

# **Studium polykondenzace křemičitanu s hydroxohlinitanem ve vodném roztoku**

Bc. Jaroslav Melar

---

Diplomová práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2007/2008

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Jaroslav MELAR

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Téma práce: Studium polykondenzace křemičitanu  
s hydroxohlinitanem ve vodném roztoku

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii o polykondenzačních reakcích.
2. Popište chemické chování křemičitanového aniontu ve vodném roztoku a chemické chování hydroxohlinitanového aniontu ve vodném roztoku.
3. Provedte experimentální studii polykondenzační reakce mezi křemičitanovými a hydroxyhlinitanovými anionty ve vodném roztoku. Zjistěte vliv teploty, hodnoty pH a reakčních poměrů Si/Al na průběh polykondenzace. Porovnejte průběh v roztocích KOH a NaOH.
4. Provedte zpracování a objektivní vyhodnocení získaných výsledků, doplňte jej vašimi empirickými poznatky a formulujte závěry.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**prof. Ing. Milan Vondruška, CSc.**

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**19. února 2008**

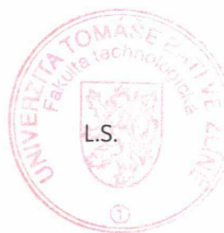
Termín odevzdání diplomové práce:

**16. května 2008**

Ve Zlíně dne 19. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.  
*pověřený ředitel ústavu*

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá studiem reakce křemičitanu s hydroxohlinitanem ve vodném roztoku. Byly změřeny závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al, na koncentraci hydroxidu, na teplotě a na koncentraci hliníku při konstantním reakčním poměru Si/Al. Většina závislostí je měřena pro draselné i sodné suroviny. Rovněž zde jsou uveřejněny výsledky analýzy vzniklých produktů pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF).

Klíčová slova: doba zgelovatění, poměr Si/Al, křemičitan, hydroxohlinitan, vodní sklo, geopolymerace

## **ABSTRACT**

In this thesis, the reaction of silicate and hydroxoaluminate in water solution is examined. Dependences of gel point on reaction Si/Al ratio, on hydroxide concentration, on temperature and on aluminium concentration with constant reaction Si/Al ratio are presented. The most of dependencies are presented both for potassium and sodium raw materials. There are also presented results of analyse of the reaction products by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

Keywords: gel point, Si/Al ratio, silicate, hydroxoaluminate, water glass, geopolymerisation

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Milanu Vondruškovi CSc. za odborné vedení a cenné rady při realizaci této práce. Rovněž děkuji svému konzultantovi Ing. Vratislavu Bednaříkovi PhD. za ochotu a pomoc. Také děkuji všem zaměstnancům Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí, kteří mi byli při přípravě této diplomové práce jakkoliv nápomocní, především pak laborantkám paní Jaroslavě Neprašové a paní Věře Zbrankové za pomoc při řešení experimentálních problémů a vytvoření dobrého pracovního prostředí a v neposlední řadě děkuji všem, kteří mne v průběhu mého studia jakkoliv podporovali.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 14. května 2008

.....

Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 GEOPOLYMERY</b> .....	<b>10</b>
1.1 STRUKTURA GEOPOLYMERŮ .....	10
1.2 VLASTNOSTI .....	11
1.3 PŘÍPRAVA .....	12
1.3.1 Suroviny .....	12
1.3.2 Průběh geopolymerace .....	14
1.4 APLIKACE GEOPOLYMERŮ .....	14
<b>2 POLYKONDENZAČNÍ REAKCE</b> .....	<b>17</b>
2.1 FUNKČNÍ SKUPINY SCHOPNÉ POLYKONDENZACE .....	17
2.2 POLYKONDENZAČNÍ ROVNOVÁHY .....	17
2.3 MECHANISMUS POLYKONDENZACE .....	18
2.4 KINETIKA POLYKONDENZACE .....	19
2.5 TYPY POLYKONDENZAČNÍCH REAKCÍ .....	20
2.5.1 Polykondenzace v roztoku .....	20
<b>3 DOBA ZGELOVATĚNÍ</b> .....	<b>21</b>
<b>4 CHOVÁNÍ KŘEMIČITANOVÉHO A HYDROXOHLINITANOVÉHO IONTU V ROZTOKU</b> .....	<b>22</b>
4.1 CHOVÁNÍ KŘEMIČITANOVÉHO IONTU VE VODNÉM ROZTOKU .....	22
4.2 CHOVÁNÍ HYDROXOHLINITANOVÉHO IONTU VE VODNÉM ROZTOKU .....	22
4.3 ROZPOUŠTĚNÍ VÝCHOZÍCH HLINITOKŘEMIČITANOVÝCH SUROVIN .....	23
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>25</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>26</b>
<b>6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE</b> .....	<b>27</b>
<b>7 MĚŘENÍ DOBY ZGELOVATĚNÍ</b> .....	<b>28</b>
<b>8 MĚŘENÍ JEDNOTLIVÝCH ZÁVISLOSTÍ</b> .....	<b>29</b>
8.1 MĚŘENÍ ZÁVISLOSTI DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍM POMĚRU Si/Al .....	29
8.1.1 Určování poměru Si/Al v produktech reakce pomocí XRF analýzy .....	32
8.2 MĚŘENÍ ZÁVISLOSTI DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HYDROXIDU .....	32
8.3 MĚŘENÍ ZÁVISLOSTI DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍ TEPLOTĚ .....	33
8.4 MĚŘENÍ ZÁVISLOSTI DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HLINÍKU PŘI KONSTANTNÍM REAKČNÍM POMĚRU Si/Al .....	34
<b>III VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>37</b>

<b>9</b>	<b>ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍM POMĚRU Si/Al .....</b>	<b>38</b>
9.1	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍM POMĚRU Si/Al PRO HYDROXID DRASELNÝ A DRASELNÉ VODNÍ SKLO .....	38
9.1.1	Charakteristika vzniklých produktů .....	40
9.1.2	Ověření přesnosti dávkování vodního skla dávkovačem Biohit Proline s rozsahem 1-5 ml .....	40
9.1.3	XRF analýza vzniklých produktů .....	41
9.2	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍM POMĚRU Si/Al PRO HYDROXID SODNÝ A SODNÉ VODNÍ SKLO .....	43
9.2.1	Charakteristika vzniklých produktů .....	44
9.2.2	XRF analýza vzniklých produktů .....	44
<b>10</b>	<b>ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HYDROXIDU .....</b>	<b>46</b>
10.1	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HYDROXIDU DRASELNÉHO .....	46
10.2	ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HYDROXIDU SODNÉHO .....	48
<b>11</b>	<b>ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍ TEPLOTĚ PRO KOH I NaOH .....</b>	<b>50</b>
<b>12</b>	<b>ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HLINÍKU PŘI KONSTANTNÍM REAKČNÍM POMĚRU Si/Al.....</b>	<b>53</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>55</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>56</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>61</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>62</b>

## ÚVOD

V současné době se lidstvo snaží najít vhodné východisko ze situace, do které ho dostává jeho vlastní činnost, která stále více ovlivňuje stav životního prostředí, ve kterém všichni žijeme. Jednou z mnoha možností jak současnou situaci alespoň částečně zlepšit, je vývoj nových materiálů, jejichž výroba nemá tak velký negativní dopad na životní prostředí jako příprava v současnosti nejvíce používaných materiálů.

Mezi tyto enviromentálně problematické výroby patří rovněž výroba cementu, při které se do ovzduší uvolňuje velké množství oxidu uhličitého, jednoho z nejvýznamnějších skleníkových plynů. Tento zdroj se na celkovém objemu emisí CO<sub>2</sub> podílí až 7 % [1]. Jedná se tedy o množství, jehož redukce by určitě byla přínosem pro naši planetu.

Jako možná náhrada cementu se v současné době jeví použití geopolymérů, jež vykazují v závislosti na složení často i lepší pevnostní vlastnosti než klasický beton. Další nespornou výhodou je rovněž možnost přimíchávat do geopolyméru některé jinak těžko využitelné odpadní produkty, jako například popel vznikající spalováním pevných paliv v elektrárnách nebo teplárnách.

Ačkoliv se geopolymerní materiály zřejmě používaly při stavbách už ve starém Egyptě a starém Římě, tak skutečný objev geopolymérů jak jsou známy dnes, byl učiněn až v druhé polovině 70. let 20. století francouzským profesorem Josephem Davidovitsem.

Tato práce má za úkol především prozkoumat vliv podmínek, hlavně teploty, pH a poměru Si/Al na průběh polykondenzační reakce, jíž geopolymery vznikají (geopolymerace).



## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

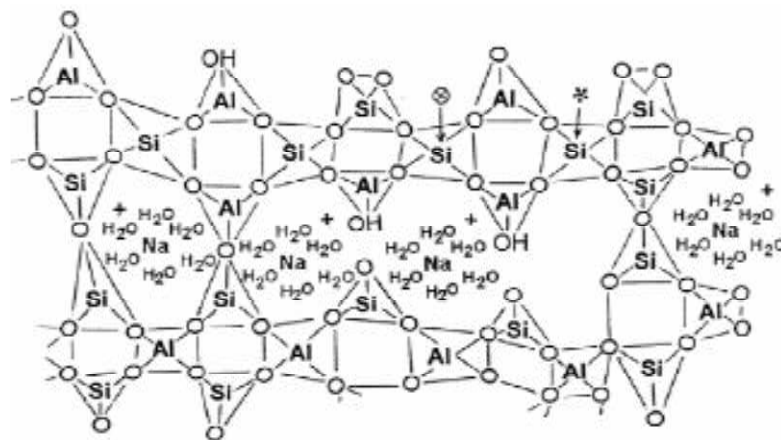
## 1 GEOPOLYMERY

Geopolymery jsou anorganické polymerní amorfni až semikrystalické sloučeniny tvořené atomy křemíku, hliníku, kyslíku a ionty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, o jejichž největší popularizaci se zasloužil profesor Joseph Davidovits z francouzského Saint-Quentin, jenž je také autorem jejich pojmenování. Ještě před ním se však výzkumem polymerních materiálů na bázi hlinitokřemičitanů zabýval již v 50. letech 20. století v tehdejší Sovětském svazu V. D. Gluchovskij (pojem gruntosilikáty)[2, 5, 6].

Přestože zmiňované objevy byly učiněny až v minulém století, tak podle výzkumů profesora Davidovitse tyto materiály používali již staří Egypťané ke stavbě pyramid [3]. Je rovněž známo, že také staří Římané využívali specifický druh sopečného prachu – pucolán - k přípravě stavebních materiálů. Toto již mělo blízko k tzv. alkalicky aktivovaným cementům, jež se začaly používat na začátku 20. století [4].

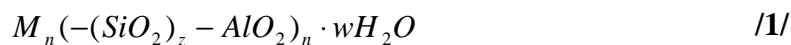
### 1.1 Struktura geopolimerů

Základními stavebními jednotkami geopolimerů jsou tetraedrické útvary  $AlO_4$  a  $SiO_4$ , jež jsou na sebe vzájemně navázány přes kyslík a tvoří prostorovou polymerní síť. Záporný náboj na hliníku je pak kompenzován ionty  $K^+$ ,  $Na^+$  nebo  $Ca^{2+}$ , vyplňujících prostory mezi jednotlivými tetraedry [7]. V těchto prostorech se rovněž nacházejí molekuly vody, které vyplňují póry, jejichž většina se v průběhu procesu tvrdnutí geopolimeru odstraní. Tyto molekuly částečně pochází z původního rozpouštědla výchozích surovin a částečně vznikají jako vedlejší produkt při geopolymerační reakci.



Obr. 1 Znárodnění struktury geopolymerní sítě [5]

Sumárně lze vzorec geopolymerní sloučeniny vyjádřit podle vzorce [8]:



kde: M – jednovalentní kation kovu ( $Na^+$  nebo  $K^+$ )

n – stupeň polymerace

z – číslo 1 do 32 (v závislosti na poměru jednotek  $SiO_2$  a  $AlO_2$ )

w – počet molekul vody vázaných v polymerním řetězci

Davidovits sloučeniny s takovou strukturou pojmenoval jako polysialáty a rozdělil je do tří skupin [9, 11]: polysialáty (-Si-O-Al-O-)

polysiloxosialáty (-Si-O-Al-O-Si-O-)

polydisiloxosialáty (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)

Celková geopolymerní struktura je vysoce tepelně stabilní, může bez známek deformace, v závislosti na typu geopolymery, odolat teplotám až 1400 °C [10].

## 1.2 Vlastnosti

Co se týče fyzikálních vlastností, tak geopolymery jsou pevné, ve vodě nerozpustné polymerní sloučeniny vysoce odolné vůči teplotě, zředěným kyselinám a zásadám a s dobrými mechanickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti však rovněž velmi závisí na surovinách, jaké při syntéze použijeme, a také na podmínkách geopolymery.

V zásadě však lze říci, že v porovnání s betonem vykazují geopolymery především značně větší teplotní stálost. Zatímco některé typy geopolymery vydrží teploty výrazně nad 1000 °C (viz kapitola 1.1), tak beton se začíná rozpadat již při 300 °C [12]. Pevnost v tlaku se u geopolymery v závislosti na použitém plnivu a způsobu přípravy pohybuje mezi 10 a 60 MPa [12], u lehkých betonů to pak je v závislosti na druhu a třídě pevnosti od 0,15 do 40 MPa [13]. Samotný geopolymery má rovněž velmi nízkou tepelnou vodivost (tu však ovlivňuje druh plniva) [12], takže se dá použít jako materiál pro konstrukce u nichž vyžadujeme dobré tepelně-izolační vlastnosti (například stěny budov apod.).

