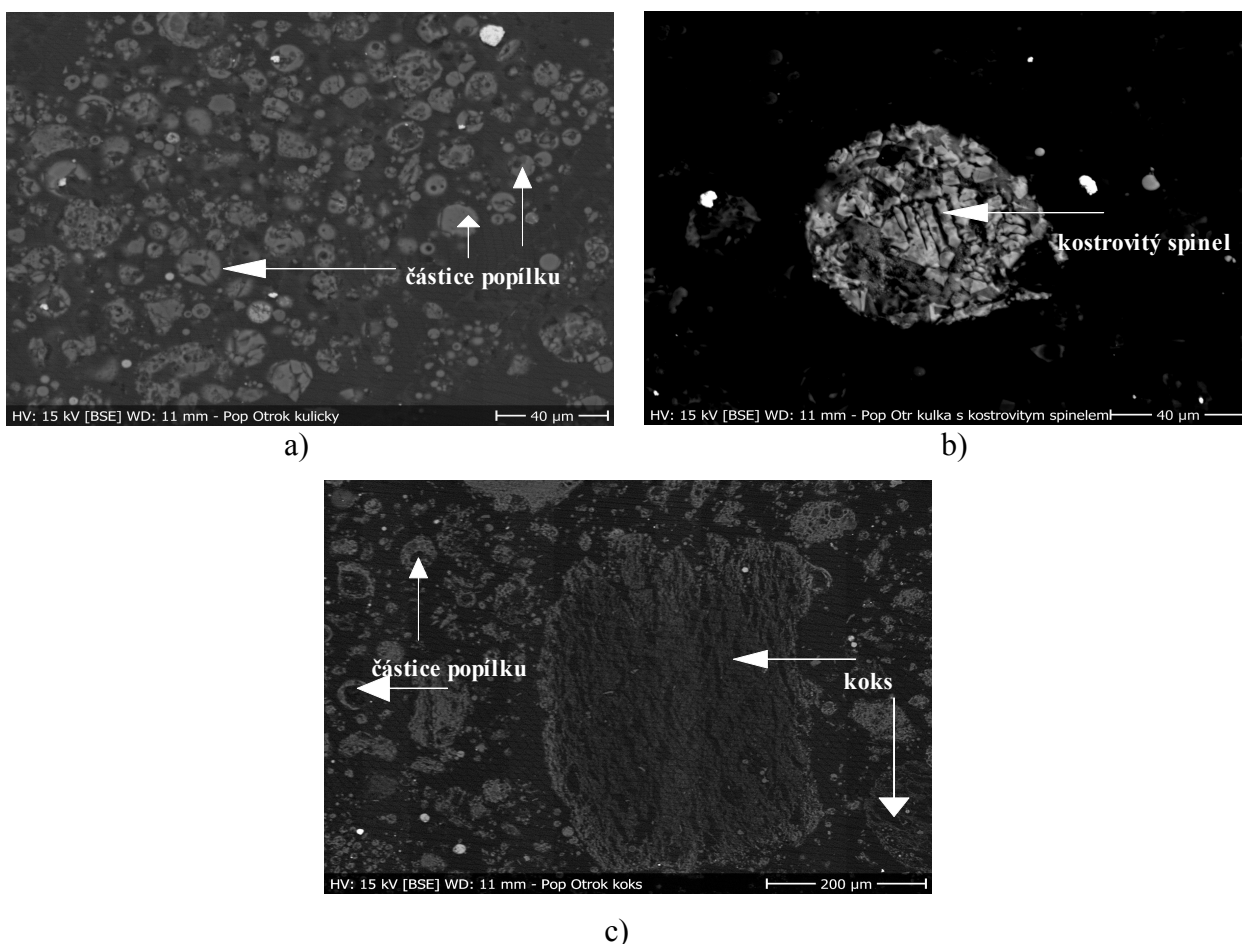
Obr. 39 – SEM snímky vzorku Olú12 – a) částice portlanditu; b) oktaedrické krystaly spinelidu

14 Elektronová analýza (EDX) popílků

Energiově disperzní mikroanalýza byla použita ke zjištění fázového složení neupravených (geopolymerní hmotou nestabilizovaných) částic popílku. Touto metodou byly analyzovány tři popílků.

14.1 EDX otrokovického popílku

Popílek z otrokovické teplárny byl tvořen větším množstvím kulovitých částic obsahující skelnou matici (obr. 40a)). Byly pozorovány také kuličky, které byly tvořeny pouze kostrovitým spinelem (obr. 40b)). Vysoký podíl zkoksovatělých částic uhlí v popílku značí vysoký nedopal (obr. 40c)).

