

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra geologie



**Pevné zbytky ze spalování komunálních
odpadů jako surovina pro výrobu
geopolymerů**

bakalářská práce

Radim Srnský

Geologie (B1201)

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

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

V Olomouci dne 28. 4. 2011

.....
podpis

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

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Radim Srnský

Název práce: Pevné zbytky ze spalování komunálních odpadů jako surovina pro výrobu geopolymerů

Typ práce: Bakalářská práce

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

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

Rok obhajoby práce: 2011

Abstrakt: Bakalářská práce je zaměřena na zpracování odpadních surovin ze spalovny komunálního odpadu Termizo v Liberci. Tímto odpadem je popílek. Jednou z forem zpracování odpadního popílku je jeho navázání do struktury geopolymeru. Rešeršní část se zabývá samotnou podstatou vzniku geopolymeru, to jest samotnou podstatou alkalické aktivace. Dále se v ní nachází popis struktury a uplatnění geopolymerů. Cílem bakalářské práce je najít vhodné hmotnostní poměry použitých komponent, což jsou popílek, metakaolín, aktivátor, aby namíchaná a utuhlá směs vykazovala co nejlepší pevnostní charakteristiky. Popílek byl před započítím pokusů nejprve předupraven propráním v horké vodě a vypálen. Poté byly provedeny experimenty s jednotlivými hmotnostními poměry.

Klíčová slova: alkalická aktivace, struktura, popílek, metakaolín, aktivátor

Počet stran: 46

Počet příloh: 0

Jazyk: Český jazyk

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Radim Srnský

Title: Solid residues from municipal waste incineration as a raw material for production of geopolymers

Type of thesis: Bachelor

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

Supervisor: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

The year of presentation: 2011

Abstract: The thesis is focused on processing of waste materials from municipal solid waste incineration (MSWI) plant Termizo in Liberec. This waste is fly ash. One of the possibilities of waste fly ash processing is solidification using alkaline activation. The literature overview describes the nature of alkali activation and its product, geopolymer sensu lato. It includes the description of the structure and application of geopolymers. The aim of this work is to find the weight ratios of the used components, which are fly ash and slag from MSWI, metakaolin and activator, yielding mortars with the best strength characteristics. Prior to alkali activation, attempts were done to preprocess the fly ash / fly ash+slag mixture calcination (for removal of unburnt organic matter) and by washing in hot water or sodium hydroxide solutions (removal of metallic aluminium, generating hydrogen in contact with alkali aktivator, and causing high porosity of the resulting geopolymer) and burned. During the experiments performed with different weight ratios, the fly ash halone gave better results than the mixture of fly ash and slag, obviously owing to lower content of metallic Al in the former material.

Key word: alkaline activation, structure, fly ash, metakaolin, activator

Number of pages: 46

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

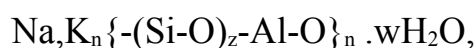
| | |
|--|----|
| 1 Úvod | 7 |
| 2 Definice geopolymery..... | 8 |
| 2.1 Alkalická aktivace..... | 8 |
| 2.2 Struktura geopolymery..... | 9 |
| 2.3 Vlastnosti geopolymerních materiálů..... | 11 |
| 2.4 Použití geopolymery..... | 12 |
| 3 Technologický postup spalování komunálního odpadu..... | 15 |
| 4 Suroviny používané k výrobě geopolymery..... | 17 |
| 4.1 Odpadní popílek..... | 17 |
| 4.2 Metakaolín..... | 20 |
| 4.3 Aktivátor..... | 21 |
| 5 Metodika laboratorních prací..... | 22 |
| 6 Úprava popílku..... | 22 |
| 7 Metodika měření pevností..... | 25 |
| 8 Vlastní příprava vzorků..... | 26 |
| 8.1 První série vzorků..... | 28 |
| 8.2 Druhá série vzorků..... | 30 |
| 8.3 Třetí série vzorků..... | 32 |
| 9 Dodatečné pokusy..... | 37 |
| 9.1 Geopolymery jako náhrada trhacích betonů..... | 37 |
| 9.2 Geopolymery jako náhrada chemických kotev..... | 38 |
| 10 Diskuse výsledků..... | 39 |
| 11 Závěr..... | 42 |
| 12 Použitá literatura:..... | 44 |

1 Úvod

Moje bakalářská práce se zabývá studiem moderních materiálů, které se nazývají geopolymery. Tyto materiály jsou jednou z cest, jak snížit energetickou náročnost výroby stavebních hmot, zejména cementu, a jí produkované emise skleníkových plynů, především CO₂. Těmito materiály jsou geopolymery, alkalicky aktivované produkty, jež nahrazují stavební materiály na bázi cementu. Cílem bakalářské práce je pomocí studia literatury získat přehled o přírodních i antropogenních surovinách, jež mohou být použity na výrobu geopolymérů s pevnostními charakteristikami, které jsou srovnatelné s klasickým betonem. Pro účely této bakalářské práce jsou určeny zejména průmyslově vyráběné suroviny, jako je metakaolín, které se kombinují s popílkem ze spalovny komunálního odpadu. Tyto dvě komponenty jsou následně aktivovány vhodným aktivátorem (vodním sklem, louhem sodným, sodou), přičemž se jednotlivé vzorky liší různým podílem popílku. Cílem těchto pokusů je nalézt vhodné kombinace složek v takovém poměru, aby měl výsledný geopolymer pevnostní charakteristiky odpovídající normám pro použití ve stavebnictví. Tyto pevnostní (mechanické) charakteristiky byly zjišťovány ve spolupráci s Výzkumným ústavem stavebních hmot v Brně.

2 Definice geopolymery

Geopolymery jsou alkalicky aktivované látky, které podle definice Davidovitse odpovídají pouze hmotám, které vznikly aktivací čistého metakaolínu. Podle Davidovitse [11] NMR spektra ^{27}Al produktu musí mít pík jen při cca 55 ppm. Al jen a pouze v koordinaci 4. Jinak podle něj nemůže být produkt nazýván geopolymer, nýbrž pouze alkalicky aktivovaná látka“... [1]. Tato definice geopolymery je velmi striktní a přísná. Podle jiných autorů geopolymery mohou vznikat taktéž alkalickou aktivací vysokopeční strusky a kalcinovaného zeolitu. Opustíme-li tedy tuto striktní definici geopolymery, dostáváme se k velmi rozsáhlé nové skupině anorganických pojiv, které mají značný ekologický a energetický potenciál. Jinak řečeno, geopolymery jsou anorganické polymerní materiály, které jsou připravovány polykondenzační reakcí základních hlinito-křemičitanových materiálů v zásaditém prostředí za teploty do 100 °C a normálního tlaku [2]. Geopolymery jsou amorfni alkalické alumosilikáty s prostorovou strukturou podobnou zeolitickým prekurzorům [2]. Co je tedy společné alkalicky aktivovaným alumosilikátovým materiálům? Především je to přítomnost fáze:



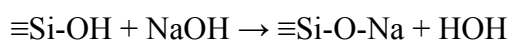
kde n je stupeň polykondenzace a z je 1, 2, 3 nebo více než 3. Tuto fázi lze nazvat fáze podobná zeolitu (analogie s „fází podobné tobermoritu“, dnes fáze (C-S-H) [2].

2.1 Alkalická aktivace

Alkalická aktivace alumosilikátových látek je složitý a do dnešní doby ne zcela plně popsán proces. Při reakci alumosilikátové látky v silně alkalickém prostředí dochází k rozrušení Si-O-Si vazeb, kdy se později zřejmě „přes roztok“ vytvářejí nové fáze [1].



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



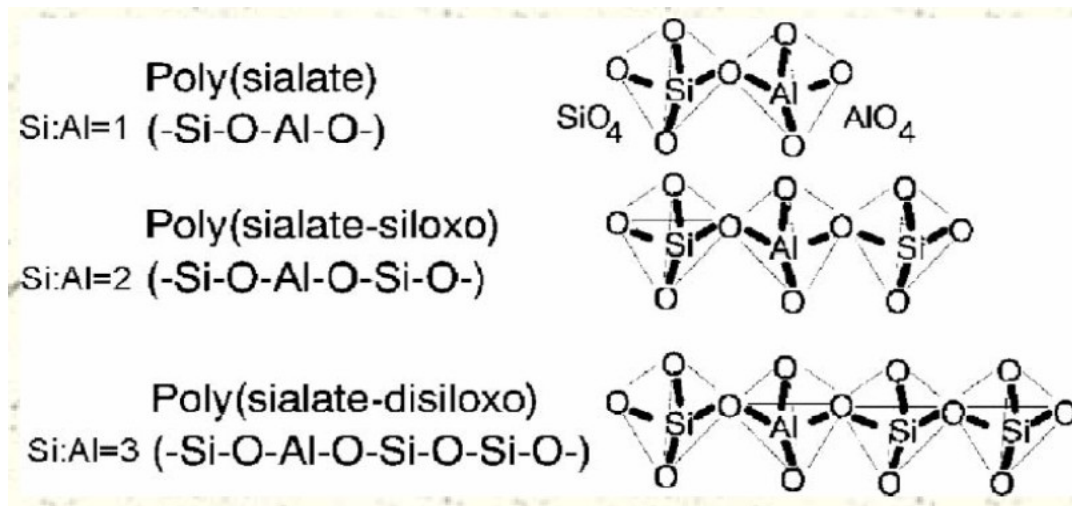
(neutralizace silanolátové skupiny)

Podstatným rysem této reakce je zabudovávání atomů Al do původní Si-O-Si struktury. Tímto způsobem vznikají alumosilikátové fáze (zeolitické prekurzory), jejichž složení lze vystihnout vzorcem:



V závislosti na složení výchozích látek a podmínek reakce mohou vznikat i C-S-H a C-A-H fáze,

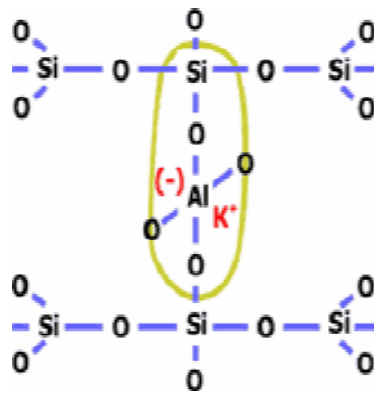
kde C = Ca, S = Si, A = Al a H = H₂O (tzv. cementářská notace). Při těchto reakcích polykondenzačního typu může vznikat i sekundární voda [1]. Polykondenzace je proces, při němž dochází k propojení aniontů Al a Si přes kyslíkové můstky. V procesu alkalické aktivace hraje značnou roli také koncentrace pevných látek. Ve značně zředěných suspenzích, kde $w > 1-10$, vznikají převážně krystalické produkty typu zeolitů, jako je analcim Na₂[Al₂Si₄O₁₂] · 2H₂O, sodalit Na₈Al₆Si₆O₄Cl₂, heulandit (Na,Ca)₂₋₃Al₃(Al,Si)2Si₁₃O₃₆ · 12H₂O [2]. Tímto postupem se získávají umělé zeolity. Při vyšší koncentraci pevné fáze, $w < 1$, vznikají amorfny produkty, jejichž názvosloví vytvořil Davidovits. Při konstrukci názvů jednotlivých struktur zavedl termín sialát, jímž označuje oxid hlinitokřemičitanu. Jeho názvosloví je založeno na poměru Si : Al. Jestliže je Si : Al = 1, tak se produkt nazývá Poly(sialát) se vzorcem (-Si-O-Al-O-). Jestliže je Si : Al = 2, tak se amorfny produkt nazývá Poly(sialát-siloxo) se vzorcem (-Si-O-Al-O-Si-O-). Je-li poměr Si : Al = 3, tak se amorfny produkt nazývá Poly(sialát-disiloxo) se vzorcem (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) (obr. 1) [2].