### 1.3 Příprava

Příprava geopolymérů není v zásadě nijak těžký proces. Pro jejich přípravu ve velkém stačí stejná zařízení jako pro přípravu betonu. Jak bylo napsáno viz výše, můžeme při přípravě vlastnosti výsledného produktu ovlivnit zejména druhem a poměrem surovin a také reakčními podmínkami, v praxi však pro běžná použití plně postačují podmínky atmosférické.

#### 1.3.1 Suroviny

Pro přípravu geopolymérů lze využít několik různých surovin. Základní surovinou jsou přírodní hlinitokřemičité materiály (především kaolin), lze však použít i některé druhy popílků, strusky apod.

##### *Jílovité materiály*

Z jílovitých materiálů se k přípravě geopolymérů využívá především metakaolin, což je mletý, tepelně upravený plavený kaolin, který se kromě jiného používá také jako přísada do žáruvzdorných materiálů, betonů, malt atd. [14], a jehož základní složkou je minerál kaolinit (sumárně  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Podstatou přípravy metakaolinu je to, že při zahřátí na teplotu kolem 550 – 600 °C dojde ke ztrátě strukturní vody z kaolinu, jenž je většinou složkou kaolinitu, a ten se tak přemění na metakaolinit [15]. Tento proces tzv. dehydroxylace je velmi důležitý pro dosažení požadované rozpustnosti materiálu a rovněž a tím zvyšuje jeho reaktivitu oproti surovému kaolinu v alkalickém vodném roztoku [16].

Přesné chemické složení metakaolinu se různí v závislosti na tom, kde byl výchozí kaolin vytěžen. Většinou obsahuje cca 50 - 60 %  $\text{SiO}_2$ , 37 – 42 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , víc než 1%  $\text{K}_2\text{O}$  +  $\text{Na}_2\text{O}$ , kolem 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a menší množství některých dalších sloučenin ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  atd.) [17, 18]. Kromě metakaolinu lze však použít i jiné podobné tepelně aktivované materiály.

##### *Materiály vulkanického původu*

Druhou skupinu přírodních materiálů vhodných pro přípravu geopolymérů jsou materiály pocházející ze sopečné činnosti. Jedná se o tzv. pyroklastika, vyvržená z aktivních sopek při sopečné činnosti. Souhrnně se takovéto materiály označují jako tufy nebo tefra (jedná se

o zpevněné tufy) [19, 20]. Mezi nejznámější z nich patří pucolán, jenž byl využíván již ve starém Římě (viz kapitola 1).

### ***Popely, popílky a škvára***

Jsou to odpady vzniklé spalováním, většinou pro energetické účely. Pro použití jako geopolymerní suroviny však musí splňovat určité požadavky. Jedná se především o obsah křemíku a hliníku. Důležité je také, aby při jejich použití např. ve stavebnictví nedošlo ke kontaminaci životního prostředí, tzn. nesmí obsahovat velké množství těžkých kovů nebo jiných zdraví škodlivých látek.

### ***Strusky***

Jsou to pevné odpadní produkty metalurgického průmyslu, vznikající při přípravě a zpracování kovů. Jedná se vlastně o vrstvu oxidů kovů, vznikajících na povrchu taveniny při styku se vzdušným kyslíkem. Je to jakási ochranná vrstva, která chrání kov pod ní od vlivů prostředí. Obsahuje především oxidy křemíku, hliníku a hořčíku, dále pak také sloučeniny síry, fosforu, vápníku [21] apod.

### ***Odpady z výroby keramiky, porcelánu, apod.***

Jedná se vlastně o jakékoliv materiály, k jejichž výrobě se používá hlinitokřemičitých materiálů. Keramiku, porcelán a různé žáruvzdorné materiály (šamot) je možno takto i recyklovat.

### ***Vodní sklo***

Alkalický roztok vodního skla má význam především jako přídavek křemíku a sodných či draselných iontů do systému. Jedná se o vlastně o roztok křemičitanu sodného, draselného, případně lithného. Připravuje se buď rozpouštěním taveniny tzv. sodnokřemičité nebo draselnokřemičité frity (jde vlastně o taveninu příslušného křemičitanu připravenou tavením křemičitého písku s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nebo  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ve vodní páře za zvýšeného tlaku a teploty, nebo rozpouštěním oxidu křemičitého ve vodném roztoku hydroxidu alkalického kovu (Na, K nebo Li) [22]. Rozlišujeme tedy vodní skla sodná, draselná nebo lithná nebo jejich směsi, přičemž vodní sklo lithné se používá jen výjimečně. Zajímavostí je také to, že ve formě roztoku je vodní sklo dobře rozpustné, zatímco v pevné formě se rozpouští velmi pomalu. Proto se dá použít jako nátěr zabraňující pronikání vody například do betonu, a zvyšující tak jeho odolnost proti korozi.

Pro přípravu geopolymérů se používá jak sodného, tak draselného vodního skla. Z nich připravené geopolymery se pak liší v některých vlastnostech, například geopolymery připravené s použitím draselného vodního skla mají vyšší pevnost v tlaku než ty, připravené ze sodného vodního skla [23]. Pro dosažení optimálních vlastností je také možno oba druhy kombinovat.

Při praktickém provádění geopolymera se vodní sklo nejprve míchá s vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu. Ten slouží především jako prostředek k zajištění dostatečně vysokých hodnot pH pro rozpuštění výchozích surovin, nikoliv jako katalyzátor reakce, jak bývá v některých pracích prezentováno [24].

### 1.3.2 Průběh geopolymera

Po přidání alkalického roztoku k ostatním reaktantům, dochází nejprve k rozpuštění iontů obsahujících křemík a hliník. Vznikne tak sol, ve kterém na místech, kde se vedle sebe nacházejí ionty obsahující křemík a hliník společně s hydroxylovými ionty  $\text{OH}^-$ , začne docházet ke vzniku gelu a ke kondenzaci jednotlivých molekul. Vznikají tak postupně dimery, trimery, oligomery a vyšší. V této fázi začíná docházet k tuhnutí reakční směsi, při kterém se z geopolymerní matrice postupně uvolňuje voda a vznikají tak pro geopolymery charakteristické póry. Zároveň při tuhnutí dochází k dalšímu růstu polymerního řetězce a k síťování [25, 26].

Všechny tři části geopolymera, tj. rozpouštění, tvorba gelu a samotná polykondenzace, probíhají vždy současně a nelze je tak zkoumat odděleně [23].

## 1.4 Aplikace geopolymérů

Možnosti pro aplikace geopolymérů jsou velmi široké, avšak zatím málo využívané. Mezi jejich v současné době nejrozšířenější použití patří oblast stabilizace/solidifikace tuhých odpadů. Tato metoda se používá například ke stabilizaci různých druhů popílků. Tyto často obsahují toxické složky (především těžké kovy). Tyto složky se při tuhnutí geopolyméru pevně zabudují do vznikající trojdimenzionální sítě a umožňují tak bezpečné uložení odpadu. Kromě popílků se dá tato metoda použít také třeba pro stabilizaci různých chemických odpadů, nebo i pro jaderný odpad.

Další možnou velkou oblastí použití geopolymérů je stavebnictví, kde mohou nahradit klasický beton, přičemž hlavní výhodou oproti němu je to, že se do geopolymérů nepřidává cement, při jehož výrobě se do ovzduší emituje velké množství CO<sub>2</sub>. Oproti betonu mají geopolymery rovněž o něco lepší mechanické vlastnosti, jsou tepelně odolnější a mají vyšší odolnost vůči kyselinám. V současné době u nás například probíhají pokusy o výrobu protihlukových stěn z geopolymerních materiálů [27].



**Obr. 2** Vzorek zámkové dlažby vyrobené z geopolymery [28]

Díky tomu, že geopolymery mohou být k nerozeznání od přírodního kamene, mohou rovněž najít své uplatnění při rekonstrukcích památek, poškozených uměleckých děl nebo při pořizování jejich kopií. Takto je pak možné opravit i jinými metodami těžko odstranitelné závady.



**Obr. 3** Detailní pohled na práci restaurátora při restauraci sochy za pomoci geopolymerní směsi [29]

Dalšími možnými oblastmi aplikací může být například automobilový průmysl nebo také kosmické lety (tepelně odolné pláště raketoplánů) [30]. Geopolymery je rovněž možné použít i k přípravě kompozitů například se skleněnými vlákny.



## 2 POLYKONDENZAČNÍ REAKCE

Podle mnoha studií je předpokládaným mechanismem vzniku geopolymerů polykondenzace. Jedná se o stupňovitou reakci, při níž reagují jeden nebo dva monomery, které obsahují dvě nebo více funkčních skupin schopných polykondenzace [31]. Kromě výsledného polymeru vzniká při polykondenzaci rovněž nízkomolekulární produkt (voda, alkohol, HCl apod.), čímž se tato reakce odlišuje od polyadice. Výhodou polykondenzačních reakcí je to, že je lze v kterékoliv fázi zastavit, a tak získat polymer s požadovaným polymeračním stupněm. Po zastavení reakce je v ní rovněž možné znovu pokračovat, čehož se při některých výrobních postupech využívá [32].

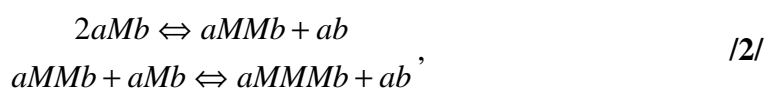
### 2.1 Funkční skupiny schopné polykondenzace

Ne všechny funkční skupiny jsou schopny polykondenzace. Těch, které to dokáží, je však velké množství, a také proto patří polykondenzace mezi průmyslově nejpoužívanější polymerační reakce. Mezi nejdůležitější polykondenzovatelné skupiny se řadí například hydroxylová skupina, dále karboxylová skupina, estery a soli karboxylových kyselin, aldehydy, alkoholáty atd. Polykondenzace jsou schopny také sloučeniny obsahující aminoskupinu, nebo obsahující ionty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  či  $\text{Br}^-$  [32, 33].

### 2.2 Polykondenzační rovnováhy

Vzhledem k tomu, že většina polykondenzačních reakcí je vratná, je studium reakčních rovnováh velmi důležité, hlavně z důvodu pozdějšího štěpení již vzniklých polymerních řetězců či sítí. Pokud před započítáním samotné reakce správně vypočítáme potřebné parametry, můžeme z nich pak odvodit podmínky vzniku produktu žádaných vlastností [33].

Zjednodušeně lze průběh polykondenzace jednoho monomeru s dvěma různými funkčními skupinami zapsat následovně:



kde malá písmena značí kondenzace schopné funkční skupiny a M příslušný monomer. Pak tedy pro rovnovážnou konstantu  $K$  platí [33]:

$$K = \frac{[aMMb] \cdot [ab]}{[aMb]^2} = \frac{[aMMMb] \cdot [ab]}{[aMb] \cdot [aMMb]} \quad /3/$$

Obecně pak můžeme zapsat [33]:

$$K = \frac{[aM_x b] \cdot [ab]}{[aM_{x-1} b] \cdot [aMb]} \quad /4/$$

Pokud použijeme vzorec pro konverzi  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} \quad /5/$$

kde  $N_0$  – celkový počet funkčních skupin

$N$  – počet nezreagovaných funkčních skupin,

pak bude platit, že:

$$N_0 - N = \text{koncentrace zreagovaných funkčních skupin} \quad /6/$$

a

$$N = N_0 \cdot (1 - \kappa) \quad /7/$$

Po dosazení do rovnice /4/ pak dostaneme [33]:

$$K = \frac{(N_0 \cdot \kappa)^2}{(1 - \kappa)^2 N_0^2} = \frac{\kappa^2}{(1 - \kappa)^2}, \quad /8/$$

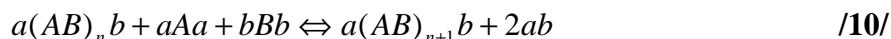
Pro stupeň polymerace  $\bar{P}_n$  platí [33]:

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - \kappa} = \sqrt{K} \cdot \kappa^{-1} \quad /9/$$

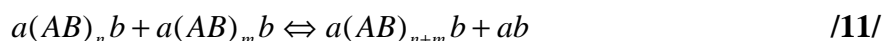
Díky tomu pak můžeme z hodnoty rovnovážné konstanty  $K$  odvodit konverzi nutnou pro dosažení žádaného polymeračního stupně.

### 2.3 Mechanismus polykondenzace

V první etapě polykondenzace dochází k reakci dvou různých funkčních skupin molekul monomeru(ů), čímž vznikne dimer (viz rovnice /2/). Vzhledem k tomu, že tato reakce je stejně jako všechny polykondenzační reakce vratná, nevznikají dimery okamžitě ze všech přítomných molekul monomeru(ů), ale zbylé molekuly se pak zúčastňují dalších stupňů reakce. V případě dvou různých monomerů lze tyto jejich postupné reakce zapsat takto [32]:



Se zmenšujícím se počtem molekul monomerů v reakční směsi, dochází stále častěji ke vzájemným reakcím mezi vzniklými dimery, trimery a vyššími oligomery. Tyto reakce se postupně stávají hlavním způsobem růstu makromolekul [32].