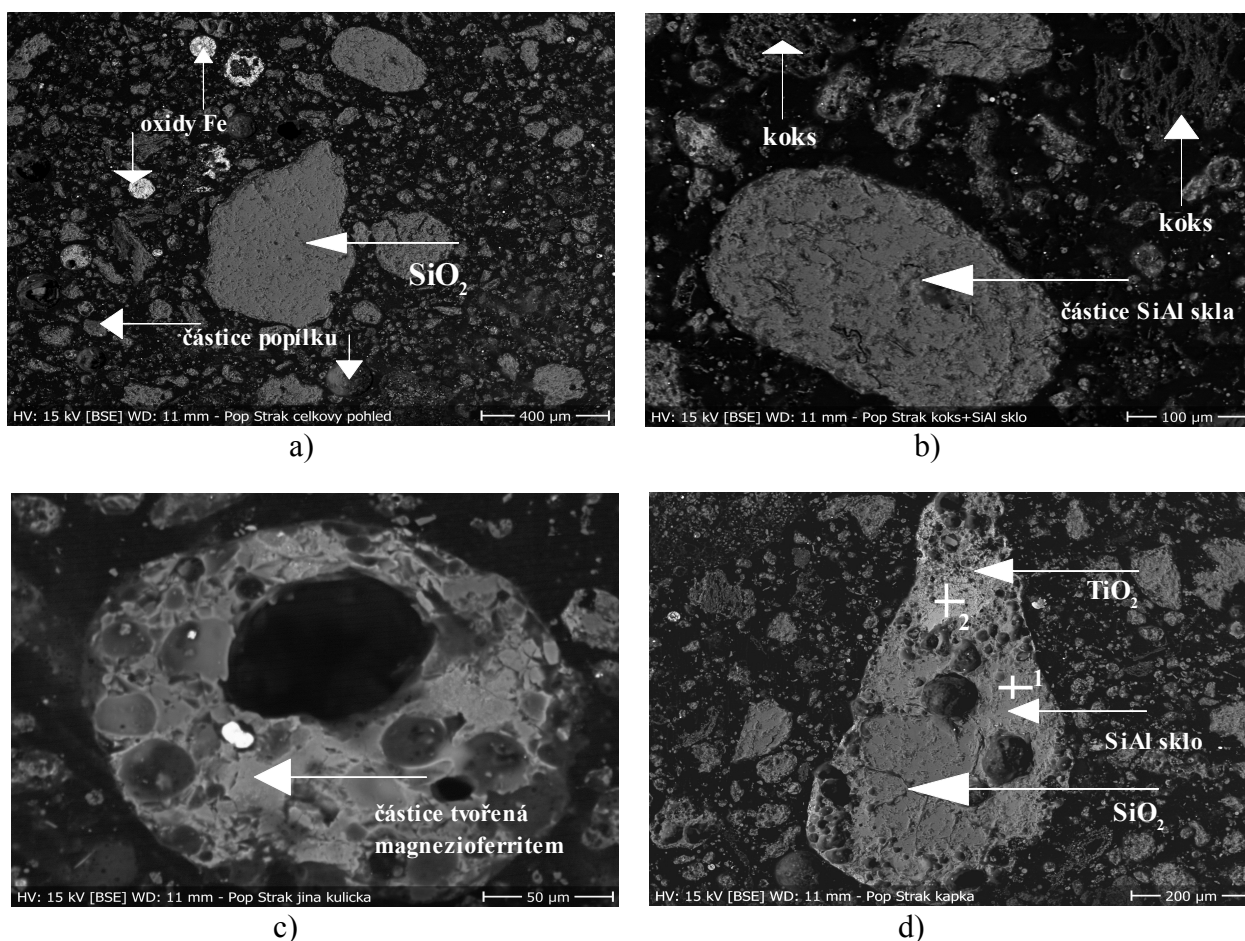


Obr. 40 – EDX analýza - BSE snímky částic popílku z Teplárny Otrokovice a.s. - a) sklovité, kulovité částice popílku; b) částice tvořená kostrovitým spinelem; c) částice koksu s okolními sklovitými částicemi popílku

14.2 EDX strakonického popílku

Popílek ze strakonické teplárny byl tvořen převážně nepravidelnými částicemi popílku a malým množstvím kulovitých částic (obr. 41a)). Stejně jako v případě popílku z Otrokovic, i zde byly přítomny částice koksu, což značí vysoký nedopal uhlí v peci (obr. 41b)). Některé částice byly tvořeny oxidy Fe (obr. 41a)) nebo magnezioferritem (obr. 41c); tab. 17), jiné byly tvořeny pestrá fázová asociací, jako například částice ve tvaru kapky na obr. 41d). Spodní část kapky byla tvořena téměř čistým SiO_2 , vpravo od SiO_2 byla část tvořena SiAl sklem (tab. 18)

a vrcholová část kapky byla složena z téměř čistého TiO_2 (tab. 19).