Obr. č. 1 – Názvosloví amorfnych produktů alkalické aktivace (Terminologie Davidovitse/ in [2])

2.2 Struktura geopolymery

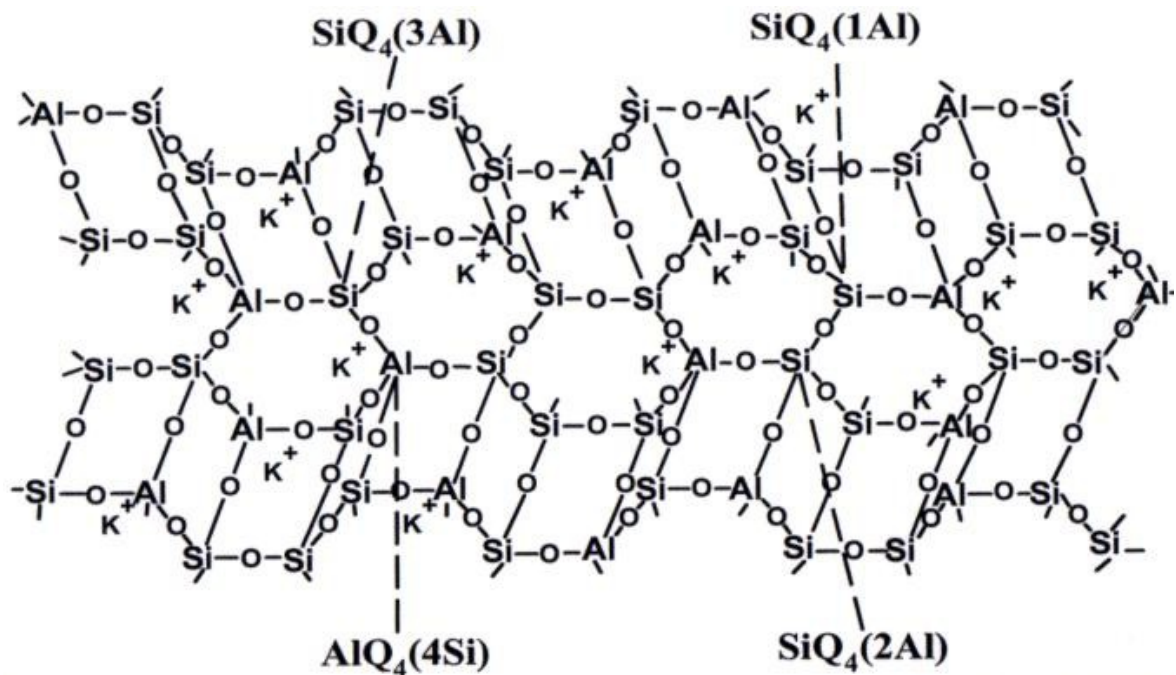
Základem struktury geopolymerního materiálu je trojrozměrná alumosilikátová fáze, která má empirický vzorec: Na,K_n{-(Si-O)_z-Al-O}_n · wH₂O, kde n je stupeň polykondenzace a z je 1, 2, 3 nebo více než 3 [2]. Prostorová struktura geopolymery se skládá z tetraedrů SiO₄ a AlO₄, které jsou spojeny přes sdílené atomy kyslíku. Tímto způsobem se vytvářejí kruhy či řetězce, které jsou spojené Si-O-Al můstky (obr. 2).



Obr. č. 2 – Řetězec Si-O-Al [3]

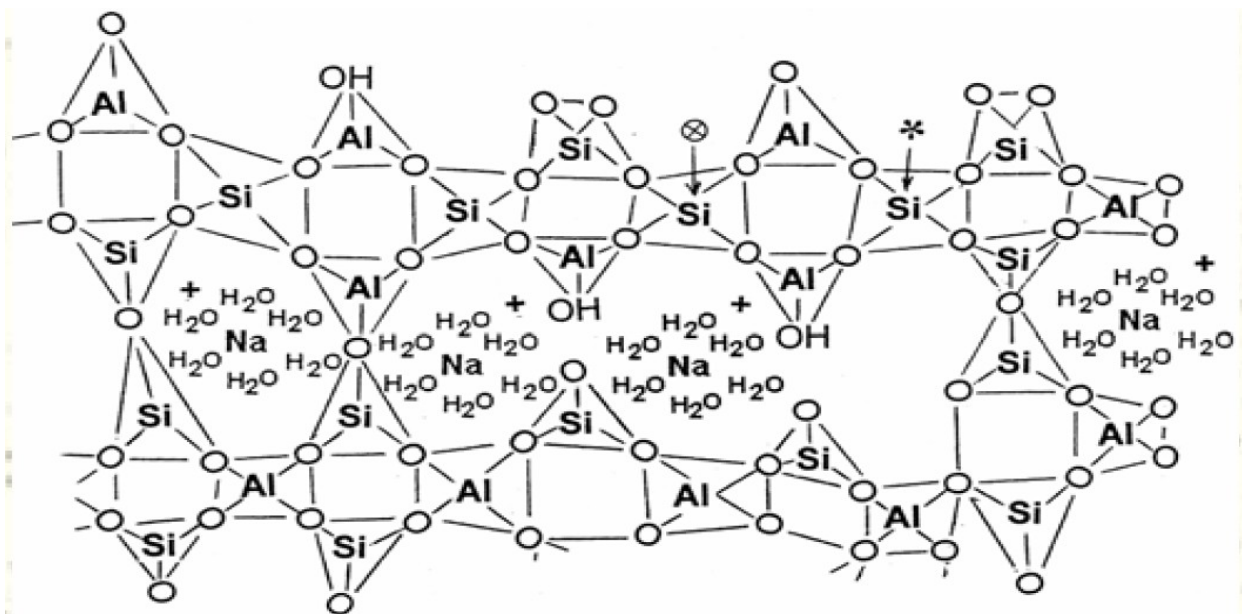
Protože je Al v geopolymerním materiálu přítomen v koordinaci 4 a má negativní náboj, tak musí být tento negativní náboj vyrovnáván pozitivními ionty, jako jsou Na^+ , K^+ a Ca^{2+} [1].

Existují dva pohledy na strukturu geopolymérů. První pohled na strukturu geopolymérů je podle Davidovitse, jenž geopolymér popisuje jako na monolitický, jednolitý neporézní materiál (obr. 3).



Obr. č. 3 – Struktura geopolyméru podle Davidovitse [2]

Současné pojetí struktury geopolyméru je takové, že ve struktuře je určité náhodné uspořádání komponent, což souhlasí s dnešními poznatky o struktuře geopolyméru (obr. 4).



Obr. č. 4 – Dnešní pohled na strukturu geopolymery (podle Škváry [2])

Z obrázku 4 lze vyčíst, že geopolymer nemá jednolitou strukturu typu polysialáto-siloxo [2]. Má náhodné 3D uspořádání. Geopolymery jsou porézní v řádu nm až μm . V pórech a v gelu je obsažena voda, která hraje roli jen jako nosič alkalického aktivátoru, na rozdíl od struktury hydratovaného portlandského cementu, kde je voda spotřebovávána na hydrataci slínkových minerálů (Sulovský 2010 – ústní sdělení). Další rozdíl ve struktuře geopolymery a betonu na bázi portlandského cementu je v tom, že beton obsahuje amorfni i krystalické hydráty (např. $\text{Ca}(\text{OH})_2$), zatímco geopolymer obsahuje amorfni a krystalické hydráty pouze, když je přítomna struska nebo látka obsahující Ca [2]. Struktura geopolymery je velice podobná skelné struktuře, jen s tím rozdílem, že sklo je prakticky neporézní a neobsahuje vodu [2]. Struktura geopolymery vykazuje podobnost se strukturou zeolitu tím, jak jsou propojovány atomy Si a Al přes „kyslíkové můstky“. Samotná struktura zeolitu obsahuje dutiny, v nichž jsou obsaženy ionty Na^+ , K^+ a také molekuly vody [2].

2.3 Vlastnosti geopolymerních materiálů

Geopolymery jsou materiály, jež mají řadu vlastností, které jsou užitečné při jejich dalším použití. Jak již bylo řečeno, geopolymery jsou amorfni látky s jen velmi malým podílem krystalických látek. Největší předností geopolymery je jejich pevnost. Pevnost geopolymery závisí na složení komponent, které jsou přidány do směsi. Geopolymery se vyznačují velmi rychlým nárůstem pevnosti – již po 2 – 4 hodinách dosahují pevnosti v tlaku v rozmezí 10 – 25 MPa, což jsou hodnoty srovnatelné s pevností betonů z portlandského cementu po 2 – 7 dnech (Sulovský 2010 – ústní sdělení). Běžná doba, kdy pevnosti geopolymery postupně narůstají, je jeden měsíc. Po této době pevnost narůstá velmi pomalu, nebo se zastavuje [13]. Běžná pevnost geopolymerních materiálů je

od 40 – 120 MPa. Byl však připraven i speciální geopolymery, jehož pevnost v tlaku byla 800 MPa (experimenty ČLUZ Nové Strašecí, ústní sdělení ing. Roubíček 2010). Geopolymery jsou vodoodolné a mrazuvzdorné, mají malou tepelnou vodivost a vykazují během stárnutí minimální objemové změny. Geopolymerní hmoty, připravené alkalickou aktivací materiálů jako je struska, popílek, metakaolin, představují účinnou matici pro stabilizaci toxických složek anorganických odpadů, zejména těžkých kovů (Pb, Zn, Cd, Ni aj.), případně radioaktivních odpadů [2], o něco hůře v sobě vážou oxoanionty toxických kovů a polokovů (As, Cr aj.). Geopolymerní materiály reprezentují skupinu pojiv, které mají značný ekologický význam. Toto tvrzení spočívá v tom, že při výrobě cementu se do ovzduší uvolňuje velké množství CO₂. Je známo, že při výrobě 1 tuny cementu uniká do ovzduší 1 tona CO₂. To znamená, že při roční celosvětové produkci jde o miliardu osm set milionů tun CO₂, což je 6 až 8 % veškerého množství emisí, způsobujících skleníkový efekt [3]. Na rozdíl od toho se při přípravě surovin pro geopolymery uvolňuje mnohem méně CO₂ [3], protože kalcinace kaolinu na metakaolin probíhá při teplotě okolo 750 °C, kdežto k výpalu portlandského slínku je třeba teploty dvakrát vyšší – 1450 °C [3]. Toto je další významný ekologický počin, neboť by se dosáhlo nižší spotřeby energie k vytápění pecí.

Geopolymery mají i vlastnosti, které jsou zejména při venkovních aplikacích nežádoucí. Je to především tvorba výkvětů, které vzhledově znehodnocují povrch geopolymery. Proces vzniku výkvětů není dosud podrobně znám a je ve stádiu výzkumu; nejpravděpodobnější příčinou je však přebytek alkálií, které se nevyvázaly do struktury geopolymery (Sulovský 2010 – ústní sdělení). To nabývá významu především u dekorativních geopolymery (umělých dekorativních kamenů), u nichž se při vystavení povětrnostním vlivům na jejich povrchu vytvářejí odlišně barevné skvrny. Z tohoto důvodu se umělé kameny používají ve vnitřních prostorech.

2.4 Použití geopolymery

Geopolymery jsou velice perspektivní materiály, které jsou nově objevené, i když prof. Joseph Davidovits toto tvrzení vyvrací. Domnívá se, že pyramidy ve starém Egyptě byly zkonstruovány z materiálů, které vznikaly synteticky, alkalickou aktivací. Při tomto tvrzení vychází z toho, že pyramidy jsou tvořeny kvádry, které váží okolo 2 tun, ale některé mají i přes 70 tun [3]. Tyto obrovské kvádry se nenacházejí pouze v základech pyramid, ale jsou i ve výšce 40 m. Jelikož v té době ještě nebyla vynalezena kladka, nebylo podle něj možné dostat tak veliké kvádry do takové výšky. Odhaduje, že na zvednutí kvádry běžné velikosti by bylo potřeba okolo 140 - 200 lidí, což je nepředstavitelné [3], zvláště jestliže např. Cheopsova pyramida je složena z 2.5 miliónu kvádrů (obr. 5). Tyto argumenty však poměrně přesvědčivě vyvracejí hypotézy jiných autorů, kteří předpokládají transport kvádrů na saních po nakloněné rovině, přičemž na těchto saních stál otrok,

který před lyžiny saní lil jílovitou břečku, která snižovala tření mezi saněmi a podkladem a usnadňovala jejich pohyb (Sulovský 2010 – ústní sdělení).



Obr. č. 5 – Cheopsova pyramida [4]

Další otázkou je podle Davidovitse to, jak mohli staří Egypťané nařezat kvádry tak přesně, že mezi nimi není žádná mezera; jako argument proti kamenickému vzniku bloků používá tvrzení, že v té době mohli lidé použít pouze měděné nástroje, a měď je velice měkká. Tento argument není na místě, staří Egypťané znali už bronz (tvrdší než měď), a existují indicie, že používali na řezání kvádrů bronzové pily a křemenný písek, Navíc byly na četných vápencových kvádrech nalezeny stopy po pracovních nástrojích a dokonce kamenické značky („touto stranou nahoru“) (Sulovský 2010 – ústní sdělení). Také Davidovitsovo tvrzení, že nikde v okolí nebyly nalezeny pozůstatky po lámání kamene [3] neobstály před geology [21]. Podle Davidovitse „sporné“ otázky, by byly snadno zodpověditelné, kdybychom přijali tvrzení, že kameny byly odlévány uměle v dřevěných nebo hliněných bedněch přímo na místě stavby. Podle něj egyptští řemeslníci dolovali poměrně měkký vápenec, vyplavený vodou, poté vyrobili základní hmotu (obsahující i fosílie), smíchali jílové minerály kaolinitického typu, vápno a egyptskou natronovou sůl (těženou z natronových jezer v Egyptě) [3]. Stavební tekuté bláto bylo na stavenišťe nošeno po vědrech, lito a poté formováno bedněním [3]. Zajímavé ovšem je, že až dosud nebyly na žádném z bloků některé z egyptských pyramid nalezeny stopy po bednění. Všechny tyto otázky je nutné si pokládat s určitou rezervou, protože byly učiněny výzkumy, které tvrzení prof. Davidovitse, že pyramidy byly zhotoveny z geopolymerních materiálů, vyvracejí [22, 23].