Během polykondenzace dochází samozřejmě také k mnoha destrukčním reakcím. Tyto probíhají především za zvýšené teploty a většina z nich je zapříčiněna vznikajícím nízko-molekulárním produktem nebo výchozími monomery. Mezi nejvýznamnější z nich patří hydrolyza, alkoholýza, acidolýza, aminolýza či esterolýza [32].

Při polykondenzaci většinou není možno připravit polymery s relativní molární hmotností větší než 100000. Hlavními důvody tohoto jevu je snižující se koncentrace reagujících funkčních a skupin a zvětšení viskozity taveniny, znesnadňující odstraňování nízko-molekulárních produktů reakce, či v případě katalyzovaných reakcí může také dojít ke spotřebování katalyzátoru. [32].

## 2.4 Kinetika polykondenzace

Vzhledem k velké variabilitě polykondenzačních reakcí a mnoha vedlejších reakcí, které při ní probíhají, nebylo dosud nalezeno obecné řešení, jenž by popsalo kinetiku těchto systémů. Jednotlivé případy polykondenzací však lze kineticky dobře popsat. Sumárně lze polykondenzaci jako reakci druhého řádu kineticky popsat následujícími vztahy [32, 33]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B], \quad /12/$$

kde: [A] a [B] jsou molární koncentrace dvou monomerů

$t$  – čas

$k$  – rychlostní konstanta reakce druhého řádu

Pro případ, kdy jsou koncentrace obou monomerů stejné, pak platí:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \quad /13/$$

Pomocí těchto obecných vztahů pak lze popsat kinetiku reakcí v jednotlivých případech.

## 2.5 Typy polykondenzačních reakcí

Podle prostředí, v němž polykondenzace probíhá, se tyto reakce rozdělují na několik základních typů. Patří mezi ně polykondenzace v tavenině, polykondenzace v roztoku, mezifázová polykondenzace, či případně některé jiné, řídce používané postupy (např. polykondenzace v suspenzi).

### 2.5.1 Polykondenzace v roztoku

V případě geopolymerace probíhá samotná polykondenzace ve fázi roztoku, což je velmi rozšířený způsob pro přípravu polymerů obecně. Při tomto typu polykondenzace má velký vliv na rychlost reakce a dosažitelnou molární hmotnost koncentrace rozpouštědla a jeho povaha. Existuje několik variant rozpouštění monomerů. Buď jsou oba monomery rozpuštěny ve stejném rozpouštědle nebo každý v jiném a pak smíchány, nebo se do roztoku jednoho z monomerů přidává druhý nerozpuštěný monomer. Rovněž je také možné přidávat rozpouštědlo do taveniny obou monomerů [32]. V případě geopolymerace vlastně probíhá rozpouštění směsi obou monomerů, obsažených ve výchozí hlinitokřemičité surovině, v alkalickém vodném roztoku.

### 3 DOBA ZGELOVATĚNÍ

Pro sledování průběhu námi zkoumané reakce byla použita doba zgelovatění. Ta je definována jako bod, v němž dojde k vytvoření první makromolekuly nekonečných rozměrů a dojde tak k přechodu z kapalného do pevného stavu. Rovněž ji lze definovat také jako bod, v němž je hodnota viskozity rovna nekonečnu [34, 35]. Podle [36] je možno poznat dobu zgelovatění v případě pozorování pouhým okem, když se obsah nádoby při jejím nahnutí odlepuje od jejích stěn. Co se týče instrumentálního měření doby zgelovatění, používají se především metody založené na měření reologických vlastností, viskozity, modulu pružnosti apod. Nejpoužívanější metodou založenou na měření reologických vlastností je metoda, při níž se využívá tzv. Chambon-Winterova kritéria, podle něhož je doba zgelovatění definována jako čas, kdy se tzv. ztrátový faktor  $\tan \delta$ , definovaný jako poměr modulu viskozity  $G''$  a modulu pružnosti  $G'$ , stane nezávislým na frekvenci. Tato metoda však není univerzální a platí pouze pro určité typy polymeračních reakcí [34, 35].

## 4 CHOVÁNÍ KŘEMIČITANOVÉHO A HYDROXOHLINITANOVÉHO IONTU V ROZTOKU

### 4.1 Chování křemičitanového iontu ve vodném roztoku

Křemičitany jsou soli kyseliny křemičité, která se může vyskytovat ve více formách. Mezi její základní a nejlépe prostudované formy patří kyselina dihydrogenkřemičitá (meta-křemičitá)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  a kyselina tetrahydrogenkřemičitá (orthokřemičitá)  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Z nich druhá jmenovaná je dobře rozpustná ve vodě, ale je nestálá a obvykle velmi rychle kondenzuje na vysokopolymerní tuhé formy, ve vodě prakticky nerozpustné [37]. Tento jev dokazuje jak moc jsou sloučeniny obsahující funkční skupinu  $\equiv\text{Si-OH}$  schopny polykondenzovat.

Ze solí této kyseliny jsou ve vodě rozpustné prakticky jen křemičitany alkalických kovů. Této vlastnosti se využívá při výrobě vodních skel (viz kapitola 1.3.1), toto rozpouštění se však odehrává za vysokých teplot a tlaků.

Z roztoků křemičitanů můžeme kyselinu křemičitou izolovat jejich okyselením, což má za následek vysrážení vloček kyseliny křemičité. Toto se ovšem neděje okamžitě po okyselení, protože chvíli trvá než jednotlivé molekuly zkondenzují na vyšší nerozpustné polymerní stupně. Někdy k vyloučení z roztoku nemusí ani dojít, jelikož polymerní formy kyseliny křemičité jsou rovněž schopny tvořit koloidní roztoky, které v případě málo zředěných roztoků postupně gelovatí. Po vysušení pak z těchto gelů dostaneme sochou pevnou látku (tzv. xerogel), která pak má vynikající schopnost vlhkost opět adsorbovat a je možno ji pak regenerovat opětným vysušením. Tato látka je v laboratorní praxi, a nejen tam, dobře známa pod označením silikagel [37].

### 4.2 Chování hydroxohlinitanového iontu ve vodném roztoku

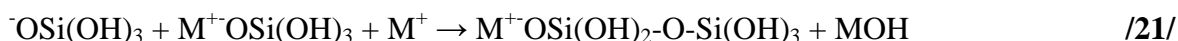
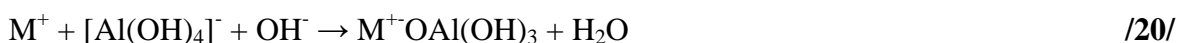
Hydroxohlinitanový ion  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  vzniká rozpouštěním hlinitých solí nebo práškového hliníku v alkalických roztocích. Příkladem je třeba rozpouštění  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Tento hydroxid má amfoterní charakter, tzn., že se v závislosti na hodnotě pH prostředí chová buď jako kyselina nebo jako zásada. Při neutrální hodnotě pH je  $\text{Al}(\text{OH})_3$  prakticky nerozpustný, v kyselém prostředí se vyskytuje ve formě různých hlinitých kationtů [38–40].

Podle [38], se od pH 6 s jeho vzrůstající hodnotou zvyšuje obsah iontů  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  v roztoku až do pH 10, kdy se hydroxohlinitanový anion stane jedinou formou přítomnosti hliníku v roztoku. Podle [39] se pak při zahřívání začíná tento ion chovat opět podobně jako hydroxid hlinitý a začínají se vytvářet hlinitany  $\text{AlO}_2^-$ .

Z výše uvedeného textu je tedy patrné, že pro dokonalé rozpuštění surovin geopolymerace, a tedy i pro správný chod reakce, potřebujeme dostatečně alkalické prostředí.

### 4.3 Rozpuštění výchozích hlinitokřemičitanových surovin

Podle [16] při rozpouštění výchozí geopolymerní suroviny v zásaditém vodném roztoku vznikají ionty  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  a  $[\text{OSi}(\text{OH})_3]^-$ . V případě anionu  $[\text{OSi}(\text{OH})_3]^-$  se jedná vlastně o trihydrogenkřemičitanový anion  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Tyto ionty pak vyplňují volný prostor mezi pevnými částicemi a začínají vytvářet gel, z něhož se pak dále formuje geopolymer. Celý proces rozpouštění a následné kondenzace má následující průběh ( $\text{M}^+$  představuje kation alkalického kovu) [16]:

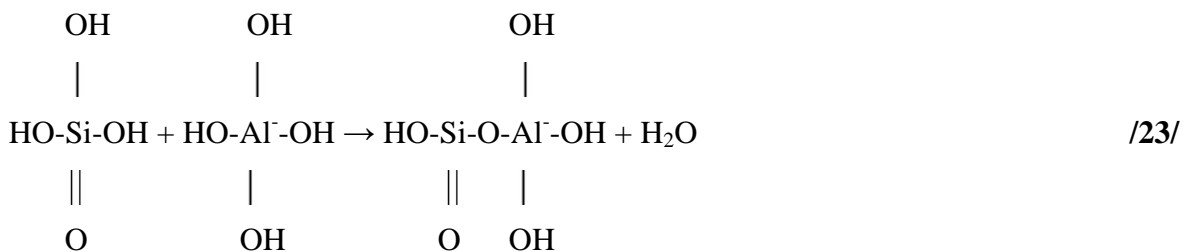


Byly rovněž objeveny podmínky nezbytné pro vznik gelu a tedy i následného geopolymeru. Jsou to [16]:

1. Dehydroxylace (viz kapitola 1.3.1) – nutná pro dobré rozpuštění a reaktivitu výchozího materiálu
2. Velikost částic – pro vytvoření disperzního prostředí solu je nutné, aby se velikost částic pohybovala v řádu mikrometrů
3. Hodnota pH – pro rozpuštění výchozí suroviny musí mít roztok dostatečně alkalické pH
4. Míchání

V případě vodního skla se však místo o ionty trihydrogenkřemičité jedná zřejmě především o ionty křemičité  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Podle [41] se v roztoku nacházejí v rovnováze ionty  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$  a molekulami  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , přičemž převažují ionty  $\text{SiO}_3^{2-}$  a  $\text{HSiO}_3^-$ . Podle této studie se také v roztoku v závislosti na molárním poměru  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  vyskytuje určité množství polymerních forem výše uvedených iontů, především nižších polymeračních stupňů.

V případě křemičitanu tedy reakce probíhá následovně:



Záporný náboj na hliníku je pak kompenzován ionty  $\text{K}^+$  nebo  $\text{Na}^+$ .



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY

### **Síran draselno-hlinitý dodekahydrát p. a. – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$**

Lachema Brno

### **Dusičnan hlinitý nonahydrát p. a. – $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$**

Penta Chrudim a. s.

### **Hydroxid draselný p. a. – KOH**

Penta Chrudim a. s.

### **Hydroxid sodný p. a. – NaOH**

Mach chemikálie Ostrava

### **Vodní sklo draselné – vodný roztok křemičitanu draselného $K_2SiO_3$ (komerční produkt)**

Vodní sklo Brno a. s.

- roztok obsahuje 20,11 %  $SiO_2$  a 8,08 %  $K_2O$  – zjištěno pomocí konduktometrické titrace kyselinou chlorovodíkovou

### **Vodní sklo sodné – vodný roztok křemičitanu sodného $Na_2SiO_3$ (komerční produkt)**

Vodní sklo Brno a. s.

- roztok obsahuje 30,66 %  $SiO_2$  a 10,85 %  $K_2O$  – zjištěno pomocí konduktometrické titrace kyselinou chlorovodíkovou

## **6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE**

### **Termostat U1**

VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medingen, Německá demokratická republika

### **Sušárna MORA 524**

Mora a. s., Česká republika

### **Magnetická míchadla HI 190M**

Hanna Instruments, Singapur

### **Dávkovače Proline, rozsah 100-1000 $\mu$ l a 1-5 ml**

Biohit

### **Energo – disperzivní rentgen – fluorescenční spektrometr ElvaX Ser-01**

Elvatech Ltd., Ukrajina

### **Předvážky Kern 440-33**

Kern Karlsruhe, Německo

### **Analytické váhy Precisa 120A**

PAG Obrlikon AG, Švýcarsko

## 7 MĚŘENÍ DOBY ZGELOVATĚNÍ

Měření doby zgelovatění bylo prováděno vizuálním pozorováním roztoku reaktantů. Ten byl připraven rozpuštěním navážky síranu hlinito-draselného nebo dusičnanu hlinitého ve vodném roztoku příslušného hydroxidu. Při rozpouštění přešel hliník obsažený v hlinité soli do formy hydroxohlinitanového anionu. Po následné temperaci byla do roztoku přidána navážka vodního skla. Od tohoto okamžiku se začal měřit čas. Roztok se začal postupně mléčně zakalovat, až do chvíle, kdy došlo k vytvoření gelu, přičemž i po zgelovatění byl produkt částečně průhledný.

Tento přechod sol-gel lze pouhým okem poměrně dobře zaznamenat. Při pomalém míchání dojde k jakémusi „ztuhnutí“ roztoku. Je rovněž vhodné si při měření pomáhat skleněnou tyčinkou, kdy necháme část roztoku z ní stéct po stěně kádinky a podle tekutosti poznáme, zda se již jedná o gel či nikoliv. Jakmile zpozorujeme, že přechod v gel nastal, odečteme dobu zgelovatění.

U roztoků s delší dobou zgelovatění (cca nad 10 min) je přechod v gel pozvolný, a tudíž je důležité vystihnout správný okamžik zastavení času. Právě v tomto případě je důležité pomoci si zmiňovanou tyčinkou.