Obr. 41 – EDX analýza – BSE snímky částic popílku z Teplárny Strakonice a.s. -
 a) nepravidelné sklovité částice popílku, světlé částice tvořené oxidy Fe a velké zrno SiO_2 uprostřed; b) částice koksu a SiAl sklovitá částice; c) kulička tvořená magnezioferritem;
 d) polyfázová kapka složená z SiO_2 , SiAl skla a TiO_2

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	FeO	Σ
hmot. %	0,45	7,55	39,7	9,54	0,69	0	28,06	2,68	11,32	100

Tab. 17 – EDX analýza kulovité částice na BSE snímku 41c)

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	BaO	Σ
hmot. %	3,4	2,07	32,23	47,29	0,58	11,54	1,87	0,78	0,24	100

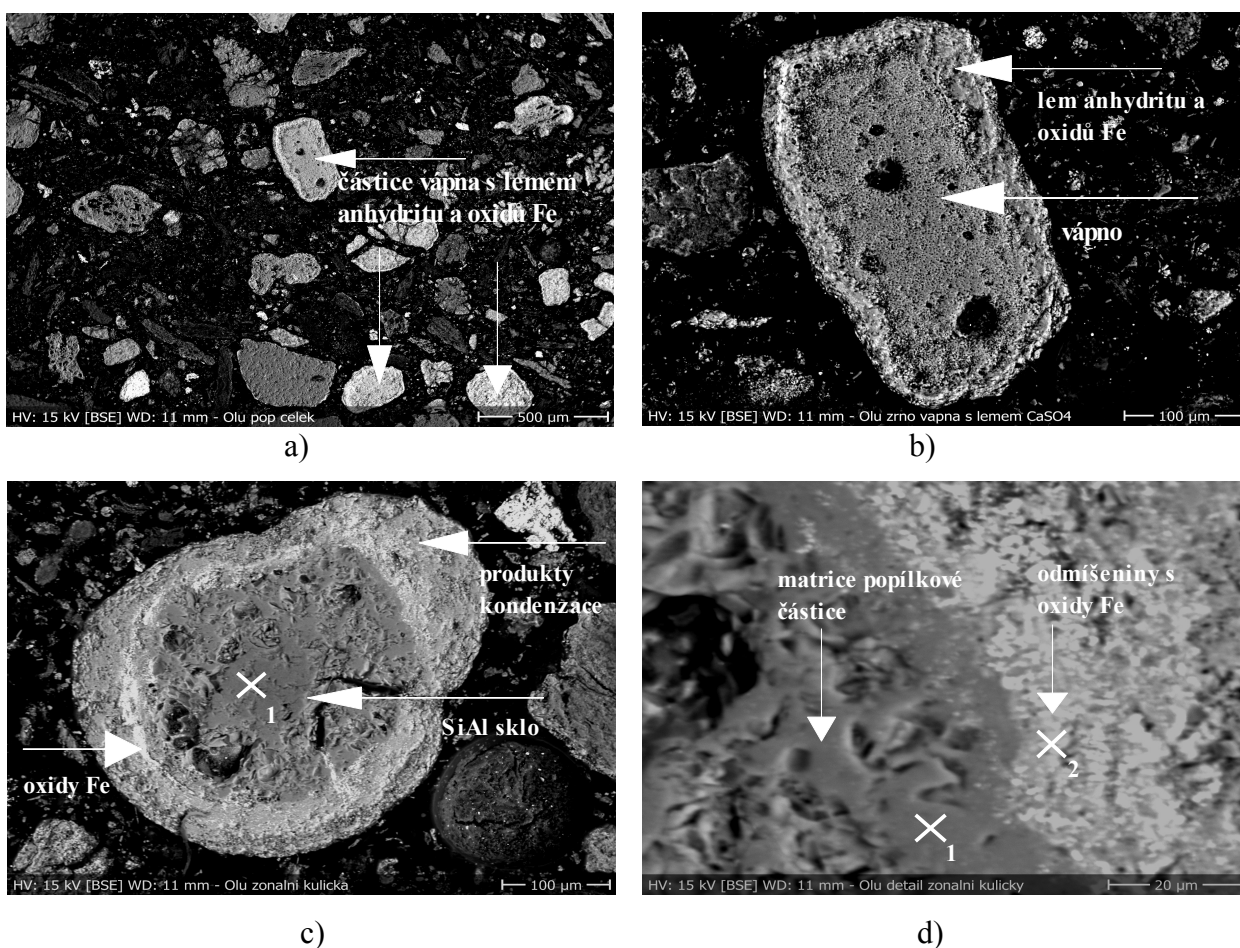
Tab.18 – EDX analýza SiAl skla v částici kapkovitého tvaru (bod 1) na BSE snímku 41d)