Další hypotézy o použití materiálů na bázi geopolymérů se vedou o stavebnictví ve starověkém Římě. Známe mnoho příkladů, kde již po padesáti letech vykazuje betonová konstrukce defekty. Na druhé straně zde máme některé římské stavby postavené za použití betonu, které setrvávají již dva

tisíce let. V knize prof. Josepha Davidovitse [11] byl popsán proces, který římsí inženýři nazvali Opus Signium. Opus Signium byl popsán římským spisovatelem a architektem Vitruviem (40 před Kristem) v knize Dieci libri di Architettura (Deset knih o architektuře). Proces spočívá v míchání rozdrčeného a prosátého kaolinického jílu a vápence v poměru 3:1. Díky vysoké kvalitě se tyto hmoty používaly na pokrývání interiérů cisteren a akvaduktů, kde bránily prosakování vody [11].

Dnešní použití geopolymérů je velice široké. Největší využití dosáhly geopolymerní materiály ve stavebnictví. Byl vyvinut geopolymerní cement Pyrament® [3]. Tento cement se vyznačuje tím, že má velice krátké časy zrání a vysokou pevnost v tlaku a ohybu [3]. Není ohrožen kyselými roztoky. Geopolymerní cement Pyrament® je ideální materiál pro opravu přistávacích drah (obr. 6), původně zhotovených z betonu, chodníků a dálnic [3]. V případě rozjezdové dráhy pro letadla stačí 4 - 6 hodin, aby zde mohla přistávat velká dopravní letadla [3].

Geopolymery by se daly použít na výrobu betonových tvárnic, dlažby, obrubníků, litých průmyslových podlah. V budoucnu by bylo možné použití při stavbě dálnic, mostů, protihlukových stěn.



Obr. č. 6 – Aplikace geopolymerního přípravku Ecopatch indické firmy Ashramecements při opravě přistávací dráhy (převzato z WWW:<<http://www.ashramecements.com>>)

Geopolymery se využívají a jsou velmi žádané při opravách kamených památek, kdy po přidání vhodného barviva jsou k nerozeznání od přírodního kamene. Jsou používány při lepení prasklých či rozlomených částí různých typů kamene a pro přípravu doplňků nebo celých kopií [5]. K opravám památek se spíše využívají umělé kameny (obr. 7).



Obr. č. 7 – Umělý kámen – Rudolfinum [4]

Jak již bylo řečeno, umělé kameny na bázi geopolymérů se dají použít jako dekorativní obklad ve vnitřních prostorech (obr. 8).

Možností velmi rychlého vytvrzení geopolymérů se využívá například také při opravách prasklin betonových nádrží, jimiž uniká voda (geopolymerní přípravek ECOPLUG firmy Ashramecements, který tuhne během 2 minut). Jiné přípravky na bázi geopolymérů se zase používají jako chemické kotvy nebo injektážní malty (Sulovský 2010 – ústní sdělení).



Obr. č. 8 – Umělý kámen (dostupné z WWW:< www.artstyl.cz/products/umely-kamen/>)

3 Technologický postup spalování komunálního odpadu

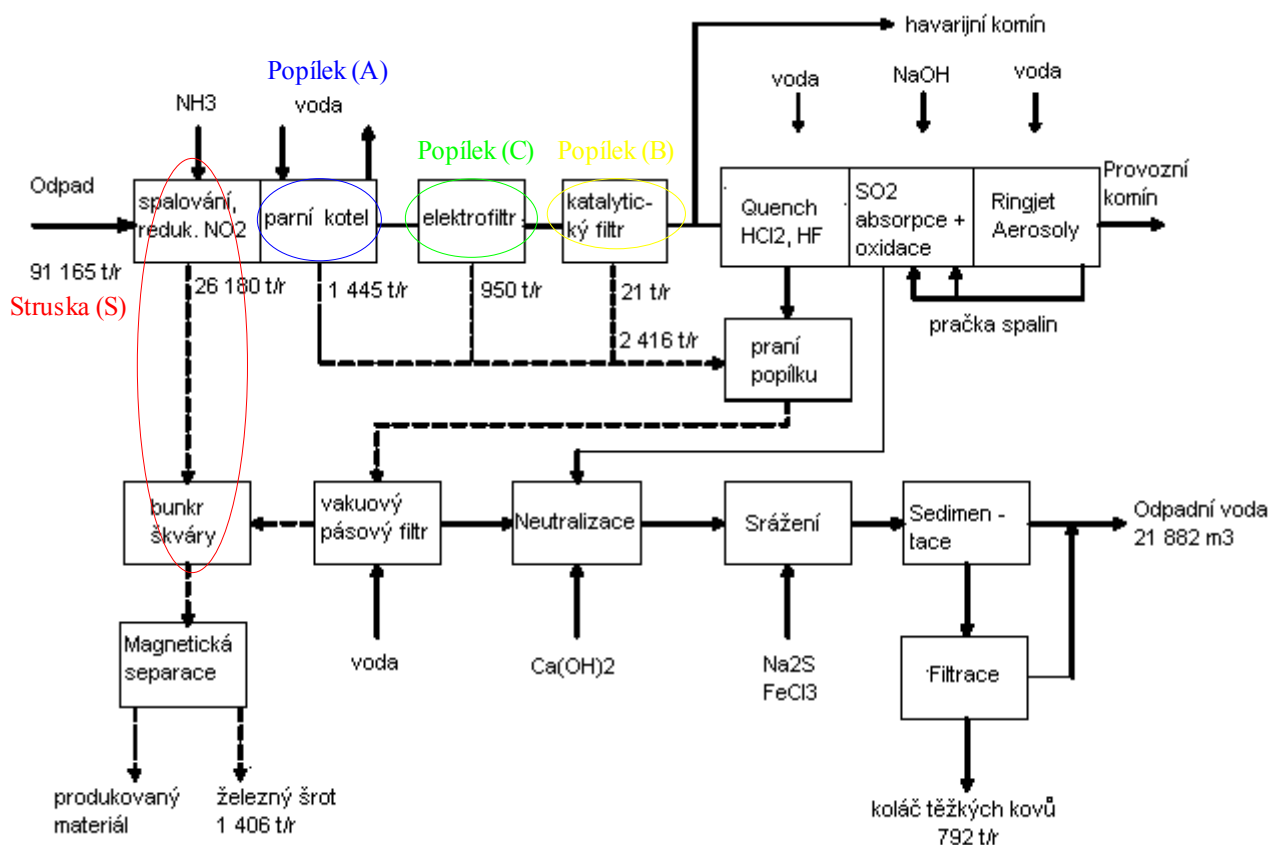
Tato práce je zaměřena na zpracování a využití odpadních produktů ze spaloven komunálního odpadu. Mnou používaný popílek a směs strusky a popílku SPRUK (Směs popelovin pro rekultivaci a úpravu krajiny) byly vyprodukovány Spalovnou komunálního odpadu v Liberci, jež vlastní společnost Termizo a.s..

Popílek je získáván spalováním komunálního odpadu v parním kotli, jenž se skládá z roštu, hydraulické stanice a topeniště. Teplota v ohništi, kde se spaluje komunální odpad dosahuje 950 – 1100 °C [7]. V rozmezí těchto teplot nastane proces termicko-oxidačního rozkladu odpadu na jednotlivé složky. Škvára, která na konci roštu propadá do vodní lázně, je neustále odváděna do bunkru škváry [7]. Tato škvára obsahuje maximálně 3 hmotnostní % organického uhlíku a je součástí směsi popelovin [7]. Spaliny procházejí dále technologickou linkou, která se mimo již zmiňovaného parního kotle skládá z třístupňového elektrostatického odlučovače (ESP) a katalytického filtru Remenia [19]. Spaliny se podrobují třístupňové mokré propírce [19]. V první fázi mokrého čištění (absorbce HCl, HF) probíhá ochlazení spalin vodou z teploty 200 °C na pracovní teplotu 65 °C. Zároveň v této fázi probíhá absorbce plynných kyselých složek a těžkých těžkých kovů (Hg, Cd, Zn a Pb) [19]. Ve druhé fázi neutralizace (absorbce SO₂ a oxidace) dochází k odstranění oxidů síry kropením spalin protiproudem změkčené vody s řízenými dávkami NaOH. Tímto způsobem dojde k úpravě pH na 6. V třetí etapě dochází v pračce spalin k odstranění prachu a aerosolů tlakovou vodou, která je přes spaliny převáděna pomocí Venturiho trysek [19]. Popílký jsou ve spalovně komunálního odpadu Termizo v Liberci uloženy v silu popílku, odkud jsou následně přemísťovány k účinné fyzikálně – chemické úpravě (proces FLUWA) [19]. Proces FLUWA se skládá z extrakce popílku pomocí kyselých technických vod (pH 3,5) z vodní páry po dobu nejméně 45 minut [19]. Získaná suspenze popela se oddělí a promyje vodou na vakuovém pásovém filtru. Filtrát se spolu s technologickou vodou z druhé etapy mokrého čištění podrobí neutralizaci vápnem [19]. Dále probíhá redukční srážení těžkých kovů pomocí Na₂S; vzniklá sraženina je flokulována pomocí FeCl₃ [19]. Tato sraženina se oddělí v usazovací nádrži, promyje se vodou a odvodní na svíčkovém filtru za vzniku filtrátu, který je slisován do podoby koláče. Filtrační koláče s obsahem těžkých kovů jsou likvidovány na skládkách nebezpečného odpadu [19]. Technologické vody oddělené z popela a zbývající vody z mokrého čištění jsou zpracovány v čističce odpadních vod. Vyčištěné technologické vody jsou vypouštěny do kanalizace. Kyselý extrahovaný popílek je odváděn do bunkru strusky, kde je smíchán se struskou [19].

Struska, která je na konci roštu vypuštěna do vodní lázně, je neustále odváděna do bunkru strusky. Na výstupu do bunkru strusky je také zavedena stálá protiproudá promývka vodou, která má odstranit zbytek rozpuštěných solí [7].

Popeloviny, které se shromáždily v bunkru strusky jsou ještě dále upravovány. Drapákem jsou popeloviny převáděny přes hřbetový rošt, který slouží k oddělení hrubých kovových částí a pomocí transportního pásu jsou přiváděny k magnetickému separátoru, kde je od popelovin oddělován kovový šrot [7]. Směs popílku a strusky v poměru, v jakém jsou produkovány na jednotlivých uzlových bodech technologie, je označována producentem jako SPRUK a nabízena k využití např.

jako podsyp komunikací nebo zásyp výkopů [7].



Obr. 9 – Schéma technologie ve Spalovně komunálního odpadu Termizo v Liberci [19]

4 Suroviny používané k výrobě geopolymérů

Geopolymery zhotovené v této práci byly míchány ze tří základních komponent. Byly jimi popílek a směs strusky a popílku SPRUK, které byly vhodně upravovány, dále to byl metakaolín a v neposlední řadě také vhodný aktivátor, který podpořil polykondenzační reakci. Nyní jednotlivě k uvedeným materiálům.

4.1 Odpadní popílek

Charakter tuhých zbytků ze spalování komunálního odpadu je určen převážně dvěma faktory. Prvním z nich je složení spalovaných odpadů. Složení spalovaných odpadů částečně závisí na ročním období, a podstatné rozdíly jsou spojeny s geografickou polohou spalovny. Druhým činitelem, který ovlivňuje charakter odpadních produktů ze spalovny, je místo oddělení pevných zbytků od spalovací linky [18].

Keppert et al. ve svém článku [14] porovnávají dílčí produkty, které byly odloučeny v různých místech technologické linky, jak můžete vidět na obrázku 9, tedy popílky A, B, C a strusku S.

Výsledky jejich XRF analýzy jsou uvedeny v Tab. 1. Zeleně označená pole jsou materiály, které jsem používal v této bakalářské práci. Červeně označená pole jsou obsahy Al (uvedené jako Al_2O_3), který způsobuje zejména u strusky (S) při styku s alkalickým aktivátorem během počátečních fází zrání značný vývin vodíku, jež způsobuje výraznou objemovou expanzi. Ze spalovny komunálního odpadu v Liberci byl získán jednak vzorek popílku z ESP odlučovače, jednak směs strusky a popílku odebraná z bunkru strusky (SPRUK), která byla nadrcena tak, že zbytek na 0,09 mm síť činil 3,2 % (matky, kusy železa). Používaná směs strusky a popílku SPRUK je směs 91 % strusky (S) a 9 % popílku (A + B + C).