Ačkoliv kromě vizuálního pozorování lze k určení doby zgelovatění možno použít i několika instrumentálních metod založených většinou na měření reologických vlastností, byli jsme vzhledem k dostupnosti nuceni použít výše popsany způsob. Získané závislosti doby zgelovatění dokazují, že vizuální způsob určování doby zgelovatění je dostatečně přesný.

## 8 MĚŘENÍ JEDNOTLIVÝCH ZÁVISLOSTÍ

Všechny závislosti, s výjimkou závislosti doby zgelovatění na koncentraci hliníku při konstantním reakčním poměru Si/Al, byly měřeny jak pro hydroxid draselný a draselné vodní sklo, tak pro hydroxid sodný a sodné vodní sklo. Rozdíly v jednotlivých postupech jsou uvedeny níže.

### 8.1 Měření závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al

Při tomto měření byla nejprve konstantní navážka 2 g  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  rozpouštěna v roztoku KOH o koncentraci 0,6 mol / l a výsledný roztok byl temperován na 30 °C. K takto připravenému a vytemperovanému roztoku pak bylo přidáváno množství draselného vodního skla, odpovídající požadovanému reakčnímu poměru Si/Al. Jednotlivá množství přidávaného vodního skla jsou zaznamenána v **Tab. 1**.

**Tab. 1:** Molární poměry Si/Al, příslušné navážky a odpovídající objemy draselného vodního skla

Si/Al	$n_{\text{Al}}$ [mmol]	$n_{\text{Si}}$ [mmol]	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$m_{\text{KVS}}$ [g]	$V_{\text{KVS}}$ [ml]
0,5	4,2159	2,1079	2	0,1267	0,6239	0,490
1	4,2159	4,2159	2	0,2533	1,2478	0,985
1,5	4,2159	6,3238	2	0,3800	1,8717	1,50
2	4,2159	8,4317	2	0,5066	2,4956	2,00
2,5	4,2159	10,5397	2	0,6333	3,1195	2,45
3	4,2159	12,6476	2	0,7599	3,7434	2,95
3,5	4,2159	14,7555	2	0,8866	4,3673	3,45
4	4,2159	16,8634	2	1,0132	4,9912	3,90

Kde:  $n_{\text{Al}}$  – látkové množství hliníku obsažené v navážce  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

$n_{\text{Si}}$  – látkové množství křemíku obsažené v navážce vodního skla

$m_1$  – navážka  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

$m_2$  – vypočtená navážka  $\text{SiO}_2$  obsaženého ve vodním skle

$m_{\text{KVS}}$  – vypočtená navážka draselného vodního skla

$V_{\text{KVS}}$  - objem draselného vodního skla dávkovaný dávkovačem

Jako nejlepší metoda pro dávkování vodního skla se ukázalo být použití dávkovače. Na něm byla nastavena hodnota objemu, jehož hmotnost byla nejbližší požadované vypočtené

navážce (viz **Tab. 1**). Vzhledem k velkému rozsahu požadovaných objemů, musely být také použity dva dávkovače s různými rozsahy. Později byla rovněž u dávkovače s rozsahem 1-5 ml ověřována přesnost dávkování (viz kap. **9.1.2**). Promyté a vysušené gely od jednotlivých poměrů pak byly podrobeny analýze pomocí fluorescenční rentgenové spektroskopie (XRF).

Ve snaze odstranit určité rušivé vlivy, které by mohly mít vliv na přesnost výsledků, byl později postup měření poněkud upraven. Namísto konstantní navážky  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , byla použita konstantní navážka vodního skla 2,5 g (objem na dávkovači 2,00 ml) a měnila se navážka síranu. Vypočtená potřebná navážka síranu pak byla rozpuštěna ve vodném roztoku KOH, připraveného smícháním vypočteného objemu roztoku KOH o koncentraci 2 mol / l a vypočteného objemu destilované vody tak, aby celkový objem, včetně započítání krystalické vody ze síranu, byl 50 ml. Množství hydroxidu bylo spočítáno tak, aby bylo pokaždé zajištěno stejné reakční prostředí, tzn., že bylo nutno vypočítat množství hydroxidu potřebné na rozpuštění dané navážky síranu a přičíst jej k objemu hydroxidu nutného pro zajištění reakčního prostředí. Množství hydroxidu pro zajištění konstantního prostředí bylo spočteno tak, aby toto prostředí bylo stejné jako u předchozího postupu při reakčním poměru Si/Al 2 :1. Všechny vypočtené hodnoty jsou uvedeny v **Tab. 2**. Oproti předcházejícímu postupu bylo také temperováno vodní sklo, což by ovšem, vzhledem k malému objemu přídatku, mělo mít na výslednou dobu zgelovatění téměř zanedbatelný vliv. Rovněž teplota temperace se snížila z 30 °C na 25 °C.

**Tab. 2:** Příslušné navážky a objemy reaktantů pro měření závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al

Si/Al	$m_1$ [g]	$V_1$ [ml]	$m_{\text{KVS}}$ [g]	$n_{\text{Al}}$ [mmol]	$dn_{\text{OH}}$ [mmol]	$dV_{\text{OH}}$ [ml]	$V_0$ [ml]	$V_{\text{KOH}}$ [ml]	$V_V$ [ml]	$dV_V$ [ml]
1	3,9695	1,81	2,5	8,367	33,470	16,73	6,63	23,36	26,64	24,82
1,5	2,6463	1,21	2,5	5,578	22,313	11,16	6,63	17,79	32,21	31,00
2	1,9847	0,91	2,5	4,184	16,735	8,37	6,63	15,00	35,00	34,09
2,5	1,5878	0,73	2,5	3,347	13,388	6,69	6,63	13,32	36,68	35,95
3	1,3232	0,60	2,5	2,789	11,157	5,58	6,63	12,21	37,79	37,19
3,5	1,1341	0,52	2,5	2,391	9,563	4,78	6,63	11,41	38,59	38,07
4	0,9924	0,45	2,5	2,092	8,367	4,18	6,63	10,81	39,19	38,73

Kde:  $m_1$  – navážka  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

$V_1$  – objem krystalické vody obsažené v navážce  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

$m_{KVS}$ - požadovaná navážka draselného vodního skla

$n_{Al}$  – látkové množství hliníku obsažené v navážce  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$dn_{OH}$  – látkové množství hydroxidu potřebné k rozpuštění daného množství hliníku obsaženého v navážce  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$dV_{OH}$  – objem roztoku KOH o koncentraci 2 mol / l potřebný k rozpuštění daného množství hliníku obsaženého v navážce  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$V_0$  – objem roztoku KOH o koncentraci 2 mol / l potřebný k zajištění správného reakčního prostředí

$V_{KOH}$  – celkový objem roztoku KOH o koncentraci 2 mol / l přidávaný do reakce ( $dV_{OH} + V_0$ )

$V_V$  – celkový objem vody potřebný ke zředění roztoku KOH o koncentraci 2 mol / l na 50 ml k dosažení požadovaného reakčního prostředí

$dV_V$  – objem destilované vody přidávaný do reakce potřebný ke zředění roztoku KOH o koncentraci 2 mol / l na 50 ml k dosažení požadovaného reakčního prostředí po odečtení krystalické vody obsažené v navážce  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

Kromě poměrů obsažených v **Tab. 2**, byl rovněž testován poměr Si/Al 0,5 : 1. V tomto případě však byla navážka síranu tak vysoká, že ji již nebylo možno rozpustit. Závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al získané měřením podle obou popsanych postupů byly posléze porovnány (viz kap. 9.1).

Pro hydroxid sodný a sodné vodní sklo byl zvolen stejný postup jako pro draselné suroviny před úpravou postupu. Oproti tomuto postupu byl navíc změřen poměr 4,5 : 1. V **Tab. 3** jsou uvedeny navážky a objemy pro všechny komponenty.

**Tab. 3:** Molární poměry Si/Al, příslušné navážky a odpovídající objemy sodného vodního skla

Si/Al	$n_{Al}$ [mmol]	$n_{Si}$ [mmol]	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$m_{NaVS}$ [g]	$V_{NaVS}$ [ml]
0,5	4,2159	2,1079	2	0,1267	0,4086	0,275
1	4,2159	4,2159	2	0,2533	0,8171	0,550
1,5	4,2159	6,3238	2	0,3800	1,2257	0,830
2	4,2159	8,4317	2	0,5066	1,6342	1,15
2,5	4,2159	10,5397	2	0,6333	2,0428	1,40
3	4,2159	12,6476	2	0,7599	2,4513	1,70
3,5	4,2159	14,7555	2	0,8866	2,8599	1,95
4	4,2159	16,8634	2	1,0132	3,2685	2,25
4,5	4,2159	18,9713	2	1,1399	3,6771	2,50

Kde:  $n_{Al}$  – látkové množství hliníku obsažené v navážce  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$n_{Si}$  – látkové množství křemíku obsažené v navážce vodního skla

$m_1$  – navážka  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$m_2$  – vypočtená navážka  $SiO_2$  obsaženého ve vodním skle

$m_{NaVS}$  – vypočtená navážka sodného vodního skla

$V_{NaVS}$  - objem sodného vodního skla dávkovaný dávkovačem

### 8.1.1 Určování poměru Si/Al v produktech reakce pomocí XRF analýzy

Pro ověření poměru Si/Al ve vzniklém gelu bylo nejprve nutné tento produkt promýt, abychom odstranili nezreagované nízkomolekulární látky. To se dělo tak, že k cca 50 ml vzniklého gelu přidalo 500 ml destilované vody a tato směs se 1 h míchala. Po rozmíchání se gel nechal přes noc usadit a druhý den se voda nad usazeným gelem opatrně odsála. Tento postup se opakoval celkem pětkrát. Nakonec se promytý gel nechal vysušit v sušárně při 130 °C. Takto vysušený gel byl pak podroben XRF analýze. Tento postup byl stejný jak pro draselné, tak pro sodné gely.

## 8.2 Měření závislosti doby zgelovatění na koncentraci hydroxidu

Pro ověření závislosti doby zgelovatění na koncentraci hydroxidu byla navážka hlinité soli rozpouštěna v různých koncentracích hydroxidů a roztok pak byl temperován na teplotu 30 °C.

Ke zkoumání této závislosti pro draselné vodní sklo a hydroxid draselný byl vybrán reakční poměr Si/Al 2 : 1, jenž se jeví jako ideální, dále pak poměr 2,5 : 1, který je mu velmi blízký, a rovněž poměry 0,5 : 1 a 4 : 1, které slouží pro porovnání jako jakési extrémy. Koncentrace KOH byly zvoleny následovně. Nejnižší koncentrací, kdy je možno ještě navážku 2 g  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  rozpustit, se ukázala být koncentrace 0,5 mol / l. Byla rovněž vyzkoušena koncentrace 0,4 mol / l, při ní se ovšem za daných podmínek již navážka  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  nerozpustila. Dále byly zvoleny koncentrace 0,6 a 0,7 mol / l, pak 1, 1,5 a 2 mol / l. Při koncentraci hydroxidu 2,5 mol / l již bylo rozpouštění problematictější. Navážka se zcela rozpustila až po temperaci na reakční teplotu.

Rovněž byla měřena stejná závislost pro NaOH. V tomto případě však byl měřen pouze reakční poměr Si/Al 2 : 1 a místo draselného bylo samozřejmě použito sodné vodní sklo. Nejprve byl stejně jako v případě KOH použit  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ . Vzhledem k obsahu



draslíku v této sloučenině byl místo ní později použit nonahydrát dusičnanu hlinitého, přičemž postup zůstal stejný, pouze se změnila navážka hlinité soli (navážka  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = 1,5822 \text{ g}$ ). Později byly také zkoušeny různé kombinace ( $\text{NaOH} + \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + \text{draselné vodní sklo}$  a  $\text{NaOH} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} + \text{draselné vodní sklo}$ ).

### 8.3 Měření závislosti doby zgelovatění na reakční teplotě

Tato závislost byla měřena pouze pro „ideální“ reakční poměr Si/Al 2 : 1. Bylo však použito několik různých koncentrací roztoku KOH, konkrétně 0,6, 1 a 1,5 mol / l. Jako teplotní body pro měření byly vybrány teploty 15, 20, 25, 30, 40, 50 a 60 °C. Teplota 60 °C byla, zvláště v případě nižších koncentrací hydroxidu, zřejmě nejvyšší teplotou, při níž bylo možné, vzhledem k velmi nízkým časům, dobu zgelovatění ještě změřit.

Pro vyjádření závislosti doby zgelovatění na reakční teplotě byla oproti přirozenému logaritmu doby zgelovatění ( $\ln \tau_{\text{gel}}$ ) vynesena převrácená hodnota absolutní teploty ( $1 / T$ ) vynásobená číslem 10000, tak abychom dostali celá čísla. Tato závislost je lineární a byla odvozena z Arrheniovy rovnice, která vyjadřuje závislost rychlostní konstanty na teplotě [42, 43]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad /24/$$

kde: k – rychlostní konstanta

A – frekvenční faktor

e – základ přirozených logaritmů

$E_a$  – aktivační energie reakce

R – univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

T – absolutní teplota.