	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Σ
hmot. %	1,1	1,46	97,44	100

Tab. 19 – EDX analýza vrcholové části částice kapkovitého tvaru (bod 2) na BSE snímku 41d)

14.3 EDX filtrového olomouckého popílku

Filtrový popílek z Teplárny Dalkia, a.s. v Olomouci byl tvořen velkým množstvím ostrohranných, nepravidelných zrn původních minerálů, jež byly obsaženy ve spalovaném uhlí (obr. 42a)). Procesem spalování byly tyto minerály tepelně transformovány. Na přítomnost aditiva, používaného k vychytávání oxidů síry ve spalinách, svědčí přítomnost zrn vápna, obalených lemy anhydritu a oxidů Fe (obr. 42a, b)). Na snímku 42c) je zobrazeno zrno popílkové částice tvořené SiAl sklem (tab. 20), která je obalená světlým lemem oxidů Fe a produkty, jež byly součástí spalin a zkondenzovaly na jejím povrchu. Detail zonální kuličky popílku na snímku 42d) ukazuje kontakt tmavší části, chudší na oxidy Fe (tab. 21) a světlejší části, tvořené odměšeninami, jež jsou na oxidy Fe bohatší. (tab. 22).



Obr. 42- EDX analýza – BSE snímky částic filtrového popílku z Teplárny Dalkia, a.s. Olomouc – a) nepravidelné částice popílku, původní minerály obsažené v uhlí a zrna aditiva s lemy; b) detail zrna aditiva (vápna) s lemem anhydritu a oxidů Fe; c) zonální částice popílku tvořená SiAl sklem s lemem oxidů Fe a kondenzátů; d) detail kontaktu matrice popílkové částice (tmavě šedá) a odměšenin bohatých na oxidy Fe (světle šedá)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Σ
hmot. %	1,68	0,8	36,34	51,09	6,19	0,51	2,22	1,18	100

Tab. 20 – EDX analýza SiAl skla zonální částice popílku (bod 1) na BSE snímku 42c)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Σ
hmot. %	1,11	4,88	26,29	26,05	1,23	0,77	31,49	1,21	6,97	100

Tab. 21 – EDX analýza tmavě šedé popílkové matrice (bod 1) na BSE snímku 42d)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Σ
hmot. %	1,39	2,89	25,73	26,63	2,15	0,54	14,73	1,64	24,31	100

Tab. 22 – EDX analýza odmišenin bohatých na oxidy Fe (bod 2) na BSE snímku 42d)

15 Diskuse výsledků

V rámci diplomové práce byly používány dva typy popílků, které se mezi sebou lišily technologií spalování. Filtrové popílky z Teplárny Otrokovice, a.s. a Teplárny Strakonice, a.s. byly produkty klasického, vysokoteplotního spalování. Filtrový a ložový popílek z Teplárny Dalkia, a.s. v Olomouci byl odpadním produktem technologie fluidního, nízkoteplotního spalování. Jedním z důvodů, proč byly vybrány zrovna tyto popílky je fakt, že obsahují toxické těžké kovy.

Podmínky alkalického prostředí, které jsou nezbytné při geopolymerizaci, byly zajištěny dvěma typy aktivátorů. Bylo jimi sodné vodní sklo a draselné vodní sklo. Draselné vodní sklo jsem musel zředit destilovanou vodou v poměru 2 díly draselného vodního skla : 1 dílu destilované vody a to kvůli velké reaktivitě tohoto aktivátoru s výchozími materiály. Jako nejvhodnější a nejúčinnější jsem při míchání geopolymerních směsí se všemi typy popílků shledal sodné vodní sklo. Vzorky s tímto typem aktivátoru byly na pohled velmi hladké a kompaktní, s minimem drobných pórů. Také pevnosti vzorků s tímto aktivátorem byly vynikající. Pouze u vzorků z filtrového popílku z Olomouce byla obtížnější zpracovatelnost směsí se sodným vodním sklem. Z toho důvodu byly u vzorků této série vyzkoušeny dva typy plastifikátorů, které působily jako zpomalovače tuhnutí. Jednalo se o plastifikátor GLE ACE 442, který byl ke směsi přidáván v poměru 1 % na hmotnost popílku a plastifikátor PERAMIN 149S, který se na základě pokusů osvědčil v množství ½ % na hmotnost sušiny (popílek + vysokopecní struska). Důvodem použití draselného vodního skla jako alkalického aktivátoru v geopolymerní směsi je lepší účinnost při uvolňování Si a Al z výchozího hlinitokřemičitanového materiálu a tudíž podpora konečné pevnosti v tlaku (Khale a Chaudhary 2007; Phair a Van Deventer 2001). Naopak Minaříková (2005) dospěla ke stejným výsledkům jako já. Tedy, že geopolymerní směsi aktivované draselným vodním sklem dosahují velice nízkých pevností v tlaku. Kvůli rychlému tuhnutí geopolymerních vzorků z popílku Strakonice a z filtrového popílku z Olomouce byl i v případě použití zředěného draselného vodního skla přidáván plastifikátor GLE ACE 442 a PERAMIN 149S. U všech vzorků platí, že čím více aktivátoru v systému, tím menší je dosažená konečná pevnost vzorků.