Tabulka č. 1 – Porovnání XRF analýz všech typů popílků [14]

| | hmotnostní % | | | |
|-------------------------|--------------|------|------|------|
| | A | B | C | S |
| SiO_2 | 15.9 | 19.6 | 9.9 | 33.5 |
| Al_2O_3 | 8.0 | 9.7 | 4.2 | 15.8 |
| Fe_2O_3 | 2.9 | 3.4 | 1.9 | 8.4 |
| CaO | 25.7 | 25.6 | 13.0 | 19.4 |
| MgO | 2.1 | 2.4 | 1.2 | 2.0 |
| SO_3 | 28.8 | 14.9 | 15.7 | 9.3 |
| ZnO | 2.8 | 2.5 | 8.0 | 0.8 |
| Na_2O | 5.4 | 5.9 | 17.9 | 3.6 |
| K_2O | 4.4 | 4.4 | 8.4 | 1.9 |
| TiO_2 | 1.6 | 1.6 | 0.8 | 1.5 |
| Cl | 0.7 | 7.3 | 15.1 | 1.1 |
| Σ | 98.1 | 97.5 | 96.0 | 97.1 |

První série pokusů byla prováděna s popílkem (C), zachyceným elektrostatickým odlučovačem (ESP). Silikátová analýza tohoto popílku je uvedena v Tab. 2 [16].

Tabulka č. 2 - Analýza ESP popílku (C) z TERMIZO a.s. na mokré cestě (hodnoty v hmotnostních %; archiv ATE laboratoří Brno)

| Vzorek | Psp397/1 |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 27,92 |
| TiO ₂ | 1,93 |
| Al ₂ O ₃ | 10,93 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,78 |
| FeO | 1,66 |
| P ₂ O ₅ | 1,26 |
| MnO | 0,2 |
| MgO | 2,52 |
| CaO | 19,88 |
| Na ₂ O | 3,89 |
| K ₂ O | 4,76 |
| Ztráta žíháním | 8,72 |
| SO ₃ (celkové) | 9,68 |
| SO ₃ (síranové) | 9,65 |
| Cl | 5,02 |
| volné CaO | 1,63 |
| CO ₂ | 1,33 |
| Org. uhlík | 1,9 |

Další série pokusů byla prováděna se směsí strusky a popílku ze spalovny Termizo, označené SPRUK, jež byla odebrána z bunkru strusky a byla za účelem odstranění nespálené organické hmoty před samotnou analýzou kalcinována při teplotě 400 °C po dobu 4h 30min v elektrické peci na katedře geologie PřF UP. Analýza na stopové prvky byla provedena na Katedře geologie PřF UP metodou XRF - viz Tab. 3. Srovnání zjištěných obsahů toxických prvků v popílku a směsi popelovin SPRUK s limitními hodnotami podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. o nakládání s odpady [20] , (Tab. 3) ukazuje, že prakticky všechny vyhláškou sledované toxické prvky s výjimkou vanadu limit překračují – zvláště pokud jde o olovo, kadmium a arzen. Z porovnání analýz popílku a směsi popílku a škváry (Tab. 3) vyplývá, že u řady stanovovaných prvků jsou obsahy v obou popelovinách prakticky stejné (Cu, Ni, Sb, Mo, Mn), některé jsou více nabožaceny v popílku (Cd, Co), jiné naopak ve strusce (As, Cr, Pb, Zn).

Tabulka č. 3. Obsahy toxických prvků v sušině neupraveného popílku (stanoveno metodou ICP-AES - [16]) a SPRUK-u (stanoveno RTG-fluorescenčně na KGE); hodnoty uvedeny v ppm

| Obsah v sušině (ppm) | SPRUK | Popílek Psp397/1 | Limity pro obsah v sušině (ppm) |
|----------------------|-------|------------------|---------------------------------|
| As | 278 | 174 | 10 |
| Ba | ND | 2331 | |
| Cd | 99 | 209 | 1 |
| Cr | 536 | 262 | 200 |
| Cu | 1549 | 1301 | |
| Hg | ND | 2,92 | 0,8 |
| Co | 16 | 75 | |
| Ni | 113 | 133 | 80 |
| Pb | 6664 | 4887 | 100 |
| Sb | 993 | 986 | |
| Se | ND | 15,5 | |
| V | ND | 148 | 180 |
| Zn | 44191 | 28610 | |
| Mo | 16 | 19,9 | |
| Mn | 1272 | 1353 | |

Pozn. Červeně vyznačené obsahy překračují limity stanovené vyhláškou č. 294/2005 Sb. o nakládání s odpady.

4.2 Metakaolín

Jako pojivo do geopolymerní směsi byl v této bakalářské práci použit metakaolín. Metakaolín je mletý, plavený kaolín, který je tepelně upravený. První pokus byl prováděn s metakaolínem, který nese označení Mefisto K05. Byl dovezen z podniku České lupkové závody a.s. Nové Strašecí. Tento typ metakaolínu je využíván především ke stavebním účelům, nahrazuje až z 15 % cement při výrobě malt a betonů, kde se využívá jeho pucolánová reaktivita, tj. schopnost reagovat s vodou a hydroxidem vápenatým vznikajícím při hydrataci cementu na C-S-H (hydratovaný kalcium-silikátový gel) [8]. Přídavek metakaolínu do betonu významně zlepšuje jeho mechanické vlastnosti. Je také určen pro výrobu geopolymérů. Mefisto zvyšuje pevnost v tlaku a ohybu, zvyšuje mrazuodolnost a zamezuje tvorbě výkvětů [8]. Metakaolín Mefisto K05 byl podroben analýze, která byla provedena ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně – viz. Tab. 4.

Tabulka č. 4 – Silikátová analýza metakaolínu Mefisto K05:

| Obsah složky | Hmotnostní procento |
|--------------------------------|---------------------|
| SiO ₂ | 56,80 |
| TiO ₂ | 0,50 |
| Al ₂ O ₃ | 37,84 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,69 |
| P ₂ O ₅ | 0,07 |
| MnO | 0,005 |
| MgO | 0,40 |
| CaO | 0,69 |
| Na ₂ O | 0,17 |
| K ₂ O | 0,71 |
| ztráta žíháním | 1,88 |
| SO ₃ celk. | 0,02 |
| SO ₃ síran | <0,01 |
| Cl ⁻ | 0,010 |
| CaO vol. | - |
| vlhkost | 0,45 |

Ostatní pokusy byly prováděny s metakaolínem, který nese označení Baucis. Tento metakaolín Baucis se vypaluje při teplotě asi 750 °C. Baucis se chová při normálních podmínkách jako portlandský cement. Vyniká vysoce rychlým tvrdnutím [9].

4.3 Aktivátor

Třetí surovinou, která byla používána k výrobě geopolymérů je aktivátor. Aktivátor je v podstatě vodní sklo, modifikované přidávkem louhu. Složení vodního skla lze popsat tzv. křemičitým modulem m , který vyjadřuje molární poměr SiO₂/Me₂O, kde Me⁺ je kation alkalických kovů (Na⁺, K⁺, Li⁺, popř. NH₄) (Sulovský 2010 – ústní sdělení). U komerčně vyráběných typů vodního skla se jeho modul pohybuje mezi 2,0 a 3,7. Křemičitý modul m lze upravovat oběma směry: k nižším hodnotám přidávkem hydroxidu nebo uhličitanu sodného; zvýšit jej naopak lze rozpouštěním amorfního oxidu křemičitého ve vodním skle (Sulovský 2010 – ústní sdělení). Poměr vodního skla (roztok křemičitanu sodného nebo draselného) a louhu závisí na obsahu Al, Si a alkálií v materiálu, se kterým je aktivátor míchán ve výslednou směs geopolyméru. Vyšších pevností lze dosáhnout s vodními skly o silikátovém modulu m v rozpětí 1-2, přičemž mechanická pevnost roste se snižováním silikátového modulu (Sulovský 2010 – ústní sdělení). Z tohoto důvodu bylo použito

komerční vodní sklo, upravené přidavkem NaOH na silikátový modul $m = 1,11$ (Tab. 5).

Tabulka č. 5 – Chemická analýza aktivátoru

| | Hmot. % | | Přepočet na 1 atom Si |
|-------------------|---------|-----------|-----------------------|
| SiO ₂ | 26,81 | Si | 1 |
| Na ₂ O | 10,96 | Na | 0,7926 |
| K ₂ O | 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 |

5 Metodika laboratorních prací

V laboratorní části bylo prováděno míchání směsí geopolymery, které měly určité hmotnostní poměry základních komponent, jimiž byly popílek (C) z ESP, směs strusky a popílku SPRUK, metakaolín a aktivátor. Jednotlivé komponenty byly navažovány v laboratoři na laboratorních vahách.

Popílek (C) a také směs strusky a popílku SPRUK byly před samotným mícháním předupraveny. Během úpravy popílku a směsi strusky a popílku ve vodě bylo změřeno pH na pHmetru GRYF 208 L. Je to digitální měřicí přístroj určený pro měření pH roztoků pomocí kombinované pH elektrody. Rozsah měření 0 – 14 pH. Předupravený popílek a směs strusky a popílku byly opatrně zamíchány do již rozmíchané směsi aktivátoru a metakaolínu. Výsledná namíchaná směs geopolymery byla uložena do vhodných nádob a nechala se zrát za omezené výměny vzduchu a kvůli zabránění nadměrného vysychání v uzavřených PE sáčcích po dobu 28 dní. Po vyzrání byly vzorky vyjmuty z nádob a podrobeny zkouškám pevnosti ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně. Směs strusky a popílku, metakaolín Mefisto a také aktivátor byly chemicky analyzovány.

6 Úprava popílku

Před samotnými pokusy výroby geopolymery bylo nutno nejprve popílek upravit. Z analýz celkového chemického složení popílku (C) ze spalovny komunálního odpadu vyplývá, že přes vypírku provedenou v rámci technologie ve spalovně obsahuje tento popílek přes 10 % vodorozpustných solí, mezi nimiž převládají chlorid sodný a draselný [16]. Podobně je tomu i se směsí SPRUK. U něj byl rozpustný podíl stanoven zvážením navážky 100 g nekalcinované směsi SPRUK, smícháním navážky s 1000 ml destilované vody ohřáté na 60 °C, opatrnou dekantací po 24-hodinovém usazování (dekantát byl filtrován a částice zachycené na filtru přidány k usazenému

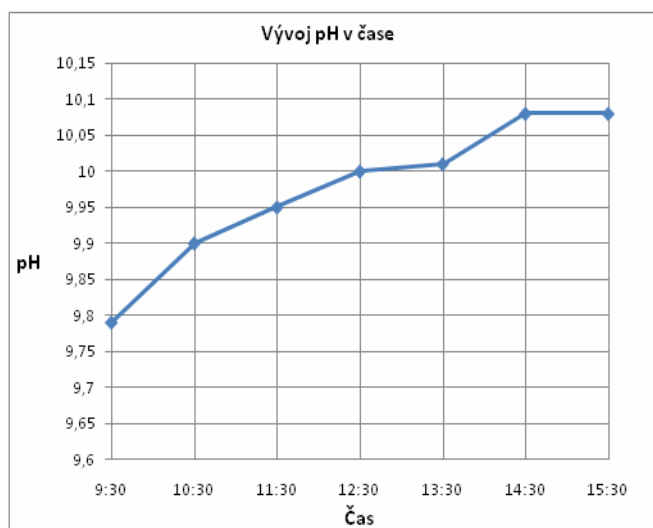
pevnému podílu), který byl poté vysušen při 105 °C a následně zvážen na analytických vahách. Váhový úbytek, odpovídající podílu rozpustných složek činil 10,2 hmot. %.

Vzhledem k tomu, že z dřívějších experimentů [16] bylo známo, že u portlandských malt se dosahuje lepších mechanických vlastností, jsou-li rozpustné chloridy z popílku odstraněny, byla tato úprava prováděna i před alkalickou aktivací. Odstranění chloridů má v tomto případě i ten význam, že může omezit možnost pozdějšího vzniku výkvětů těchto solí na povrchu produktů (Sulovský 2010 – ústní sdělení). Dalším důvodem pro dodatečnou vypírku popílku, rep. směsi strusky a popílku je skutečnost, že tímto způsobem lze dosáhnout odstranění části kovového hliníku, který by vadil při alkalické aktivaci. Postup byl takový, že byl nejdříve nasypán do kbelíku s horkou vodou. Popílek byl ve vodě promícháván. V této fázi docházelo k rozpouštění solí a zároveň k oddělování zuhelnatělé organické hmoty, která se usazovala na hladině, a která je nežádoucí při výrobě geopolymérů (obr. 10).