Po zlogaritmování rovnice /23/ pak dostaneme vztah:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A \quad /25/$$

Při předpokladu, že doba zgelovatění je nepřímo úměrná rychlostní konstantě:

$$\tau_{gel} = \frac{F}{k} \Rightarrow k = \frac{F}{\tau_{gel}} \quad /26/$$

kde:  $F$  – zvolená konstanta,

pak po dosazení do rovnice /24/ dostaneme:

$$\ln \tau_{gel} = \ln F - \ln A + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad /27/$$

Označíme-li výraz  $\ln F - \ln A$  jako  $a$  a výraz  $\frac{E_a}{R}$  jako  $b$ , dostaneme rovnici přímky:

$$\ln \tau_{gel} = a + b \cdot \frac{1}{T}. \quad /28/$$

Z rovnice závislosti pak tedy můžeme rovněž lehce vypočítat hodnotu aktivační energie reakce.

Stejná závislost byla opět měřena i pro hydroxid sodný a sodné vodní sklo. V tomto případě však byla použita pouze koncentrace hydroxidu 0,6 mol / l.

#### 8.4 Měření závislosti doby zgelovatění na koncentraci hliníku při konstantním reakčním poměru Si/Al

Navážky  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  a příslušné objemy vody a KOH byly použity stejné jako v **Tab. 1**. K navážce síranu byla vždy spočítána příslušná navážka draselného vodního skla tak, aby reakční poměr Si/Al byl vždy 2 : 1. Roztok s vodním sklem byl temperován na 25 °C. Všechny navážky jsou uvedeny v **Tab. 4**.

**Tab. 4:** Navážky a látková množství reaktantů pro měření závislosti doby zgelovatění na jejich koncentraci při jejich konstantním poměru

$m_I$ [g]	$n_{Al}$ [mmol]	$n_{Si}$ [mmol]	$c_{Al}$ [mol / l]	$m_{KVS}$ [g]	$V_{KVS}$ [ml]
1,3232	2,789	5,6313	0,05578	1,6668	1,35
1,5878	3,347	6,7570	0,06694	2,0000	1,60
1,9847	4,184	8,4463	0,08368	2,5000	2,00
2,6463	5,578	11,2616	0,11156	3,3333	2,65

Kde:  $m_1$  - navážka  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$n_{Al}$  – látkové množství hliníku obsažené v navážce  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$n_{Si}$  – látkové množství křemíku obsažené ve vypočtené navážce draselného vodního skla

$c_{Al}$  – koncentrace hliníku v roztoku po rozpuštění dané navážky  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

$m_{KVS}$  – vypočtená navážka draselného vodního skla

$V_{KVS}$  – objem draselného vodního skla nastavený na dávkovači

Do grafu pak byla vynesena závislost doby zgelovatění na převrácené hodnotě druhé mocniny koncentrace hliníku. Tato závislost byla odvozena z rovnice pro reakční rychlost:

$$r = k \cdot [\equiv Al - OH] \cdot [\equiv Si - OH] \quad /29/$$

kde:  $r$  – reakční rychlost

$k$  – rychlostní konstanta

$[\equiv Al - OH]$  - rovnovážná koncentrace  $\equiv Al - OH$

$[\equiv Si - OH]$  - rovnovážná koncentrace  $\equiv Si - OH$

Při předpokladu, že doba zgelovatění je nepřímo úměrná reakční rychlosti:

$$\tau_{gel} = \frac{A_1}{r} \quad /30/$$

kde:  $A_1$  – zvolená konstanta,

pak po dosazení do rovnice /28/ dostaneme:

$$\tau_{gel} = \frac{\frac{A_1}{k}}{[\equiv Al - OH] \cdot [\equiv Si - OH]} \quad /31/$$

Pokud výraz  $\frac{A_1}{k}$  označíme jako  $B$  a místo rovnovážných koncentrací použijeme koncentrace hliníku  $c_{Al}$  a křemíku  $c_{Si}$  dostaneme:

$$\tau_{gel} = \frac{B}{c_{Al} \cdot c_{Si}} \quad /32/$$

Když vyjdeme z předpokladu, že v produktu je poměr Si/Al 2 : 1 a tudíž  $c_{Si} = 2 \cdot c_{Al}$ , tak dostaneme:

$$\tau_{gel} = \frac{B}{2 \cdot c_{Al}^2} \quad /33/$$

Pak můžeme výraz  $\frac{B}{2}$  označit jako  $D$  a získáme tak lineární závislost:

$$\tau_{gel} = D \cdot \frac{1}{c_{Al}^2} \quad /34/$$

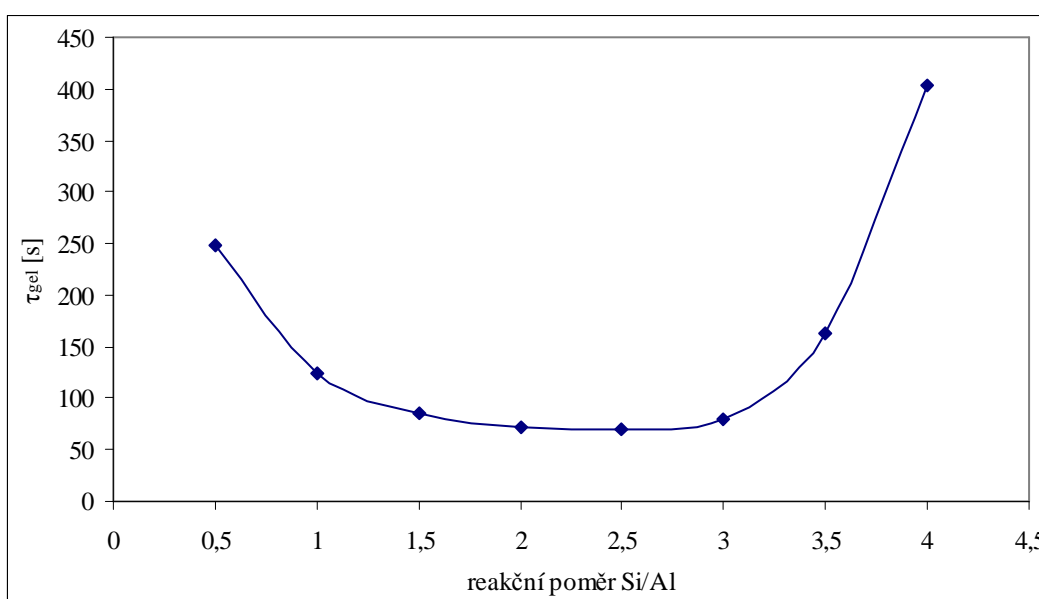
Tato závislost byla jako jediná měřena pouze pro hydroxid draselný a draselné vodní sklo.

### **III. VÝSLEDKY A DISKUZE**

## 9 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍM POMĚRU Si/Al

### 9.1 Závislost doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al pro hydroxid draselný a draselné vodní sklo

Cílem zkoumání této závislosti bylo pokusit se najít ideální reakční poměr, při kterém je doba zgelovatění nejkratší a zároveň zjistit jaký vliv mají různé poměry na charakter vzniklého gelu. Výsledný tvar závislosti můžeme vidět na **Obr. 4**.

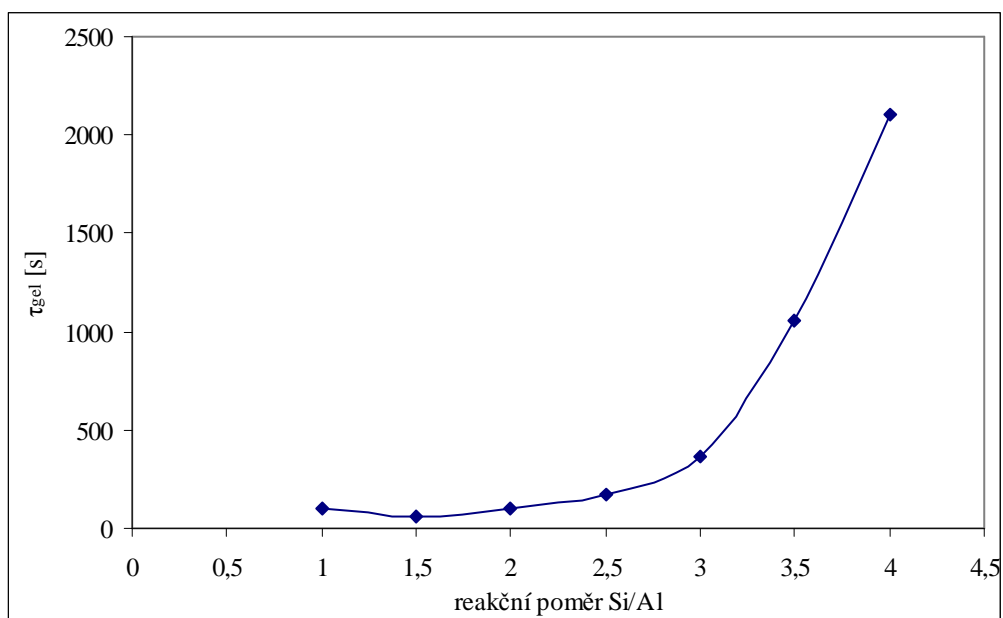


**Obr. 4:** Závislost doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al pro KOH a draselné vodní sklo

Z výše uvedeného grafu je dobře patrné, že se zvyšujícím se reakčním poměrem dochází zprvu ke snižování doby zgelovatění až do poměru 2 : 1 ( $\tau_{\text{gel}} = 72$  s). Nejnižšího času ( $\tau_{\text{gel}} = 70$  s) je pak dosaženo u poměru 2,5 : 1. Rozdíl mezi těmito dvěma poměry je však minimální a dá se říci, že je v rámci chyby. Od poměru 2,5 : 1 se časy začínají opět, nejprve pozvolně, od poměru 3,5 : 1 pak prudce, prodlužovat. Vzhledem ke zjištění, že bez ohledu na reakční poměr, se poměr Si/Al v produktech vždy pravděpodobně pohybuje kolem hodnoty 2 : 1 (viz kapitola 9.1.3), se nabízí následující vysvětlení průběhu této závislosti.

Teorie polykondenzace říká, že polykondenzovat spolu mohou jen dvě různé funkční skupiny (viz kapitola 2). Při nízkých reakčních poměrech proto dochází k situaci, kdy se k sobě většinou dostanou pouze funkční skupiny  $\equiv\text{Al-OH}$ , které navzájem nejsou schopny reakce. Trvá tudíž delší dobu než si skupina  $\equiv\text{Al-OH}$  „najde“ volnou skupinu  $\equiv\text{Si-OH}$  a reakční doba, a tedy i doba zgelovatění, se tak prodlužuje. Totéž, ale obráceně, pak platí i pro vysoké reakční poměry, kdy je v roztoku převaha skupin  $\equiv\text{Si-OH}$ .

Později došlo k úpravám v postupu měření závislosti (viz kapitola 8.1), abychom eliminovali některé nepřesnosti stanovení. **Obr. 5** nám ukazuje, jak se průběh závislosti po těchto úpravách změnil.



**Obr. 5:** Graf závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al po úpravách postupu

Na první pohled je zde patrné, že se podstatně prodloužila většina časů (minimum 99 s při poměru 1,5 : 1, maximum 2105 s při poměru 4 : 1), a také že závislost je jakoby posunuta směrem doleva na ose x. Efekt zpomalení časů u vyšších reakčních poměrů může být způsoben kombinací vlivu neoptimálního reakčního poměru Si/Al a nižší reakční teploty (25 °C) oproti předchozímu postupu (30 °C). Na rozdíl od těchto vlivů, má zřejmě opačný efekt vyšší koncentrace hliníku, která pravděpodobně reakci urychluje. Tento jev je zřejmě silnější než zpomalení způsobené neoptimálním poměrem Si/Al. Důsledkem toho je pak zmiňovaný posun závislosti.

### 9.1.1 Charakteristika vzniklých produktů

Jak dále vyplývá z kapitoly 9.1.3, ve všech produktech je poměr Si/Al stejný. Tyto produkty se však od sebe liší svým charakterem. Toto je pravděpodobně způsobeno mírou zesíťování, protože čím je koncentrace reaktantů vyšší, tím vyšší by měl být stupeň polymerace. V případě síťovaných gelů se tedy jedná vyšší stupeň zesíťování.

V případě gelu s reakčním poměrem Si/Al 0,5 : 1 se nejedná o celistvý gel, nýbrž o jeho kousky v roztoku. To je způsobeno především malým množstvím vzniklého gelu, vzhledem k deficitu křemíku. U poměru 1 : 1 se už gel jeví téměř celistvý, rozdělení na větší kusy je ale stále ještě patrné. V případě následujícího poměru 1,5 : 1 se už opravdu jedná o celistvý gel, je však ještě poměrně málo tuhý a po převrácení kádinky „vyteče“ ven. Gel s reakčním poměrem 2 : 1 už je znatelně tužší a z kádinky po jejím převrácení přímo nevyteče, ale většinou se rozpadne. Ještě tužší jsou pak gely s reakčním poměrem 2,5 : 1 a 3 : 1, které již v kádince po jejím převrácení zůstanou. Poměry 3,5 : 1 a 4 : 1 z kádinky po jejím převrácení opět vytečou, přičemž gel s poměrem 4 : 1 je tekutější. Po cca 24 h tyto gely také úplně ztuhnou a podobají se gelům z poměru 2,5 : 1 a 3 : 1.

Ve všech případech se po vzniku gelu nad ním vytvoří vrstva vody. Tato vrstva je se zvyšujícím se poměrem stále menší. Voda se z gelu uvolní rovněž při jeho zamíchání, kdy je narušena jeho struktura.