Jako zdroj CaO, mající pozitivní vliv na konečnou pevnost v tlaku, sloužila ocelářská vysokopecní struska z ocelárny ArcelorMittal. U všech vzorků platí, že čím menší je množství vysokopecní strusky v systému, tím menší je dosažená pevnost v tlaku.

V rámci diplomové práce byly namíchány 4 série geopolymerních vzorků, které se mezi sebou lišily typem použitého popílku. Jako nejvhodnější se u vzorků z popílku z Teplárny Otrokovice,

a.s., aktivovaných sodným vodním sklem, ukázal být poměr 1,25 (A) : 1 (P) : 1 (S) a vytvrzování v laboratorních podmínkách. Pro toto tvrzení svědčí to, že při tomto hmotnostním poměru základních komponent vzorky dosáhly pevnosti 72,1 MPa, což je asi 2x větší pevnost v tlaku, než jaké dosahují běžné betony z portlandského cementu. Zvýšená teplota vytvrzování v počátečním stádiu zrání nevedla ke zlepšení konečné pevnosti v tlaku. Ale i přes tento fakt vzorky dosáhly vyšší pevnosti v tlaku než běžný beton z portlandského cementu. Snímky ze SEM zobrazují částice popílku uzavřené v geopolymerní matici, částice popílku pokryté reakčními produkty a zbytky krystalů mullitu a spinelidů, které byly původně součástí skelné hmoty popílkové částice. To je důkazem rozpouštění částic popílku a reakce s alkalickým aktivátorem. V této sérii nebyly metodou SEM pozorovány žádné nezreagované úlomky strusky, což značí její rozpouštění v alkalických podmínkách. Pozorované snímky vzorků vytvrzovaných za zvýšené teploty pomocí metody SEM ukazují, že se zvyšující se teplotou vytvrzování se mezi částicemi popílku a geopolymerní maticí objevuje mezera, což činní tento kontakt nejvíce náchylný k mechanickému poškození při testech pevnosti.

Částice popílku pozorované metodou EDX vykazovaly kulovitou morfologii. Přítomnost zkoksovatělého uhlí, ve studovaném popílku, značí vysoký nedopal. Většina částic byla tvořena SiAl sklem, ale objevily se také částice popílku tvořené oxidy – Fe.

V rámci druhé série byly geopolymerní vzorky míchány s popílkem z Teplárny Strakonice, a.s. Vzorky smíchané se sodným vodním sklem dosáhly ve srovnání se vzorky s draselným vodním sklem daleko lepších pevností v tlaku a byly lépe zpracovatelné. Z tohoto důvodu byly u vzorků s draselným vodním sklem vyzkoušeny plastifikátory GLE ACE 442 a PERAMIN 149S. Vzorky namíchané s těmito zpomalovači mohly být odformovány až po 28 dnech od namíchání. Jako nejvhodnější hmotnostní poměr, u vzorků se sodným vodním sklem, se zdá být 1,25 (A) : 1 (P) : 1 (S). Vzorky s tímto hmotnostním poměrem dosáhly při vytvrzování v laboratorních podmínkách pevnosti v tlaku téměř 60 MPa. Zvýšená teplota během počátečních fází zrání se nepodepsala pod lepší pevnosti v tlaku geopolymerních vzorků. Snímky ze SEM analýzy zobrazují částice popílku uzavřené v geopolymerní matici. Stejně jako v případě vzorků z otrokovického popílku, i zde se se zvyšující teplotou vytvrzování objevuje mezera mezi částicemi popílku a geopolymerní hmotou, což má vliv na mechanickou pevnost. Na proběhlou geopolymerní reakci mezi částicemi popílku a geopolymerní maticí odkazují reakční produkty alkalické aktivace a obnažená individua mullitu a spinelidu z vyleptané skelné fáze popílku. Při SEM analýze nebyly nalezeny žádné nezreagované úlomky vysokopecní strusky. Částice popílku pozorované analýzou EDX mají nejčastěji nepravidelný tvar s malým zastoupením

kulovitých popílkových částecek. Částice jsou nejčastěji tvořeny SiAl sklem, některé mají v základní hmotě přítomny oxidy – Fe. Přítomnost koksu ve vzorku popílku značí vysoký nedopal.