Obr. č. 10 – Zuhelnatělá organická hmota na hladině

Po dostatečném usazení popílku (C) na dně nádoby byla voda s vyloučenou zuhelnatělou organickou hmotou opatrně slita. Celý sled těchto operací byl opakován 8x. Mokrý popílek (C) byl následně dán do sušičky, kde byl sušen při teplotě přibližně 105 °C. Při propírání popílku (C) ve vodě bylo změřeno pH. Změřené pH u propraného popílku (C) ve vodě vykazovalo po šesti hodinách hodnotu 10,08. Na grafu v obr. 11 je možno vidět vývoj pH v čase při propírání popílku (C) ve vodě.

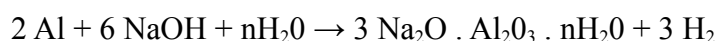


Obr. č. 11 - Závislost pH na čase při propírání popílku (C) ve vodě

Toto pH bylo dostatečně vysoké na to, aby došlo k vývinu plynného vodíku reakcí kovového Al s alkalicky reagujícím vodným výluhem.

Část popílku byla dále kalcinována v elektrické peci při teplotě 310 °C po dobu čtyř hodin. Druhá část popílku ze sušičky byla taktéž vypálena v elektrické peci, tentokrát při teplotě 400 °C.

Vzhledem k tomu, že u směsi strusky a popílku SPRUK v důsledku zřejmě vyššího zastoupení kovového Al (indikováno zvýšenými obsahy stanovenými jako Al_2O_3 – srovnávací analýza popílku (C) a strusky v Tab. 1) v prvních pokusech i po dlouhodobém vyluhování SPRUKu docházelo po smíchání s alkalickým aktivátorem k výraznému vyvinu vodíku, bylo experimentováno s urychlením kinetiky této reakce zvýšením obsahu $(OH)^-$ iontů ve vymývacím roztoku. Nejprve bylo odstraňování Al prováděno v 5 % vodném roztoku NaOH. Následné pokusy s geopolymerací ukázaly, že proprání směsi strusky a popílku SPRUK v tomto 5 % roztoku je nedostatečné. Proto byl použit silnější, 30 % vodný roztok NaOH, v němž byla směs strusky a popílku proprána. Tato operace byla prováděna z toho důvodu, abych se zbavil kovového hliníku, a zároveň podpořil alkalickou aktivaci. Níže je uvedena reakce, které probíhala v roztoku.



hydratovaný hlinitan sodný

Část směsi strusky a popílku SPRUK byla vypálena v elektrické peci při teplotě 400 °C po dobu 4 hodin a 30 minut. 100 g této vypálené směsi bylo následně propráno v 30 % vodném roztoku NaOH, jehož objem byl 40 ml. Celý tento pokus byl doprovázen silným pěněním. Do druhé nádoby byla nasypána suchá část nevypálené směsi strusky a popílku SPRUK. Tato směs byla zalita vodou. Směs byla intenzivně míchána, přičemž docházelo k výraznému uvolňování zuhelnatělé organické hmoty. Tato část úpravy byla doprovázena silným vývinem vodíku. Po 6 hodinách, během nichž

došlo k usazení popílku na dně nádoby bylo pomocí pHmetru změřeno pH. Po šesti hodinách byla naměřena hodnota 9,66. Druhý den byla zase měřena hodnota pH; měření ukázalo zvýšení na 9,87, z toho důvodu nebylo nutno vyměňovat použitou vodu z minulého dne, neboť alkalita roztoku byla dostatečná. Takto připravený roztok byl nechán zreagovat přibližně 14 dní. Poté byla slita voda. Mokrý popílek byl dán na plechovou podložku a vysoušen v sušičce po dobu 4 hodin při teplotě 105 °C.

7 Metodika měření pevností

Namíchané a dostatečně vyzrálé vzorky byly následně podrobeny zkouškám, při kterých byla zjišťována jejich pevnost. Tyto zkoušky byly prováděny ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně. Při těchto zkouškách je nutné, aby namíchaná hmota měla určitý snadno definovatelný a snadno proměřitelný tvar. Z tohoto důvodu byly tekuté vzorky nality v první sérii do válcových nádobek, a v třetí sérii do obdélníkových forem (trámečků) se čtvercovým průřezem. Rozměry čtvercového průřezu byly 10 x 10 mm. Délka obdélníku byla 100 mm. Forma byla složena ze dvou příčných železných trámců, které měly proti sobě vyfrézované čtyři drážky pro čtyři podélné trámce. Tyto trámce rozdělávaly pracovní prostor formy na tři obdélníky, jejichž rozměry byly zmíněny výše. Takto složené trámce dohromady byly rozpínány pomocí šroubu. Celá forma umožňuje zhotovení 3 trámečků současně (obr. 12). Tuhnoucí hmota v trámečcích byla nechána vyzrát 28 dní, uzavřená v PE sáčku. Poté byla celá forma opatrně rozebrána a byly z ní odebrány již utuhlé trámečky geopolymery.



Obr. č. 12 – Forma pro přípravu normových trámečků

Tyto trámečky byly odvezeny do Výzkumného ústavu stavebních hmot v Brně, kde byly podrobeny pevnostním zkouškám. Měření bylo prováděno na zkušebním lisu SEIDNER FORM + TEST (obr. 13). Zkušební lis byl složen z řídicí jednotky, lisu na zjišťování pevnosti v ohybu a lisu ke zkoušce pevnosti v tlaku. Výsledky v podobě síly potřebné k zlomení (prasknutí) zkušebního tělesa pomocí

těchto lisů jsou vyjadřovány v kN. Tu bylo třeba přepočítat na odpovídající tlak vydělením velikostí plochy zkušební tělesa, na niž tato síla působila. Výsledky přepočtů se uvádějí v MPa.

Při zkoušce pevnosti v tlaku byl vyzrálý trámeček umístěn mezi dvě čelisti, které trámeček obepínaly z obou stran. Takto zasvorkovaný trámeček byl položen na vodorovnou podložku do pracovního prostoru lisu. Celá zkouška pevnosti v tlaku spočívala v tom, že na těleso zhora tlačil píst, pomocí kterého byla zjišťována výsledná pevnost. Píst lisu tlačil do té doby, než došlo k prasknutí trámečku. Lis měřil při zkoušce pevnosti v tlaku sílu do 200 kN.

Při zkoušce pevnosti v ohybu byl vyzrálý trámeček umístěn na dvě podložky, jejichž rozteč byla úměrná délce trámečku. Přesně v polovině délky trámečku na něj působil svojí silou pohyblivý píst, který na trámeček tlačil zhora. Síla pístu působila do té doby, dokud nedošlo k rozlomení trámečku. Sestava lisu SEIDNER FORM + TEST obsahovala ještě jeden lis, který sloužil taktéž k měření pevnosti v tlaku. Tento lis zde byl umístěn z toho důvodu, že výše popsany menší lis se používá pouze pro měření pevností v tlaku do 200 kN. Tento větší lis slouží pro měření hodnot pevností v tlaku nad 200 kN.

Měření vzorků, které byly zhotoveny pro tuto bakalářskou práci, se skládalo pouze z měření pevností v tlaku. Bylo to z toho důvodu, že tyto vyrobené materiály nejsou uvažovány, že by měly být používány jako nosné konstrukce. Z tohoto důvodu nebyla pevnost v ohybu měřena.



Obr. č. 13 – Sestava zkušební lisu a zaznamenávacího přístroje ve Výzkumném ústavu stavebních hmot v Brně

8 Vlastní příprava vzorků

Jak již bylo napsáno, směsi geopolymérů byly namíchány z popílku (C) z (ESP), směsi strusky a popílku SPRUK, metakaolínu a aktivátoru. Komponenty byly váženy v laboratoři na zkalibrovaných vahách. Každý vzorek byl míchán stejným postupem. Nejdříve bylo do naváženého

množství aktivátoru pomalu přidáváno odvážené množství metakaolínu. Metakaolín byl přidáván po malých dávkách, aby došlo k dokonalému promíchání obou komponent. Po vzniku světle šedé pastovité hmoty bylo ke směsi pomalu přisypáno navážené množství popílku. Popílek byl přisypáván velmi opatrně, neboť bylo žádoucí, aby byl popílek do směsi aktivátoru a metakaolínu dokonale zamíchán. Míchání bylo prováděno nejprve ručně, poté v elektrickém hnětači. Dbal jsem na to, aby v konečné hmotě nezůstaly partie nerozmíchaného popílku. Již ve stádiu míchání bylo u některých vzorků možno pozorovat rychlé a předčasné tvrdnutí hmoty. Namíchané vzorky byly uloženy do malých plastových nádob, které měly válcový tvar. Později byly namíchané vzorky ukládány do normovaných forem, ve kterých zrály v podobě normových trámečků (obr. 12). Popis normované formy je uveden v kapitole Metodika měření pevností. Válcové nádoby a normované formy byly před nalitím vzorků vymazány silikonovým olejem, aby bylo možno po vyžrání vzorků je snáze z nádob nebo forem vyjmout. Naplněné nádoby a formy byly důkladně proklepány, aby došlo k uvolnění bublin vzduchu z namíchaných směsí, které by mohly snížit výslednou pevnost. Proklepané nádoby a formy byly po dobu tvrdnutí a zrání udržovány v uzavřených PE sáčcích za účelem zamezení tvorby výkvětů, které jsou nežádoucí na povrchu geopolymeru.

Bylo namícháno 24 vzorků. Vzorky byly rozděleny do 3 sérií.

Vzorky první série byly míchány s čistým popílkem (C) z elektrostatických odlučovačů (ESP), metakaolínu Mefisto, Baucis a směsi vodního skla s louhem. Vzorky této série se lišily ve vzájemných poměrech komponent, způsobem úpravy popílku (C) a použitým typem metakaolínu.

Vzorky druhé série byly míchány s čistým popílkem (C) z ESP, metakaolínem Baucis a litným vodním sklem. Litné vodní sklo bylo použito z toho důvodu, že výrobce tohoto skla Pentrasil uvádí, že by mělo ve výsledném geopolymeru uzavírat póry a tím by mělo zabránit migracím alkálií, které způsobují tvorbu výkvětů. Namíchané vzorky se lišily vzájemnými poměry použitých komponent.

Část vzorků třetí série byla míchána s čistým popílkem (C) z ESP, který byl předupraven, metakaolínem Baucis a jako aktivátor bylo použito smíchané vodní sklo s louhem. Vzorky se mezi sebou lišily poměry použitých komponent. Druhá část vzorků třetí série byla namíchána se směsí strusky a popílku SPRUK, metakaolínem Baucis a vodním sklem s louhem. Vzorky se mezi sebou lišily způsobem úpravy směsi strusky a popílku a vzájemným poměrem použitých komponent.

Při výběru hmotnostních poměrů použitých komponent u jednotlivých vzorků jsem hleděl na výslednou dosaženou pevnost a zohledňoval také náklady na výrobu geopolymeru, odvíjející se především od množství použitého metakaolínu, který je nejdražší složkou geopolymerových směsí (jeho cena činí 10.000 Kč za 1 tunu). Z tohoto důvodu jsem se snažil o co největší možné uplatnění popílku, jako odpadního produktu ze spalovny komunálního odpadu, a co nejmenší množství použitého metakaolínu a aktivátoru. U aktivátoru se redukce nákladů příliš nezdařila, protože

výsledná pevnost je výrazně ovlivňována právě jeho koncentrací – s rostoucí koncentrací aktivátoru totiž roste mechanická pevnost materiálu.

8.1 První série vzorků

První série vzorků byla míchána s čistým popílkem C, který byl z technologické linky ve spalovně komunálního odpadu v Liberci zachycen elektrostatickými odlučovači (ESP). Označení tohoto popílku je shodné jako v tabulce 1., tedy popílek C. Jak již bylo řečeno v kapitole o úpravě popílku, byl popílek C z ESP před mícháním předupraven několikanásobným promytím vodou, poté byl vysušen v sušičce při 105 °C. Následně byla část popílku C vypálena v elektrické peci při teplotě výpalu 310 °C. Druhá část popílku C byla vypálena taktéž v elektrické peci při teplotě výpalu 400 °C. Výpal tohoto popílku C byl proveden z toho důvodu, že surový popílek ze spalovny komunálního odpadu obsahuje okolo 5 % nespálené organické hmoty. Teplota 400 °C byla stanovena na základě termické analýzy metodou DTA (diferenční termické analýzy), jako teplota maxima exotermní reakce, při níž dochází k oxidaci nespálené organické hmoty. Jako další potřebná komponenta k výrobě geopolymery byl používán metakaolín Mefisto (1 vzorek – k dispozici bylo pouze menší množství tohoto materiálu) a v dalších pokusech byl využíván pouze metakaolín Baucis. Jako aktivátoru bylo použito vodního skla smíchaného s louhem.