### 9.1.2 Ověření přesnosti dávkování vodního skla dávkovačem Biohit Proline s rozsahem 1-5 ml

Při úpravách pracovního postupu pro odstranění některých rušivých vlivů byl učiněn závěr, že by bylo vhodné ověřit přesnost dávkování vodního skla použitým dávkovačem. Ze dvou používaných dávkovačů byl k tomuto pokusu vybrán dávkovač s rozsahem 1-5 ml. Pokus probíhal tak, že vzorek draselného vodního skla vytemperovaný na 25 °C byl o nastaveném objemu 2,00 ml byl zvážen na analytických vahách. Tato procedura byla zopakována celkem desetkrát a naměřené hodnoty pak byly vyhodnoceny.



**Tab. 5:** Hmotnosti vzorků draselného vodního skla

Číslo vážení	Hmotnost vzorku [g]
1	2,5021
2	2,4977
3	2,5026
4	2,5161
5	2,4858
6	2,4921
7	2,4937
8	2,4898
9	2,5099
10	2,5144
<b>Průměr</b>	<b>2,5004</b>
<b>Sm. odchylka</b>	<b>0,0105</b>

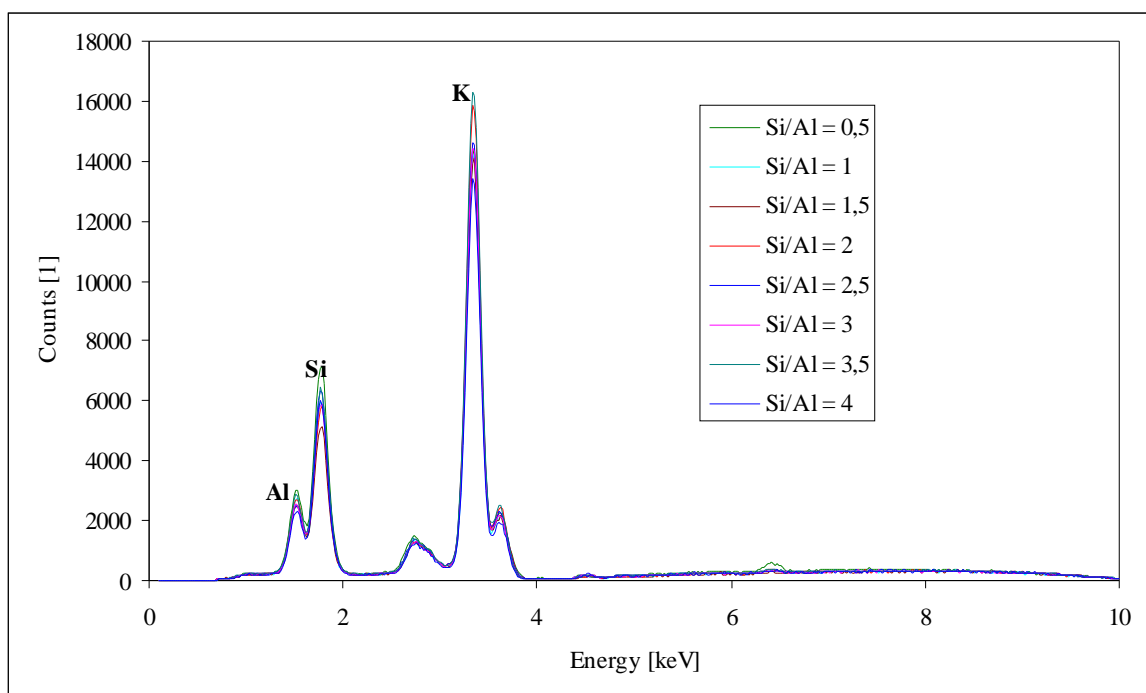
Jak vyplývá z **Tab. 5**, průměrná hmotnost vzorku je 2,5004 g a směrodatná odchylka má hodnotu 0,0105 g. To tedy znamená, že průměrná odchylka dávkovače je 0,4 %. Tento fakt potvrzuje, že přesnost dávkovače je pro náš účel dostačující

### 9.1.3 XRF analýza vzniklých produktů

Promyté a vysušené gely byly podrobeny analýze pomocí rentgenového fluorescenčního spektrometru ElvaX, kde byl především zjišťován poměr Si/Al v produktu reakce. Výsledky analýzy jsou uvedeny v **Tab. 6**, záznam z přístroje pro všechny poměry je k vidění na **Obr. 6**.

**Tab. 6:** Poměry Si/Al a K/Al v produktech získané pomocí XRF analýzy pro draselné produkty

Reakční poměr Si/Al	Výsledky XRF [hm. %]			Poměr Si/Al v produktu	Poměr K/Al v produktu
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O		
0,5	23,3	60,6	15,9	2,21	0,74
1	24,8	57,8	17,1	1,98	0,75
1,5	26,1	55,1	18,7	1,79	0,78
2	25,6	55,3	19,0	1,84	0,80
2,5	24,0	57,0	18,8	2,02	0,85
3	23,8	58,2	17,8	2,07	0,81
3,5	22,0	61,0	16,9	2,36	0,83
4	22,1	60,4	17,4	2,33	0,86



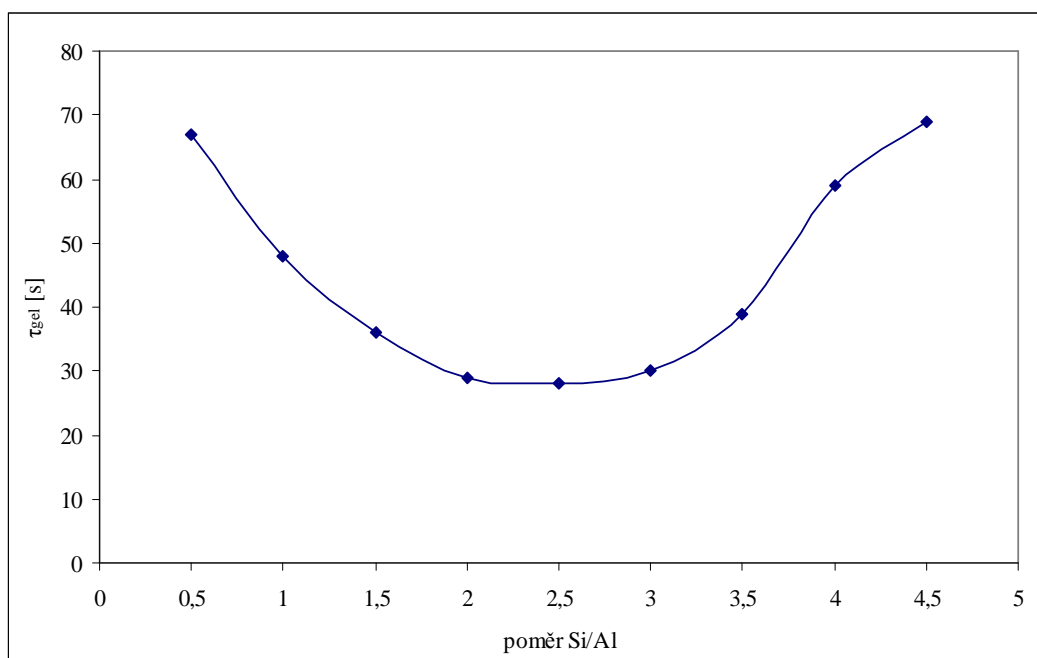
**Obr. 6:** Záznam výsledků XRF analýzy draselných produktů

Z výsledků v **Tab. 6** a také z **Obr. 7** je patrné, že poměr Si/Al v produktech je, bez ohledu na reakční poměr Si/Al, stále konstantní, a podle provedené kalibrace přístroje by se měl pohybovat kolem hodnoty 2 : 1. To tedy znamená, že ať je poměr Si/Al dodávaný do reakce jakýkoliv, v produktu bude vždy konstantní. Podle měnícího se reakčního poměru se ovšem bude měnit reakční doba a také charakter vzniklého produktu - míra zesíťování.

Kromě poměru Si/Al je v produktu relativně rovněž konstantní poměr K/Al, jehož hodnota by se měla pohybovat kolem 0,8 : 1. Je však nutno dodat, že zde uvedené hodnoty konstantních poměrů jsou spíše orientační, jelikož kvantitativní analýza na použitém přístroji, jenž je určen především pro analýzu kvalitativní, není dostatečně přesná.

## 9.2 Závislost doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al pro hydroxid sodný a sodné vodní sklo

Vzhledem k tomu, že v době provádění tohoto experimentu, nebyla k dispozici jiná vhodná hlinitá sůl než síran hlinito-draselný, byl experiment uskutečněn právě s touto solí, a proto nemůžeme vyloučit určitý vliv obsaženého draslíku na výsledky pokusu. Naměřená závislost je znázorněna na **Obr. 7**.



**Obr. 7:** Graf závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al pro NaOH a sodné vodní sklo

Z výše uvedené je patrné, že průběh je podobný jako u draselného hydroxidu. Dosažené časy jsou však poněkud nižší. Minima je opět dosaženo při poměru 2,5 : 1 ( $\tau_{gel} = 28$  s), při poměru 2 : 1 je pak hodnota doby zgelovatění 29 s. Maximální hodnoty doby zgelovatění

se pohybují těsně pod hranicí 70 s (pro poměr 0,5 : 1  $\tau_{\text{gel}} = 67$  s, pro poměr 4,5 : 1  $\tau_{\text{gel}} = 69$  s).

Možným zdůvodněním celkově nižších dosažených časů pro sodný hydroxid a sodné vodní sklo může být fakt, že atomy sodíku mají velký hydratační obal a váží tak na sebe velké množství vody. Jak vyplývá z teorie reakční kinetiky, pokud je odebírán nízkomolekulární produkt z reakce, posunuje se reakční rovnováha směrem k produktům. Protože při námi sledované reakci vzniká jako vedlejší produkt právě voda, dochází k jejímu odebírání atomy sodíku, a tedy i k urychlení reakce.

### 9.2.1 Charakteristika vzniklých produktů

V případě sodných produktů se jejich popis shoduje s draselnými až do reakčního poměru Si/Al 3 : 1. V případě poměru 3,5 : 1 je však gel, narozdíl od produktů draselných, stále dostatečně tuhý a v kádince po převrácení zůstane. Rovněž u poměru 4 : 1 je gel stále ještě velmi tuhý. Teprve až při poměru 4,5 : 1 z kádinky zase vyteče, po několika hodinách, stejně jako u vyšších poměrů draselných gelů, tento produkt rovněž zatuhne.

Všechny sodné gely se pak od draselných liší velikostí vrstvy vyloučené vody nad gelem, jež je u sodných produktů znatelně menší. Toto bude, stejně jako v případě nižších hodnot dob zgelovatění, pravděpodobně způsobeno velkým hydratačním obalem atomu sodíku.

### 9.2.2 XRF analýza vzniklých produktů

Podobně jako v případě draselných, i sodné produkty byly podrobeny analýze na rentgenovém fluorescenčním spektrometru. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v následující tabulce.

**Tab. 7:** Poměry Si/Al v produktech získané pomocí XRF analýzy pro sodné produkty

Reakční poměr Si/Al	Výsledky XRF [hm. %]			Poměr Si/Al v produktu	Poměr K/Al v produktu
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O		
0,5	27,6	63,5	8,7	1,96	0,34
1	29,1	61,2	9,7	1,79	0,36
1,5	29,6	61,0	9,3	1,75	0,34
2	30,0	61,4	8,5	1,74	0,30
2,5	28,7	62,6	8,6	1,85	0,33
3	28,4	63,5	8,0	1,90	0,30
3,5	27,5	64,2	8,1	1,98	0,32
4	26,8	65,3	7,7	2,07	0,31
4,5	26,1	65,9	7,9	2,14	0,33

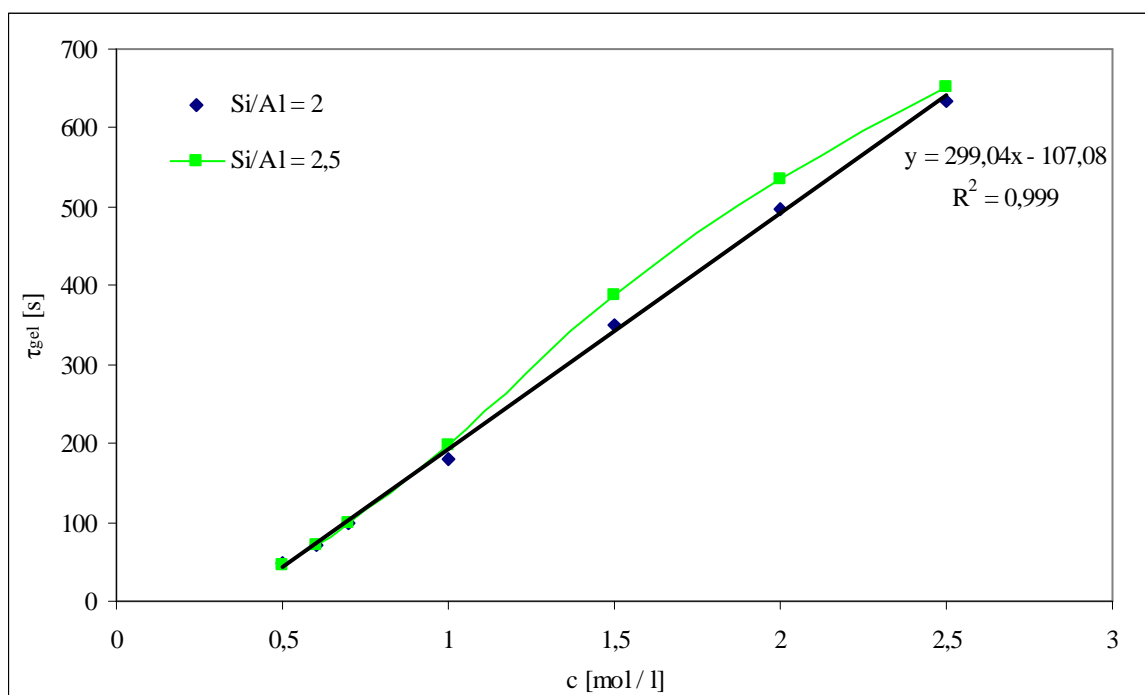
Naměřené poměry Si/Al se tedy opět pohybují kolem hodnoty 2 : 1 a potvrzují tak výsledky získané u draselných produktů. Můžeme rovněž vidět, že poměr K/Al se pohybuje kolem hodnoty 0,3 : 1, což je způsobeno draslíkem obsaženým v použité hlinité soli. Sodík samotný nelze použitou analytickou metodou detekovat, jeho obsah by však bylo možno dopočítat. Opět je však nutno poznamenat, že kvantitativní údaje získané pomocí této metody jsou pouze orientační.