Filtrový popílek z Teplárny Dalkia, a.s. v Olomouci byl použit při přípravě geopolymerních směsí třetí série. Stejně jako v případě vzorků z otrokovického a strakonického popílku, zde hodnotím jako nejpříznivější pro rozvoj dobré pevnosti v tlaku sodné vodní sklo přidávané k ostatním komponentám v poměru 1,25 (A) : 1 (P) : 1 (S). I když vzorky této série byly v přítomnosti tohoto aktivátoru hůře zpracovatelné a bylo nutné použít plastifikátory GLE ACE 442 a PERAMIN 149S, dosáhly vynikajících pevností v tlaku, kolem 55 Mpa, v laboratorních podmínkách vytvrzování. Na druhé straně zpracovatelnost směsí připravených s draselným vodním sklem se ani po přidání plastifikátorů nezlepšila. Navíc vzorky s tímto typem aktivátoru dosáhly velice nízkých pevností kolem 10 MPa. Stejně jako v předešlých sériích vzorků, ani pevnost v tlaku vzorků z filtrového olomouckého popílku nebyla pozitivně ovlivněna zvyšující se teplotou během prvních 14 hodin vytvrzování. SEM snímky této série vzorků jsou dokladem toho, jak je důležité vhodně zvolit alkalický aktivátor, pomocí něhož je možné vyloužit dostatečné množství Si, Al a Ca z výchozích materiálů. Obecně snímky ze SEM analýzy u vzorků smíchaných se sodným vodním sklem neodhalily nezreagované částice strusky, ale ukázaly částice popílku obalené produkty alkalické aktivace a krystaly mullitu obnažené z vyleptané sklovité hmoty popílku. Naopak snímky ze SEM analýzy vzorků smíchaných s draselným vodním sklem ukazují větší množství nerozpuštěných úlomků vysokopecní strusky s důlkovou korozí na povrchu. Tato skutečnost je zřejmě důkazem rozdílných pevností vzorků smíchaných s odlišnými alkalickými aktivátory. EDX analýzy provedené u tohoto typu popílku ukazují, že částice popílku jsou ostrohranné a mají nepravidelný tvar. Nepravidelné částice jsou pozůstatkem minerálů v uhlí, jež byly procesem spalování tepelně transformovány. Částice mají na svém povrchu zkondenzované krusty oxidů – Fe a produktů spalování. Na přítomnost aditiva ve vzorku popílku svědčí úlomky vápna, jež jsou obaleny lemem anhydritu.

Ložový popílek z Teplárny Dalkia v Olomouci byl výchozí surovinou pro výrobu geopolymerních směsí čtvrté série. Alkalická aktivace směsi strusky, popílku a sodného nebo draselného vodního skla nevedla ke vzniku pevné geopolymerní matrice, tudíž nebyl stanoven vhodný hmotnostní poměr komponent. Při míchání vzorků s nepomletým a neprosátým popílkem na síti o velikosti 500 μm docházelo během tuhnutí k segregaci částic na základě měrné hmotnosti, což se projevilo odloučením krusty od usazeného popílku. Navíc vzorky smíchané se sodným vodním sklem během vytvrzování roztrhly nádoby, v nichž byly uloženy.

Tento jev mohl být způsoben tím, že při geopolymerizaci zřejmě ve směsi vznikl sádrovec, který způsobil zvětšení objemu vzorku.

U vzorků z každé série, které dosáhly nejlepší pevnosti v tlaku, byly sestaveny výluhy podle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb. Výsledky testů vyluhovatelnosti byly podobné jako v práci Minaříková (2005). Na rozdíl od prací Škvára (2007), Minaříková (2005) a Bankowski et. al. (2004) došlo ke zvýšení vyluhovatelnosti As, Se, Cr, ale ke snížení vyluhovatelnosti Cd, Cu, Pb, Ni, Sb, Mo a Zn. Vyšší vyluhovatelnost As, Se a Cr z geopolymerního materiálu byla způsobena tvorbou oxoaniontů, které jsou za vyšších hodnot pH snadněji rozpustné a vyplavitelné (Minaříková, 2005).

16 Závěr

V rámci mé diplomové práce jsem formou rešerše literatury zhodnotil dosažené výsledky výzkumu v oblasti geopolymerních materiálů připravených z popílků, vzniklých spalováním hnědého uhlí. Součástí rešerše je popis jednotlivých faktorů, které významně ovlivňují proces alkalické aktivace – geopolymeryzace a popis technologie spalování v teplárnách, jejichž odpadním produktem je popílek.