V první sérii bylo namícháno 10 vzorků. Sedm vzorků bylo namícháno do válcových nádob o průměru základny 30 mm. Tři vzorky byly uloženy do normovaných forem, které měly obdélníkový tvar o rozměrech 10 x 100 mm. Vzorky se mezi sebou lišily stupněm úpravy popílku, použitým typem metakaolínu a různými hmotnostními poměry komponent.

Tabulka č. 6 – Podrobná tabulka vzorků 1. série

| Číslo vzorku | Typ Popílku | Úprava popílku | Typ metakaolínu | Aktivátor | Hmotnostní poměry použitých komponent A : M : P | Poznámky | Výkvetý | Pevnost v tlaku |
|--------------|-------------|----------------|-----------------|-------------------|---|---------------------------|---------|-----------------|
| č. 1 | Popílek C | Neupravený | Meřisto | Vodní sklo + NaOH | 3,5 : 4,3 : 2,2 | Neutuhlý, rozsypaný | - | - |
| č. 2 | Popílek C | 310 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 3,1 : 3,8 : 3,1 | Kompaktní struktura | ano | 32,53 MPa |
| č. 3 | Popílek C | 310 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 3,3 : 4,2 : 2,5 | Kompaktní, bez prasklin | - | 30,65 MPa |
| č. 4 | Popílek C | 400 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 2,9 : 3,6 : 3,6 | Předčasně ztuhlul | ano | |
| č. 5 | Popílek C | 400 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 2,9 : 3,6 : 3,6 | Kompaktní, bez prasklin | - | 35,08 MPa |
| č. 6 | Popílek C | 400 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 4,4 : 2,8 : 2,8 | Rozsypaný | ano | |
| č. 7 | Popílek C | 400 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 3,6 : 3,6 : 2,8 | Kompaktní, bez prasklin | - | 20,09 MPa |
| č. 8, 9 | Popílek C | 400 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 4,5 : 2,8 : 2,8 | Trámečky, křehké, drolivé | ano | |
| č. 10 | Popílek C | 400 °C | Baucis | Vodní sklo + NaOH | 4,5 : 1,9 : 3,7 | Trámeček, rozpraskaný | - | |

A = aktivátor (vodní sklo + louh), M = metakaolín, P = popílek C

Na všech vzorcích, které byly podrobeny měření pevností v tlaku a byly zároveň nenormovanými tělesy, musely být řezáním a broušením vytvořeny protilehlé plochy tak, aby byly dokonale rovnoběžné. Nenabroušené protilehlé strany by mohly zkreslit výsledky měření. U vzorků 1, 4, 6, 8, 9, 10 nebyly změřeny pevnosti v tlaku z důvodu, že byly rozpraskané a rozsypavé.

Vzorky 1. série celkově vykazovaly dobré výsledné pevnosti po 28 dnech zrání v uzavřeném prostoru (PE sáčku). Pevnosti vzorků č. 2, 3, 5 (obr. 14) jsou velice uspokojivé a srovnatelné s pevnostními charakteristikami průmyslově vyráběných betonů z běžného portlandského cementu.



Obr. č. 14 – Vzorky 1. série – 6, 2, 3, 5

8.2 Druhá série vzorků

Druhá série vzorků byla míchána s čistým popílkem Termizo, který byl z technologické linky ve spalovně komunálního odpadu v Liberci, odloučen na elektrostatických odlučovačích (ESP). Označení tohoto popílku je shodné jako v tabulce 1., tedy popílek C. Stejně jako v případě první série vzorků, také zde byl popílek C před mícháním předupraven. Tedy byl nejdříve několikrát proprán ve vodě, aby došlo k vyplavení nežádoucích solí a zuhelnatělé organické hmoty. Poté byl vysušen v sušičce při 105 °C. Následně byl popílek vypálen v elektrické peci při teplotě 400 °C. Vypal tohoto popílku C byl prováděn za účelem oxidace nespálené organické hmoty, která byla v popílku C z ESP ze spalovny komunálního odpadu přítomna až z 5 %. Část popílku byla proprána v 5 % vodném roztoku NaOH, aby došlo k uvolnění vodíku reakcí kovového hliníku s $(OH)^-$ ionty a zároveň aby byla podpořena alkalická aktivace. Jako další potřebný materiál byl použit metakaolín s označením Baucis. Jako aktivátor v této sérii bylo použito komerčně vyráběné litné vodní sklo značky Pentrasil. Tento aktivátor byl použit z toho důvodu, že výrobce tohoto vodního skla uvádí, že by mělo ve vzniklé směsi geopolymery uzavírat vzniklé póry a tím by mělo zabránit migraci alkálií, jež je důležitou podmínkou vzniku výkvětů na geopolymerech, které znehodnocují vzhled povrchu vzniklého geopolymery.

V této sérii byly namíchány čtyři vzorky. Všechny byly uloženy do válcových nádob, jejichž podstavy měly průměr 50 mm. Vzorky se mezi sebou lišily hmotnostními poměry použitých komponent.

Tabulka č. 7 – Podrobný soupis vzorků 2. série

| Číslo vzorku | Typ popílku | Úprava popílku | Typ metakaolínu | Aktivátor | Hmotnostní poměry použitých komponent A : M : P | Poznámky | Výkvěty | Pevnost v tlaku |
|--------------|-------------|---------------------|-----------------|------------------|--|--|---------|-----------------|
| č. 1 | Popílek C | (400 °C) | Baucis | Litné vodní sklo | 3,3 : 3,3 : 3,3 | Popraskal i do hloubky | - | - |
| č. 2 | Popílek C | (400 °C) v 5 % NaOH | Baucis | Litné vodní sklo | 3,0 : 4,4 : 2,6 | Neutuhnul, popraskal | - | - |
| č. 3 | Popílek C | (400 °C) v 5 % NaOH | Baucis | Litné vodní sklo | 2,9 : 4,2 : 2,8 | Tepelně aktivován při 80 °C, neutuhnul | - | - |
| č. 4 | Popílek C | (400 °C) v 5 % NaOH | Baucis | Litné vodní sklo | 2,9 : 4,2 : 2,8 | Neutuhnul, popraskal i do hloubky | - | - |

A = aktivátor (litné vodní sklo), M = metakaolín (Baucis), P = popílek C

Tato série se jeví jako naprosto nepovedená. Vzorky neutuhly a popraskaly. Praskliny nebyly pouze povrchové, ale prostupovaly vzorky do značné hloubky. Litné vodní sklo bylo shledáno jako nevhodné k výrobě geopolymérů s tímto typem popílku. Vzorek číslo 2 byl po namíchání podroben tepelné aktivaci, která probíhala v elektrické peci při teplotě 80 °C. Tímto způsobem aktivovaná směs neutuhla a došlo k mírné expanzi hmoty. V této sérii nebylo možné provést měření pevností v tlaku v důsledku nedostatečné soudržnosti vzorků (viz. obr. 15).



Obr. č. 15 – Neutuhlý a rozpraskaný vzorek č. 2 druhé série

8.3 Třetí série vzorků

Část vzorků třetí série byla míchána jednak s čistým popílkem C, jednak se směsí strusky a popílku SPRUK, která byla ve spalovně komunálního odpadu v Liberci odebrána z bunkru strusky. Jak již bylo popsáno v kapitole o úpravě popílku, musel být nejdříve popílek před mícháním předupraven. Tedy čistý popílek C z ESP byl několikrát proprán ve vodě, aby došlo k vyplavení nežádoucích solí a zuhelnatělé organické hmoty. Propraný popílek C byl následně vysušen v sušičce při 105 °C po dobu 4 hodin. Po vysušení byl popílek C vypálen v elektrické peci při teplotě 400 °C. Takto upravený popílek byl následně proprán v 30 % vodném roztoku NaOH za účelem omezení tvorby vodíku a podpory alkalická aktivace.

Směs strusky a popílku byla taktéž před započítím míchání předupravena. Část směsi strusky a popílku SPRUK byla vypálena v elektrické peci při teplotě 400 °C po dobu 4 h a 30 min. Po vypálení byla směs strusky a popílku proprána v 30 % vodném roztoku NaOH. Tato úprava byla provedena kvůli odstranění kovového hliníku. Jak můžete vidět v tabulce 1, hodnota obsahu Al_2O_3 pro směs strusky a popílku je výrazně vyšší než u čistého popílku C z elektrostatických odlučovačů. Tato skutečnost je způsobena především tím, že ve strusce dochází k hromadění značného množství

kovů z odpadu (aluminiové fólie jsou součástí velkého množství nejrůznějších obalů jak potravinových, tak průmyslových produktů). Směs strusky a popílku prochází ve spalovně komunálního odpadu v Liberci přes magnetický separátor, který nedokáže oddělovat hliník od směsi strusky a popílku, což způsobuje expanzi výsledné hmoty namíchaného geopolymery. To je způsobeno vývinem vodíku během alkalické aktivace ve směsi geopolymery obsahující směs strusky a popílku SPRUK.

Druhá část směsi strusky a popílku SPRUK, která byla nevypálená, byla proprána ve vodě a následně vysušena v sušičce při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin.

Druhou významnou komponentou potřebnou k míchání geopolymery je metakaolín. V této sérii byl používán metakaolín, který nese označení Baucis. Jako aktivátoru bylo použito smíchaného vodního skla s louhem.

V třetí sérii bylo vyrobeno 12 vzorků. Devět vzorků bylo uloženo do normovaných forem. Utuhlé směsi tak získaly tvar normových trámečků. Dva vzorky byly uloženy do válcových nádob, jejichž podstava měla průměr 30 mm. Jeden vzorek byl namíchan do válcové nádoby, na jejíž stěně byla naznačena stupnice v mililitrech. Vzorek byl do nádoby uložen ke zkoušce expanze hmoty.

Pro lepší orientaci byly vzorky třetí série rozděleny na vzorky, které byly uloženy v normovaných formách (tabulka 8) a na vzorky uložené ve válcových nádobách (tabulka 9).

Tabulka č. 8 – Podrobný soupis vzorků 3. série uložených v normovaných formách

| Číslo vzorku | Typ popílku | Úprava popílku | Typ metakaolínu | Aktivátor | Hmotnostní poměry použitých komponent A : M : P | Poznámky | Výkvěty | Pevnost v tlaku |
|--------------|-------------|--------------------------|-----------------|------------------|---|---|---------|-----------------|
| č. 1 | Popílek C | (400 °C) v 30 % NaOH | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 3,3 : 2,9 : 3,8 | Křehký, viditelné praskliny po celé délce | - | 0,84 MPa |
| č. 2 | Popílek C | (400 °C) v 30 % NaOH | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 3,7 : 2,7 : 3,7 | Podélné praskliny | - | 0,59 MPa |
| č. 3 | Popílek C | (400 °C) v 30 % NaOH | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 3,7 : 2,7 : 3,7 | Viditelné praskliny | - | 0,59 MPa |
| č. 4 | Směs SPRUK | (400 °C) v 30 % NaOH | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 2,3 : 3,3 : 4,4 | Křehký, struktura kompaktní | - | 1,98 MPa |
| č. 5 | Směs SPRUK | (400 °C) v 30 % NaOH | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 2,3 : 3,3 : 4,4 | Křehký, struktura kompaktní | - | 1,22 MPa |
| č. 6 | Směs SPRUK | (400 °C) | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 2,3 : 3,3 : 4,4 | Expanze, zpěněná struktura | - | - |
| č. 7 | Směs SPRUK | voda, vysušen při 105 °C | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 4,3 : 2,8 : 2,8 | Expanze, zpěněná struktura | - | - |
| č. 8 | Směs SPRUK | voda, vysušen při 105 °C | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 4,3 : 2,8 : 2,8 | Expanze, zpěněná struktura | - | - |
| č. 9 | Směs SPRUK | voda, vysušen při 105 °C | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 4,5 : 1,8 : 3,7 | Expanze, zpěněná struktura | - | - |

A = aktivátor (vodní sklo + louh), M = metakaolín (Baucis), P = popílek

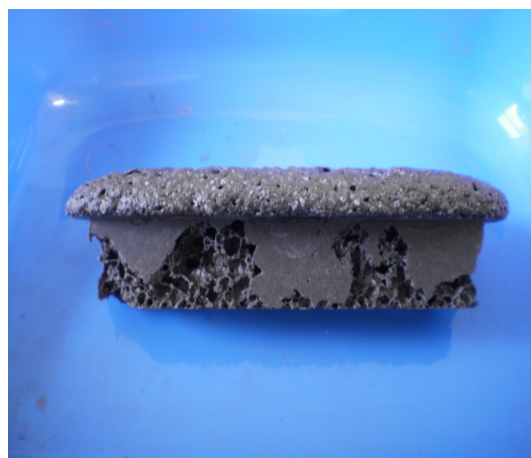
Vzorky 3. série míchané do normových trámečků vykazovaly velice nízké pevnosti v tlaku. Vzorky míchané s popílkem C, jež byl upraven vypálením při 400 °C a proprán v 30 % vodném roztoku NaOH, byly velice křehké a na povrchu byly rozpraskané. Praskliny byly viditelné v celé délce trámečků. Vzorky míchané se směsí strusky a popílku SPRUK, jež byla vypálena při 400 °C a proprána v 30 % vodném roztoku NaOH, byly velice křehké, ale měly kompaktní strukturu bez prasklin. Vzorek, který byl míchán s vypálenou směsí SPRUK při teplotě 400 °C, vykazoval expanzi hmoty. Tento vzorek měl zpěněnou strukturu. Vzorky míchané se směsí strusky a popílku SPRUK, která byla proprána ve vodě a vysušena při 105 °C, zvětšily svůj objem. Bylo to způsobeno tím, že tato směs obsahuje velké množství kovového hliníku. Při alkalické aktivaci této směsi s vysokým obsahem kovového hliníku dochází k výraznému uvolňování plynného vodíku, který způsobuje expanzi hmoty (obr. 18).