## 10 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HYDROXIDU

Tyto naměřené závislosti jak pro KOH, tak pro NaOH byly měřeny podle výše uvedených postupů (viz kapitola 8.2).

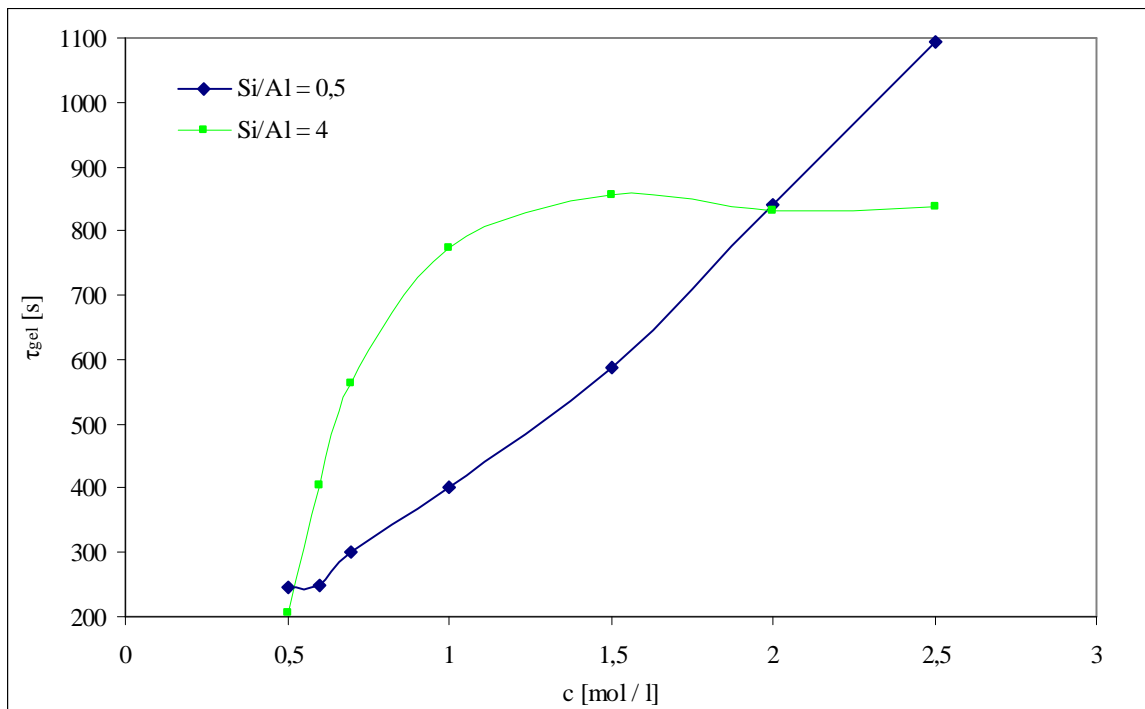
### 10.1 Závislost doby zgelovatění na koncentraci hydroxidu draselného

Pro tuto závislost byl nejprve změřen „ideální“ poměr 2 : 1 a společně s ním také jemu blízký 2,5 : 1. Naměřené závislosti je možno vidět na **Obr. 8**.



**Obr. 8:** Graf závislosti doby zgelovatění na koncentraci KOH pro reakční poměry Si/Al 2 : 1 a 2,5 : 1

Z výše uvedeného grafu je patrné, že v případě „ideálního“ reakčního poměru Si/Al 2 : 1 se jedná o lineární závislost. V případě poměru 2,5 : 1 však již dochází k určité deformaci závislosti, kdy znázorněná křivka je mírně konkávně prohnutá. Vzhledem k tomu, že se tyto dvě závislosti od sebe liší, byla rovněž provedena měření s „extrémními“ reakčními poměry Si/Al 0,5 : 1 a 4 : 1. Tyto závislosti jsou znázorněny na **Obr. 10**.



**Obr. 9:** Graf závislosti doby zgelovatění na koncentraci KOH pro reakční poměry Si/Al 0,5 : 1 a 4 : 1

U reakčního poměru 4 : 1 je z **Obr. 9** patrné, že se potvrdila tendence závislosti reakčního poměru 2,5 : 1. Křivka má znatelně konkávní průběh a později jde téměř rovnoběžně s osou  $x$ . V případě křivky reakčního poměru 0,5 : 1 není deformace tak velká, avšak i zde je patrné mírné, tentokrát konvexní, prohnutí.

Z výše uvedeného je zřejmé, že v případě závislosti doby zgelovatění na koncentraci KOH se reakční poměr 2 : 1 opět jeví jako ideální, protože jako jediný z uvedených vykazuje jasně lineární průběh. U reakčních poměrů vyšších než 2 : 1 pak se zvyšující se koncentrací dochází se zvyšující se koncentrací hydroxidu nejprve k velkému nárůstu doby zgelovatění, která se ovšem později ustálí na určité přibližně konstantní hodnotě. Naopak u poměrů nízkých (viz reakční poměr Si/Al 0,5 : 1) dochází zpočátku k menšímu nárůstu doby zgelovatění a závislost má proto lehce konvexní průběh.

## 10.2 Závislost doby zgelovatění na koncentraci hydroxidu sodného

V případě hydroxidu sodného a sodného skla byl jako zdroj hliníku opět nejprve použit  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Tato měření byla provedena pro reakční poměry Si/Al 2 : 1 a 2,5 : 1. Do koncentrace NaOH 0,7 mol / l se průběh reakce u obou poměrů jevil normální, až na velmi podobné doby zgelovatění, které s rostoucí koncentrací hydroxidu nerostly. U koncentrace NaOH 1 mol / l však již byl vzniklý produkt znatelně řidší než gely předchozí. V případě následujících produktů se však svým charakterem již nejednalo o gel, nýbrž o sraženinu, a proto nebylo možno dobu zgelovatění změřit.

Vzhledem k výše uvedeným výsledkům bylo rozhodnuto, že místo  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  použijeme jinou vhodnou hlinitou sůl neobsahující draslík. Jako náhrada byl tedy vybrán nonahydrát dusičnanu hlinitého  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Následné výsledky však měly prakticky stejný průběh jako v předchozím případě. Z těchto výsledků bylo patrné, že sodné suroviny mají na průběh reakce negativní vliv. Bylo však nutno prokázat, zda se jedná o vliv hydroxidu či vodního skla. Byly proto ještě provedeny pokusy s kombinacemi, kdy v prvním případě byla navážka  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  rozpuštěna v hydroxidu sodném a k roztoku pak bylo přidáno místo sodného draselné vodní sklo. Ve druhém případě byla v hydroxidu sodném rozpuštěna navážka  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  a opět přidáno draselné vodní sklo. V obou těchto případech však byly výsledky podobné jako u předchozích. Pro pořádek jsou doby zgelovatění pro jednotlivé kombinace surovin do koncentrace NaOH 0,7 mol / l uvedeny v následující **Tab. 8**.

**Tab. 8:** Doby zgelovatění pro sodné produkty reakčního poměru Si / Al 2 : 1 a koncentrace NaOH 0,5 až 0,7 mol / l

c <sub>NaOH</sub> [mol / l]	Doby zgelovatění [s]			
	a	b	c	d
0,5	26	15	20	13
0,6	26	18	19	13
0,7	29	18	20	10

Kde: c<sub>NaOH</sub> – koncentrace vodného roztoku hydroxidu sodného

a – NaOH +  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  + sodné vodní sklo

b – NaOH +  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  + sodné vodní sklo

c – NaOH +  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  + draselné vodní sklo



d – NaOH + Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O + draselné vodní sklo

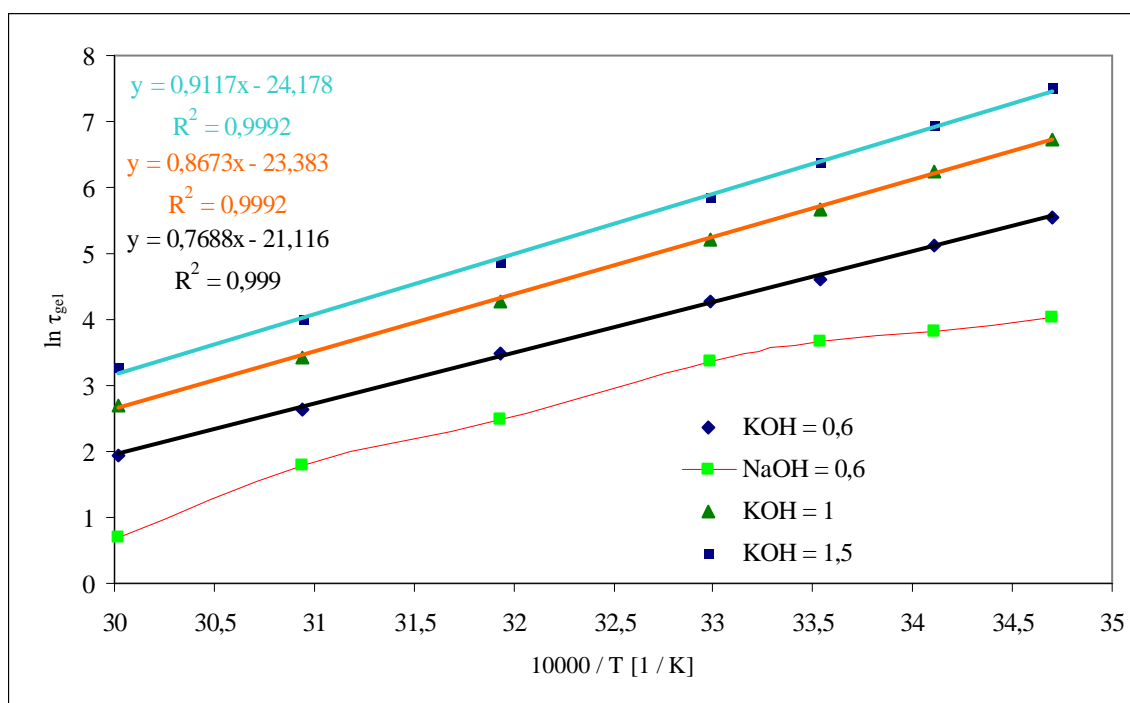
Z výše uvedené tabulky tedy vyplývá, že doba zgelovatění pro koncentrace hydroxidu sodného do 0,7 mol / l nezávisí na jeho koncentraci. U vyšších koncentrací k tvorbě gelu nedošlo a byly tímto potvrzeny poznatky z praxe při přípravě geopolymérů, které nám říkají, že draselné geopolymery jsou podstatně kvalitnější než geopolymery sodné. Zároveň došlo k potvrzení, že toto chování není způsobeno pouze sodným vodním sklem.

Pravděpodobným vysvětlením výše uvedených jevů může být opět fakt, že atomy sodíku mají v porovnání s draslíkem velký poloměr a tedy i velký hydratační obal, jenž na sebe váže velké množství vody. Při vyšších koncentracích na sebe sodík tedy váže i vodu přímo obsaženou ve struktuře gelu a dochází tak k jeho rozpadu, přičemž vzniká místo gelu sraženina.

## 11 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA REAKČNÍ TEPLITĚ PRO KOH I NaOH

V případě této závislosti byla na osu x vynesena převrácená hodnota absolutní reakční teploty a na osu y byl vynesena přirozený logaritmus hodnoty doby zgelovatění, tak abychom dostali lineární závislost. Ze směrnice této závislosti pak můžeme také vypočítat hodnotu aktivační energie reakce (viz kapitola 8.3).