V laboratorní části této diplomové práce jsem prováděl míchání geopolymerních vzorků. Geopolymerní směsi byly sestaveny z teplárenského popílku z Otrokovic, Strakonice (klasický proces spalování) a Olomouce (fluidní proces spalování), vysokopecní ocelárenské strusky a alkalického aktivátoru (sodné vodní sklo, draselné vodní sklo). U směsí, které byly obtížně zpracovatelné, byly do základní hmoty přidány plastifikátory (GLENIUM ACE 442, PERAMIN 149S). Jak popílků, tak vysokopecní struska a aktivátory byly chemicky analyzovány. Metodou WD-XRF byly u popílků stanoveny obsahy těžkých kovů v sušině.

Diplomovou práci jsem rozdělil na čtyři série vzorků, které se mezi sebou lišily typem použitého popílku. Dohromady jsem namíchal 70 vzorků. První sérii jsem míchal s popílkem z Teplárny Otrokovice. Druhá série v základní hmotě obsahovala popílek z Teplárny Strakonice. Třetí sérii jsem míchal s filtrovým popílkem z Teplárny v Olomouci a k míchání vzorků čtvrté série jsem použil ložový popílek z Teplárny v Olomouci. Jako nejvhodnější typ aktivátoru, jsem shledal sodné vodní sklo, v jehož přítomnosti geopolymerní vzorky dosáhly nejlepších pevností v tlaku. Jako nejvhodnější poměr základních komponent, v prvních třech sériích, jsem stanovil 1,25 (aktivátor) : 1 (popílek) : 1 (struska). U vzorků čtvrté série jsem nestanovil vhodný poměr komponent z důvodu neschopnosti tuhnutí směsí. Vyzkoušel jsem také rozdílné podmínky vytvrzování během počátečních fází zrání vzorků a dospěl jsem k závěru, že nejlepších pevností dosáhly vzorky ponechané k vytvrzení v laboratorních podmínkách po dobu 28 dní. Naopak stoupající teplota vytvrzování během prvních 14 hodin vytvrzování snížila konečnou pevnost v tlaku geopolymerních vzorků. Taktéž klesající množství strusky a zvyšující se množství aktivátoru v základní hmotě geopolymery snížilo konečnou pevnost v tlaku.

U vybraných vzorků jsem hodnotil schopnost imobilizace toxických kovů v geopolymerní matici pomocí normované metody uvedené ve vyhlášce MŽP č. 294/2005 Sb. Oproti obsahu toxických kovů v popílků došlo u vybraných geopolymerních vzorků z prvních třech sérií k nárůstu vyplavování As, Cr a Se vlivem tvorby mobilnějších sloučenin při vysokém pH, ale došlo naopak ke snížení vyplavování Cd, Cu, Pb, Ni, Sb, Mo a Zn, což je způsobeno tvorbou málo rozpustných sloučenin při vysokém pH.

U vzorků s nejlepší pevností v prvních třech sériích a u vzorků, při jejichž tuhnutí byly nastaveny odlišné podmínky vytvrzování, byla provedena SEM a EDX analýza a stanovena EDS spektra. SEM snímky vzorků míchaných se sodným vodním sklem ukázaly popílkové částice obalené v geopolymerní matrici s reakčními produkty a krystaly mullitu a spinelidů na svém povrchu (obnažené odleptáním sklovité hmoty částice popílku během alkalické aktivace), což je důkazem proběhlé geopolymerní reakce v matrici. Pozoroval jsem také, že se zvyšující se teplotou vytvrzování vzorků se zvětšuje mezera mezi částicí popílku a geopolymerní matricí, což činí tuto oblast náchylnou k mechanickému poškození během měření pevnosti v tlaku. Na rozdíl od SEM snímků vzorků smíchaných se sodným vodním sklem ukázaly SEM snímky vzorků smíchaných s draselným vodním sklem pouze důlkovou korozi postižené částice strusky, což značí na její malé rozpouštění v přítomnosti tohoto typu aktivátoru. U vzorků smíchaných se sodným vodním sklem nebyly pozorovány nerozpuštěné částice strusky. To vidím jako jeden z hlavních důvodů, proč vzorky s draselným vodním sklem vykazovaly velice nízkou pevnost v tlaku.

17 Seznam literatury

WWW: <www.basf-cc.cz> [cit. 2013-03-18]

WWW: <www.laboratorni-potreby.cz/trepacky-preklopne-/laboratorni-preklopna-trepacka-heidolph-reax-2/> [cit. 2013-03-18]

WWW: <www.peramin.com> [cit. 2013-03-18]

WWW: <www.tot.cz> [cit. 2013-03-18]

WWW: <www.tst.cz> [cit. 2013-03-18]

WWW:<www.vodnisklo.cz/view.php?cisloaktuality=2009120702> [cit. 2013-03-18]

Bankowski P., Zou L., Hodges R. (2004): Reduction of metal leaching in brown coal fly ash using geopolymers, *Journal of Hazardous Materials*, 114 (1–3), 59-67.