Obr. č. 16 – Vzorek č. 3 třetí série



Obr. č. 17 – Vzorek č. 5 třetí série



Obr. č. 18 – Vzorek č. 6 třetí série – v dolní části plocha trámečku vymezená formou, v horní „nakynutá“ hmota neomezovaná stěnou formy

Tabulka č. 9 – Podrobný soupis vzorků 3. série uložených ve válcových nádobách

| | | | | | | | | |
|-----------------|---------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|--|---|---------|--------------------|
| č. 12 | Směs SPRUK | voda, vysušen při 105 °C | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 4,4 : 1,9 : 3,8 | Zkouška expanze hmoty, expanze 90 – 100 % | ano | 3,4 MPa |
| č. 11 | Směs SPRUK | voda, vysušen při 105 °C | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 3,8 : 3,1 : 3,1 | Expanze, struktura zpěněná | - | - |
| č. 10 | Směs SPRUK | voda, vysušen při 105 °C | Baucis | Vod. sklo + NaOH | 3,9 : 3,3 : 2,8 | Expanze, struktura zpěněná | - | - |
| Číslo vzorku | Typ popílku | Úprava popílku | Typ metakaolínu | Aktivátor | Hmotnostní poměry použitých komponent A : M : P | Poznámky | Výkvetý | Pevnost v tlaku |

A = aktivátor (vodní sklo + louh), M = metakaolín (Baucis), P = popílek

Vzorek č. 12 byl míchán ke zkoušce objemového nárůstu hmoty. Byl uložen do válcové nádoby, která měla na boční stěně vyznačenou stupnici v ml. Expanze tohoto vzorku dosáhla 90 – 100 % z původního objemu vzorku (obr. 19). Z důvodu potenciálního využití tohoto vzorku jako náhrady pěnobetonu byla změřena pevnost v tlaku, která dosáhla 3,4 MPa. Další možné využití této směsi a vlastnosti expanze hmoty by se dalo využít k získávání geopolymery jako náhrady trhacích betonů a chemických kotev.



Obr. č. 19 – Vzorek č. 12 třetí série

9 Dodatečné pokusy

9.1 Geopolymery jako náhrada trhacích betonů

Jak již bylo napsáno výše, směs strusky a popíku SPRUK v sobě obsahuje velké množství kovového hliníku, což způsobuje enormní objemový nárůst hmoty během geopolymerace. Tento fakt byl ověřen pomocí vzorků třetí série. Ze skutečnosti, že u zkušební vzorku č. 12 třetí série dosáhla výsledná expanze hmoty 90 – 100 % z původního objemu, bylo uvažováno, že by se dalo této vlastnosti využít k výrobě geopolymery, který by mohl nahradit trhací betony.

Z Výzkumného ústavu stavebních hmot v Brně byl dodán betonový trámeček o rozměrech 160 x 40 x 40 mm, zhotovený z portlandského cementu CEM I 42.5 a vysokopecní strusky (poměr 1 : 1).

Pro potřeby prvního pokusu bylo do betonového trámečku vyvrtáno 5 děr, které byly od sebe vzdáleny 30 mm. Díry byly vyvrtány vrtákem \varnothing 9,5 mm. Hloubka vrtání dosáhla hloubky 18 mm. Díry byly naplněny směsí geopolymery o hmotnostních poměrech použitých komponent 4,4 (A) : 1,9 (M) : 3,8 (P). Jako plnivo bylo použito směsi strusky a popíku SPRUK, která byla proprána ve vodě a vysušena v sušičce při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin. Další komponenta byl metakaolín

Baucis. Jako aktivátor bylo použito smíchané vodní sklo s louhem. Po naplnění děr geopolymery byly do děr zaraženy dřevěné kolíčky \varnothing 10 mm. Po zaražení byly dřevěné kolíčky namočený do vody, aby došlo k jejich roztažení a dokonalému uzavření prostorů děr (obr. 20). Tento pokus se nepovedl, jelikož nedošlo k roztrhání betonového trámečku. Důvodem tohoto nezdaru zřejmě byla vysoká vyschlost betonového trámečku, který ze směsi geopolymery vysál aktivátor.

Z tohoto důvodu byl pokus proveden znovu. Nejdříve byly z trámečku odstraněny zaražené dřevěné kolíčky a byla odvrtnána vyschlá směs geopolymery. Poté byl betonový trámeček namočen do vody na dobu 30 minut. Následně byl betonový trámeček položen na misku, do které byla nalita voda. Naplněná miska s vodou a trámečkem byla dána do igelitového sáčku na dobu 12 dní. Poté byly díry naplněny směsí geopolymery o hmotnostních poměrech použitých komponent 4,4 (A) : 1,9 (M) : 3,8 (P). Do směsi byl přidán práškový hliník, který byl dodán z Výzkumného ústavu stavebních hmot v Brně, o hmotnosti 0,3 g na 26 g směsi strusky a popílku SPRUK. U této směsi geopolymery docházelo k výraznému pění a expanzi hmoty. Taktéž, po naplnění trámečku, byly otvory utěsněny dřevěnými kolíčky \varnothing 10 mm. Ani při tomto pokusu se nepodařilo roztrhnout betonový trámeček. Vysvětlení je podáno v kapitole 10.



Obr. č. 20 – Naplněný betonový trámeček se zaraženými dřevěnými kolíčky

9.2 Geopolymery jako náhrada chemických kotev

Ze stejného důvodu, jako v případě náhrady trhacích betonů, jsem zvažoval, že by se vlastnost objemového nárůstu hmoty dala využít k výrobě geopolymery, který by mohl nahradit chemické kotvy.

Pro potřeby bakalářské práce byla dodána z Výzkumného ústavu stavebních hmot v Brně dlaždice ze sklovláknobetonového kompozitu UNIKRET. Rozměry betonové dlaždice byly 250 x 250 x 30 mm. Do této dlaždice bylo vyvrtáno deset děr. Pro vyvrtání děr byl použit vrták \varnothing 7,0 mm. Hloubka

vrtání byla 15 mm. Vzniklé díry byly zaplněny směsí geopolymery o hmotnostním poměru použitých složek 4,4 (A) : 1,9 (M) : 3,8 (P). Pro tento pokus byla použita směs strusky a popílku SPRUK, která byla nejdříve proprána ve vodě a poté vysušena v sušičce při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin. Dále byl použit metakaolín Baucis. Jako aktivátor sloužila směs vodního skla s louhem. Po naplnění vyvrtaných děr směsí geopolymery byly do děr zapuštěny vruty o rozměrech 5 x 40 mm. Vruty byly ve směsi důkladně rotačními a vertikálními pohyby usazeny (obr. 21). Takto připravená dlaždice byla překryta igelitovým sáčkem a nechána vytvrdnout. Doba, kdy byly vruty a dlaždice pevně spojeny se pohybovala v rozmezí dvou až tří dnů od přípravy vzorku.



Obr. č. 21 – Naplněná sklovláknobetonová dlaždice se zapuštěnými vruty

10 Diskuse výsledků

V technologické lince ve spalovně komunálního odpadu Termizo v Liberci dochází k úpravě popílku pomocí mokré propírky. Jak zjistila Suchá ve své Bakalářské práci [16], úprava popílku ve spalovně komunálního odpadu je nedostatečná a dále neupravený popílek by mohl mít negativní vliv na výsledné mechanické vlastnosti vzniklé směsi a nedostatečně proprané rozpustné látky obsažené v popílku by mohly vést k degradaci namíchaného geopolymery. Z tohoto důvodu musel být popílek před započítáním pokusů proprán ve vodě. Dále byl popílek vyžihán, aby došlo k oxidaci nespálené organické hmoty v popílku, jež je v něm obsažena až z 5 %. Z provedených pokusů jsem zjistil, že nespálená organická hmota snižuje výslednou pevnost geopolymery.

Pro první sérii pokusů byl používán čistý popílek C, který byl z technologické linky ve spalovně komunálního odpadu Termizo v Liberci odloučen pomocí elektrostatických odlučovačů. Tento popílek se jevil jako nejvhodnější k výrobě geopolymery, jelikož obsahuje malé množství Al_2O_3 , které má vliv na objemové změny výsledné směsi. U směsí míchaných s tímto popílkiem nebyly pozorovány žádné objemové změny. Dále má relativně vysoké obsahy alkálií, které velice příznivě

ovlivňují alkalickou aktivaci [14]. Zároveň vyžaduje dodatečné úpravy před mícháním vzorků, které spočívají v propírání směsi ve vodě, vysušení a vypálení v elektrické peci při teplotě 400 °C. Tato teplota výpalu se jevila jako nejvhodnější vzhledem k výsledné pevnosti geopolymery a byla zároveň potvrzena DTA (diferenční termickou analýzou). Jako nejvhodnější hmotnostní poměr komponent byl určen 2,9 (A) : 3,6 (M) : 3,6 (P). Vzorek č. 5 první série namíchaný s tímto poměrem dosáhl nejlepší naměřené pevnosti v tlaku, tedy 35,08 MPa. Tento výsledek pevnosti je naprosto dostačující pro geopolymery, který by se dal použít jako náhrada betonu z klasického portlandského cementu, jelikož pevnosti v tlaku u klasických betonů se pohybují kolem 35 MPa. U ostatních měřených vzorků první série je pevnost v tlaku také dostačující.

Nejvhodnější pro výrobu geopolymery byl shledán metakaolín nesoucí označení Baucis, protože se velice dobře a snadno váže s ostatními komponentami, zároveň vylepšuje pevnosti v tlaku a geopolymery s tímto metakaolínem mají lepší vzhled a jeví kompaktnější strukturu.

Také smíchané vodní sklo s louhem se zdá být jako optimální komponenta pro výrobu geopolymery.

Pro druhou sérii pokusů byl taktéž použit popílek C z elektrostatických odlučovačů. Byl stejně upraven jako popílek C v první sérii. Byl taktéž použit metakaolín Baucis. Tato série se liší od ostatních tím, že bylo použito litné vodní sklo. Toto litné vodní sklo bylo shledáno jako nevhodné pro výrobu geopolymery, které by měly nahradit betony. Důvodů pro toto tvrzení je několik. První z nich je neschopnost tvrdnutí směsi, dalším důvodem je výrazné rozpraskání směsi, neschopnost spojení a vytvoření kompaktní struktury, a také pozorované objemové změny. Tato série je hodnocena jako výrazně nepodařená.

Pro třetí sérii byl použit jak popílek C, tak směs strusky a popílku SPRUK. Popílek C i směs strusky a popílku byly také před mícháním předupraveny. Popílek C byl proprán ve vodě, vysušen, vypálen při teplotě 400 °C a proprán v 30 % vodném roztoku NaOH. Vzorky, které byly namíchaný s tímto popílkem měly velice nízké pevnosti, pod 1 MPa. Byly snadno otíratelné o prsty a jeví popraskání.

Část směsi strusky a popílku SPRUK byla vypálena při 400 °C a proprána v 30 % vodném roztoku NaOH. Vzorky namíchané s touto směsí byly velice křehké a pevnosti vykazovaly velice nízké, kolem 1,5 MPa.

Část směsi strusky a popílku byla proprána ve vodě a vysušena při 105 °C. U vzorků míchaných s touto směsí byly pozorovány výrazné objemové nárůsty ve směsi. Tato skutečnost byla způsobena přítomností značného množství kovového hliníku a to i poté co směs prošla ve spalovně komunálního odpadu přes magnetický separátor. Kovový hliník vyvolával ve smíchané směsi geopolymery značný vývin vodíku, který způsoboval expanzi hmoty a pórovitost výsledného

geopolymeru.

Pro zhotovení vzorků třetí série byl použit metakaolín Baucis a smíchané vodní sklo s louhem.

Směs strusky a popílku SPRUK se po jakékoli mnou vyzkoušené úpravě nehodí k výrobě geopolymerů, které by mohly nahradit beton z klasického portlandského cementu. Naměřené pevnosti vzorků třetí série jsou nedostatečné pro použití produktu pro konstrukční účely, lze je však uvažovat jako náhradu pěnobetonu, na jehož pevnost nejsou kladeny tak vysoké nároky.

Na základě zkoušky na expanzi hmoty u vzorku č. 12 třetí série, který zde dosahoval 90 – 100 % z výchozího objemu, byla dále tato vlastnost studována s ohledem k použití geopolymerů jako náhrady trhacích betonů a chemických kotev. K těmto zkouškám byl použit stejný poměr komponent i typ plniva, jako u vzorku č. 12 třetí série. Ke zkoušce trhacích účinků směsi geopolymeru byl použit betonový trámeček. Do trámečku byly navrtány díry, které byly naplněny směsí geopolymeru a zaslepeny dřevěnými kolíčky. První pokus se nevydařil z důvodu značné vyschlosti betonového trámečku, který do sebe nasál aktivátor. Druhý pokus byl proveden na navlhčeném trámečku, který byl 12 dní nechán ve vlhkém prostředí. Ke zhotovení tohoto pokusu byl použit práškový hliník, aby došlo k podpoření výsledné expanze hmoty. Ani při tomto pokusu se nepovedlo roztrhnout betonový trámeček. Příčina je zřejmě v tom, že i přes výrazné pění směsi po přidání hliníku nedošlo k velkému nárůstu hmoty, ale bylo převážně produkováno velké množství vodíku, které nevyvíjí dostatečnou sílu v uzavřeném prostoru, jež je potřebná k roztržení betonového trámečku.

Ke zkoušce chemických kotev byla použita betonová dlaždice, která byla navrtána, naplněna směsí geopolymeru. Do směsi byly zapuštěny vruty. Pevnosti bylo dosaženo po 2 až 3 dnech od zhotovení pokusu. Tento pokus je hodnocen jako úspěšný. Zde se nabízí další možnost zkoumání, a to především otázka snížení doby tvrdnutí po namíchání geopolymeru, aby jej bylo možné využít v technické praxi.

Další oblastí, kde by se dalo vlastnosti expanze hmoty využít je výroba pěnobetonu. Pěnobeton se dnes využívá k vyrovnávání podlah pod finální beton, jako izolace podlah, jako izolace pod chladicí zařízení na zimních stadionech a zároveň snižuje hmotnost konstrukcí. Pevnost pěnobetonu po 28 dnech zrání o objemové hmotnosti $800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ je minimálně 1,2 MPa [10]. U vzorku č. 12 třetí série bylo této pevnosti bezpečně dosaženo, jelikož byla naměřena pevnost v tlaku 3,4 MPa.

11 Závěr

Tato bakalářská práce byla zaměřena na nalezení optimálních hmotnostních poměrů komponent k výrobě geopolymery. V laboratorní části této práce byl zpracováván popílek C a směs strusky a popílku SPRUK, které jsou odpadními produkty ve Spalovně komunálního odpadu v Liberci, jež vlastní společnost Termizo a.s.. Bylo taktéž záměrem společnosti Termizo a.s., aby byly odpadní produkty smysluplně využívány a nebyly pouze deponovány na skládkách komunálního odpadu nebo vyváženy na haldy. Jedním ze způsobů, jak by se dal zrealizovat tento záměr, je navázání odpadního produktu, ať už čistého popílku nebo směsi strusky a popílku, do struktury geopolymery. Kromě pevnostních charakteristik geopolymerních materiálů má velký význam i to, že alkalicky aktivované materiály mají výraznou schopnost snižovat vyluhovatelnost některých toxických prvků, což se uplatňuje zejména u tzv. těžkých kovů (Pb, Zn, Cd) (Sulovský 2010 – ústní sdělení), které jsou v popílku i strusce ze spalování pevného komunálního odpadu přítomny ve výrazně nadlimitních koncentracích.

K výrobě geopolymery jsem používal čistý popílek C, který byl odloučen z technologické linky pomocí elektrostatických odlučovačů (1. a 2. série pokusů), dále jsem používal směs strusky a popílku SPRUK, jež byla odebrána z bunkru strusky a byla tvořena 91 % strusky S a 9 % popílku A + B + C, které se lišily místem odloučení od technologické linky ve spalovně komunálního odpadu (3. série pokusů). Další komponentou, kterou jsem využíval byl metakaolín, který byl vyroben v Českých lupkových závodech a.s. Nové Strašecí. Mnou používaný metakaolín nesl označení Mefisto a Baucis. Třetí potřebnou komponentou byla směs vodního skla s louhem, která sloužila jako aktivátor. Aktivátor byl dodán Výzkumným ústavem stavebních hmot v Brně.

Před započítím míchání vzorků bylo nutno nejdříve popílek i směs strusky a popílku podrobit úpravám. Popílek C a směs strusky a popílku SPRUK byly proprány ve vodě, aby došlo k vyplavení nežádoucích solí a zuhelnatělé organické hmoty, které by mohly negativně ovlivňovat mechanické vlastnosti výsledné směsi. Dále byly oba typy odpadů ze spalovny vysušeny při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin. Část popílku C byla vypálena při teplotě 310 °C a část při teplotě 400 °C za účelem oxidace nespálené organické hmoty v popílku. Část směsi strusky a popílku SPRUK byla vypálena při teplotě 400 °C, aby došlo k oxidaci nespálené organické hmoty, a následně proprána v 30 % vodném roztoku NaOH za účelem odstranění kovového hliníku, který způsobuje expanzi výsledné hmoty, a podpory alkalické aktivace.

Jako nejvhodnější k výrobě geopolymery se jevil čistý popílek C z elektrostatických odlučovačů, který byl upraven propráním ve vodě, vysušením při 105 °C a vypálením při teplotě 400 °C, jež byl namíchan v poměru 2,9 (A) : 3,6 (M) : 3,6 (P), kde A = aktivátor (vodní sklo s louhem), M =

metakaolín Baucis, P = popílek C. Vzorek s tímto poměrem rovněž dosáhl nejvyšší naměřené pevnosti v tlaku, která u tohoto vzorku činila 35,08 MPa. Ze vzorků třetí série byl vybrán jako nejperspektivnější vzorek, který byl namíchán se směsí strusky a popílku SPRUK, jež byla proprána ve vodě a vysušena při 105 °C. Poměry použitých komponent byly 4,4 (A) : 1,9 (M) : 3,8 (P). U tohoto vzorku došlo k expanzi hmoty o 95 %. Naměřená pevnost v tlaku byla 3,4 MPa.

Z důvodu výše zmíněných vlastností u vzorku se směsí strusky a popílku SPRUK jsem hledal a také vyzkoušel možná další použití této směsi. Jednou z možností využití je výroba chemických kotev. Výrobu chemických kotev jsem vyzkoušel na sklovláknobetonové dlaždici, do níž byly po naplnění děr geopolymerym zapuštěny vruty. U tohoto vzorku došlo k pevnému spojení vrutů a dlaždice v rozmezí dvou až tří dnů.

Druhý pokus, kterým jsem ověřoval nové využití geopolymerní směsi s expanzními účinky, byl pokus na trhání betonu. K tomuto pokusu jsem měl k dispozici betonový trámeček, jenž byl navrtán, naplněn směsí geopolymery a uzavřen dřevěnými kolíčky. U tohoto pokusu se nedostavily očekávané výsledky. Zřejmě nedošlo k výrazné expanzi směsi, ale pouze k vývinu plynu, jehož tlak nestačil na roztrhnutí betonového trámečku.

Dalším možným využitím je výroba pěnobetonu. Pěnobeton, který má objemovou hmotnost 800 kg . m⁻³ vykazuje pevnost v tlaku 1,22 MPa [10]. Vzorek namíchaný se směsí strusky a popílku SPRUK vykazoval pevnost v tlaku 3,4 MPa, což je naprosto dostačující. Pěnobetony se v dnešní době používají jako izolace podlah a jako podklad pod finální beton.

12 Použitá literatura:

- [1] Škvára F. (2007): Alkalicky aktivované materiály – geopolymery. Informátor České společnosti pro výzkum a využití jílu, číslo 37, 1-4
- [2] Škvára F. (2007): Alkalicky aktivované materiály – geopolymery
URL:<http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf> [cit. 2011-04-08]
- [3] 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. 2011-04-08]
- [4] URL:<http://www.archeologie.webzdarma.cz/Lokality_sveta.htm> [cit. 2011-04-08]
- [5] Kotlík P. (2010): Umělý kámen – užití a vlastnosti.
URL:<<http://www.imaterialy.cz/Materialy/Umely-kamen-uziti-anbspvlastnosti.html>> [cit. 2011-04-08]
- [6] Slavík R., Bednařík V., Vondruška M. (2006): Geopolymery a jejich použití pro nakládání s odpady. ODPADY.IHNED.CZ 18. 4. 2006 Dostupné z WWW:<<http://odpady.ihned.cz/c1-18251200>> [cit. 2011-04-08]
- [7] URL:<<http://www.termizo.cz/php/index.php?p=21>> [cit. 2011-04-08]
- [8] URL:<<http://www.cluz.cz/?page=cz,metakaolin>> [cit. 2011-04-08]
- [9] URL:<<http://www.cluz.cz/?page=cz,geopolymery>> [cit. 2011-04-08]
- [10] URL:<<http://www.betony.cz/penobeton-coje.htm>> [cit. 2011-04-08]
- [11] Davidovits Joseph. *Geopolymer chemistry and Applications*. St. Quentin : Geopolymer Institute, 2008. 540 s.

- [12] Davidovits Joseph. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Application. Market Trends and Potencial Breakthroughs, In *30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Application. Market Trends and Potencial Breakthroughs* [online]. Melbourne, Australia : [s.n.], 2002 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW:<www.geopolymer.org/fichiers_pdf/30YearsGEOP.pdf>
- [13] Fernández – Jiménez A., Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 82 (18), 2259-2265.
- [14] Keppert M., Tydlitát V., Volfová P., Šyc M., Černý R. Characterization of Solide Waste Materials from Municipal Solid Waste Incineration Facility. In *Charakterization of Solid Waste Materials from Municipal Solid Waste Incineration Facility* [online]. Coventry University and The University of Wisconsin Milwaukee Centre for By-products Utilization : J Zachar, 2010 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW:<www.claisse.info/2010%20papers/m9.pdf>. ISBN 978-1-4507-1490-7
- [15] Pavlík Z., Jerman M., Keppert M., Pavlíková M., Reiterman P., Černý R. Use of Municipal Solid Waste Incineration Waste Materials as Admixtures in Concrete. In *Use of Municipal Solid Waste Incineration Waste Materials as Admixtures in Concrete* [online]. Coventry University and The University of Wisconsin Milwaukee Centre for By-products Utilization : J Zachar, 2010 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW:<www.claisse.info/2010%20papers/m10.pdf>. ISBN 978-1-4507-1490-7
- [16] Suchá V. (2009): *Možnosti stabilizace potencionálně nebezpečných prvků v produktech spalování komunálního odpadu*. Bakalářská práce, MS, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra Geologie, 44 s.
- [17] Škvára F. (2010): Aluminosilikátové polymery (geopolymery). *Sklář a keramik* 60, 61-63
- [18] Šulc R., Svoboda S. Bezcementový beton s pojivem z úletového popílku. In *15. betonářské dny 2008 – sborník příspěvků konference* [online]. Praha : ČBS Servis, s.r.o., 2008 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW:<www.geopolymery.eu/aitom/upload/documents/publikace/2008/15_bd_sulc_svoboda.pdf>

- [19] Šyc M., Keppert M., Pohořelý M., Novák P., Punčochář M., Fišerová E., Pekárek V. Fly Ash Treatment Technology in Modern Waste Incineration Plant. In *Fly Ash Treatment Technology in Modern Waste Incineration Plant* [online]. Coventry University and The University of Wisconsin Milwaukee Centre for By-products Utilization : J Zachar, 2010 [cit. 2011-04-08]. Dostupné z WWW:<www.claisse.info/2010%20papers/141.pdf>. ISBN 978-1-4507-1490-7
- [20] 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. Sbírka zákonů 2005, částka 105 (2005).
- [21] Freestone I.C., Middleton A.P.(2007): „Natural origin of casing stone from the pyramid of Cheops“, Proc. 29th Intern. Conf. Cement Microsc., 289-292
- [22] Campbell D.H. (2007): „Geologic origin of Egyptian pyramid blocks and associated structures“, Proc. 29th Intern. Conf. Cement Microsc., 268-288
- [23] Jana D. (2007): „Evidence from detailed petrographic examination of casing stones from the great Pyramid of Khufu, a natural limestone from Tura, and man-made (geopolymeric) limestone“, Proc. 29th Intern. Conf. Cement Microsc. 207-266