Davidovits J. (2008): *Geopolymer chemistry and Applications*. St. Quentin: Geopolymer Institute, 540 s.

Fernández – Jiménez A., Palomo A. (2003): Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cement. *Fuel*, 82 (18), 2259 – 2265.

Giannopoulou, I., Panyas, D. (2007): Structure, Design and Applications of Geopolymeric Materials. Greece, (2007). Dostupný z WWW:

<<http://elektron.tmf.bg.ac.rs/dpsm2007/proceedings/24-Giannopoulou-Panyas.pdf>> [cit. 2013-03-18]

Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw D.M.J, Rangan B.V. (2004): On Development of fly ash based geopolymer concrete, *ACI Materials Journal – American concrete institut* 101 (6), 467 – 472.

Khale D.; Chaudhary R. (2007): Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. Journal of Materials Science [online], 42 (3), 729 - 746.

Kynčlová M. (2008): Geopolymer concrete – environmentally friendly, ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra konstrukcí pozemních staveb, 4 s., Dostupné z WWW: <http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/4_2/Kynclova_Magdalena_CL.pdf> [cit. 2013-03-18]

Machovský T. (2009): Testování reaktivity surovin pro geopolymerizaci, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta, Ústav inženýrství a ochrany životního prostředí, 59 s.,

Dostupný z WWW:

<http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/8007/machovsk%C3%BD_2009_dp.pdf?sequence=1> [cit. 2013-03-18]

Minaříková M. (2005): Fixace těžkých kovů v matrici geopolymery, ČVUT v Praze, Fakulta chemicko - technologická, Ústav skla a keramiky, 8 s., Dostupné z WWW: <http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_Fyzikalni%20a%20stavebne%20materialove%20inzenyrstvi/4_02_Nove%20stavebni%20hmoty/Minarikova_Martina.pdf> [cit. 2013-03-18]

Nugteren H.W., Butselaar-Orthlieb V., Izquierdo M., Witkamp G.-J., Kreutzer M. (2009): High strength geopolymers from fractionated and pulverized fly ash, 2009 World of coal ash (WOCA) Conference Proceedings, 213 – 223.

Opravitlová J., Slavík R., Bednařík V., Vondruška M. (2009): Příprava geopolymery z ložového produktu fluidního spalování uhlí. Waste forum, 2009, 1, 11 – 16.

Panias D., Giannopoulou I.P., Perraki T. (2007): Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301 (1-3), 246 – 254.

Phair J.W., Van Deventer J.S.J. (2000): Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, Minerals Science, 66 (1-4), 121 – 143.

Puertas F., Fernández-Jiménez A. (2003): Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes, *Cement and Concrete Composites*, 25 (3), 287-292. Dostupný z: WWW:<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946502000598> [cit. 2013-03-18]

Sanusi O., Tempest B., Ogunro V., Gergely J., Daniels J. (2009): Effect of hydroxyl ion on immobilization of oxyanions forming trace elements from fly-ash based geopolymer concrete. 2009 World of coal ash (WOCA) Conference Proceedings, 72 – 88.

Straňák V.: Geopolymery – Od pyramid k raketoplánu

URL:<http://www.matrix-2012.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=1149:geopolymery&catid=64:rzne&Itemid=88> [cit. 2013-03-18]

Swanepoel J.C. , Strydom C.A. (2002): Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*, 17 (8), 1143-1148.

Škvára F. (2007): Alkalicky aktivované materiály – geopolymery, Dostupný z WWW: <http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf> [cit. 2013-03-18]

Šulc R., Svoboda S. (2008): Bezcementový beton s pojivem z úletového popílku. In 15. betonářské dny 2008 – sborník příspěvků konference [online]. Praha: ČBS Servis, s.r.o., Dostupné z WWW: <www.geopolymery.eu/aitom/upload/documents/publikace/2008/15_bd_sulc_svoboda.pdf> [cit. 2013-03-18]

Teplárna Dalkia Česká republika, a.s. v Olomouci (2011): Dokumenty a vnitřní předpisy společnosti

Teplárna Otrokovice, a.s. (2011): Dokumenty a vnitřní předpisy společnosti

Teplárna Strakonice, a.s. (2011): Dokumenty a vnitřní předpisy společnosti

Thakur R., Ghosh S., (2011): Fly ash based geopolymer composites - Manufacturing and engineering properties, Lambert Academic Publishing, 144 s.

Vyhláška MŽP č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

Xu H., Van Deventer J.S.J. (2002): Geopolymerisation of multiple minerals, Minerals Engineering, 15 (12), 1131-1139.