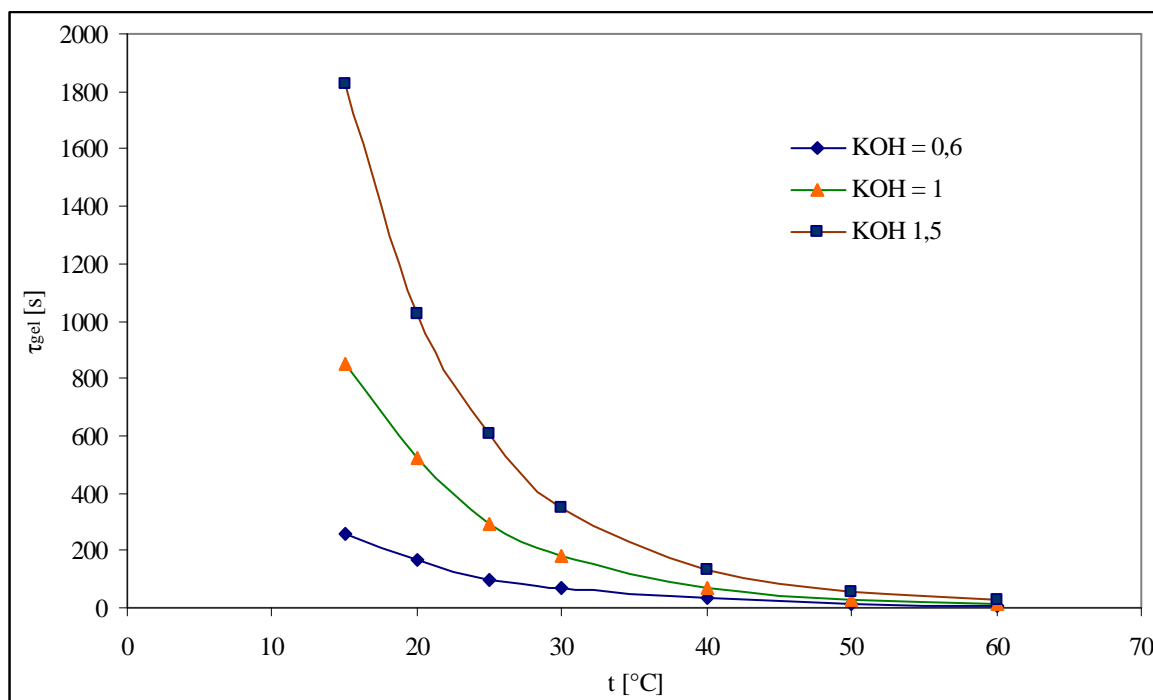
Průběhy jednotlivých naměřených závislostí jsou znázorněny na **Obr. 10**.



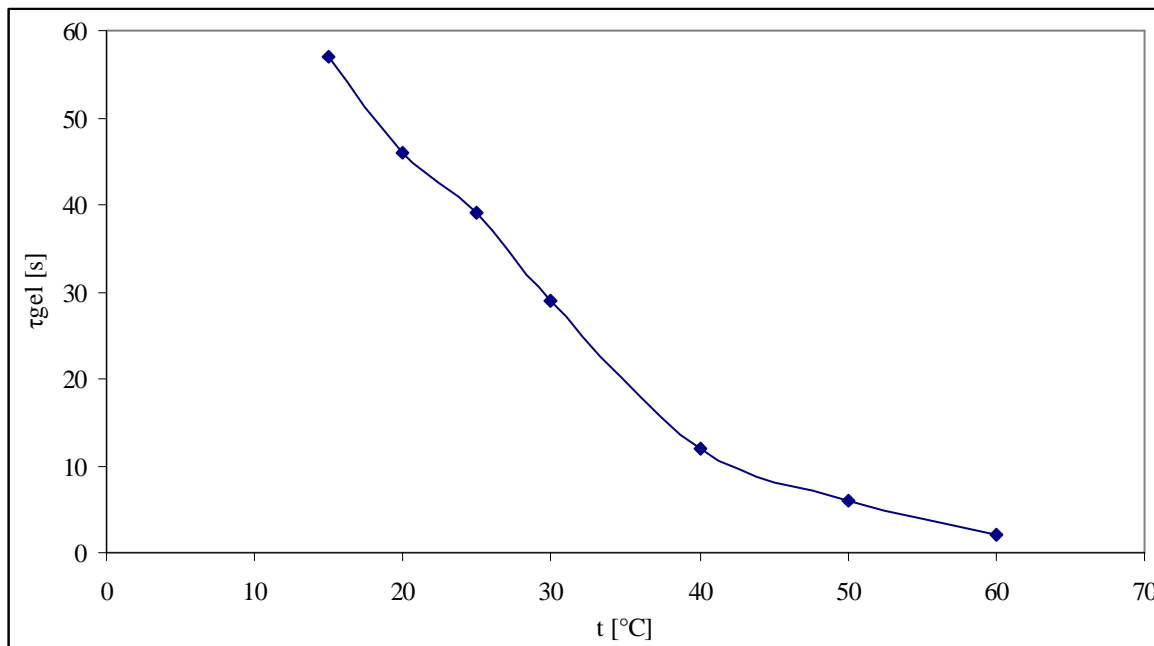
**Obr. 10:** Závislosti přirozeného logaritmu doby zgelovatění na převrácené hodnotě reakční teploty pro různé koncentrace KOH (draselné VS) a NaOH (sodné VS) o koncentraci 0,6 mol / l pro reakční poměr Si/Al 2 : 1

Z uvedeného grafu vidíme, že v případě hydroxidu draselného a draselného vodního skla mají závislosti podle očekávání zcela lineární průběh. Naopak závislost pro hydroxid sodný o koncentraci 0,6 mol / l opět vykazuje poněkud nestandardní průběh. Znovu nemůžeme vyloučit určitý vliv draslíku obsaženého v použité hlinité soli, avšak vzhledem k tomu, že závislost pro samotný draslík je lineární, jedná se zřejmě znovu o důkaz neide-

álního chování u reakcí se sodnými ionty. Naopak v případě draselných iontů se opět jedná o potvrzení, že se jedná o řádnou reakci. Pro představu, jak moc závisí doba zgelovatění teplotě jsou zde uvedeny **Obr. 11** a **Obr. 12**.



**Obr. 11:** *Závislosti doby zgelovatění na reakční teplotě reakčního poměru 2 : 1 pro různé koncentrace KOH a draselné vodní sklo*

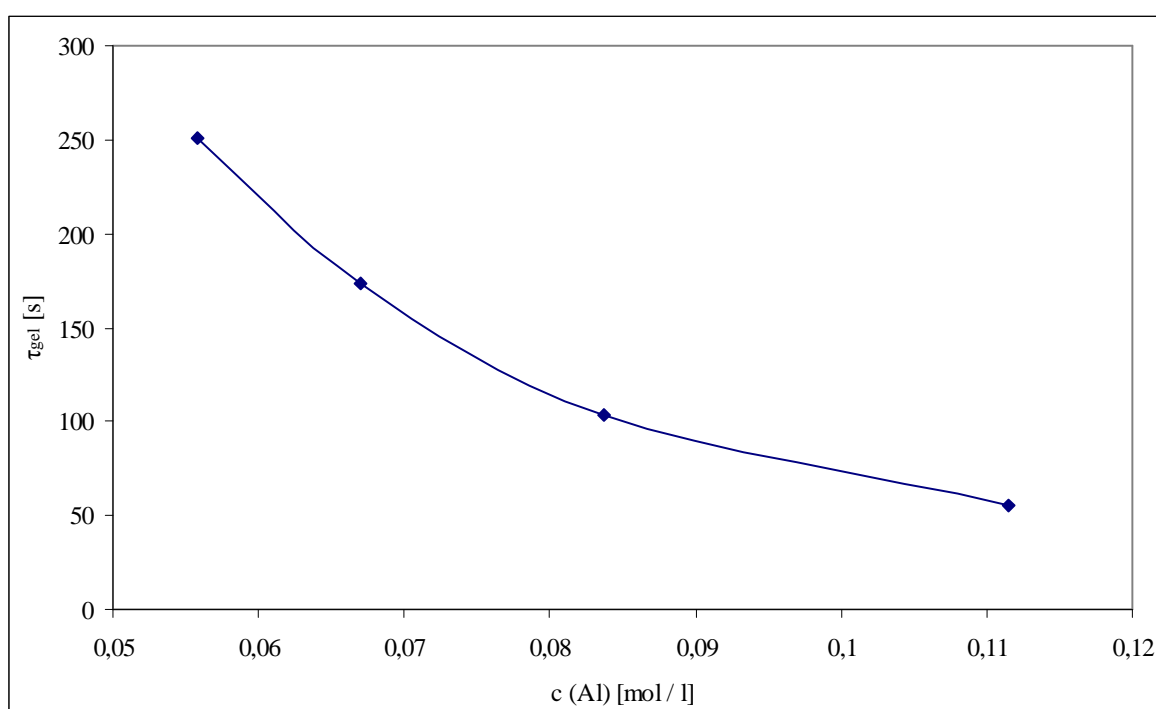


**Obr. 12:** *Závislost doby zgelovatění na reakční teplotě reakčního poměru 2 : 1 pro koncentraci NaOH 0,6 mol / l a sodné vodní sklo*

Z výše uvedených závislostí je patrné, že čím nižší teplota, tím je nárůst doby zgelovatění strmější. Zároveň je z **Obr. 12** znovu vidět neideální průběh v případě NaOH a sodného vodního skla.

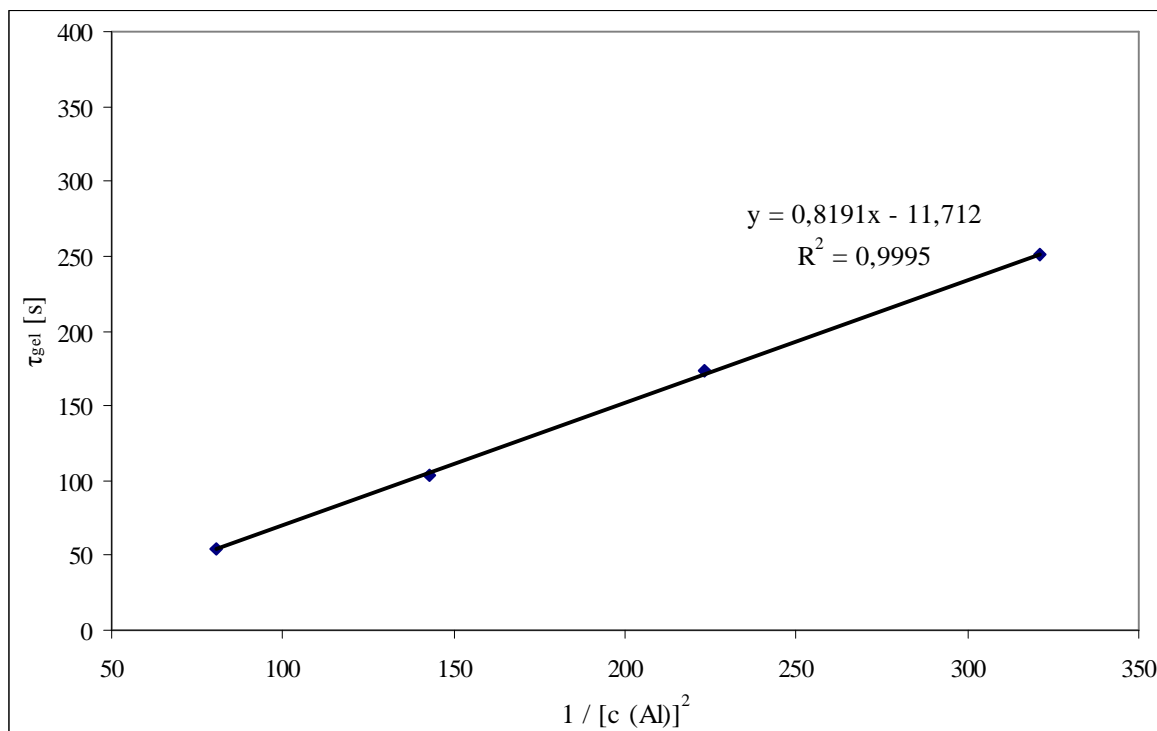
## 12 ZÁVISLOST DOBY ZGELOVATĚNÍ NA KONCENTRACI HLINÍKU PŘI KONSTANTNÍM REAKČNÍM POMĚRU Si/Al

Abychom dokázali, že zvyšování koncentrace reaktantů (pravděpodobně především hliníku) zkoumanou reakci urychluje (viz kapitola 9.1), bylo provedeno měření závislosti doby zgelovatění na koncentraci hliníku při konstantním reakčním poměru Si/Al 2 : 1 pro čtyři různé koncentrace hliníku podle postupu uvedeného v kapitole 8.4. Na Obr. 13 je znázorněn průběh této závislosti.



**Obr. 13:** Závislost doby zgelovatění na koncentraci Al při konstantním reakčním poměru Si/Al 2 : 1 pro KOH a draselné vodní sklo

Bylo tedy potvrzeno, že se vzrůstající koncentrací reaktantů se doba zgelovatění zkracuje. Pro ověření, jestli průběh reakce odpovídá teorii, byla rovněž vynesena závislost doby zgelovatění na převrácené hodnotě druhé mocniny koncentrace hliníku tak, jak bylo odvozeno z rovnice pro rychlost reakce v kapitole 8.4. Tato závislost je zobrazena na Obr. 14.



**Obr. 14:** Závislost doby zgelovatění na převrácené hodnotě druhé mocniny koncentrace Al při konstantním reakčním poměru Si/Al 2 : 1 pro KOH a draselné vodní sklo

Získaná lineární závislost opět potvrdila teoretické předpoklady a znovu dokázala, že reakce křemičitanu s hydroxohlinitanem probíhá zcela podle zákonitostí polykondenzace.

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zkoumat vlivy různých reakčních podmínek a koncentrací reaktantů na průběh reakce mezi křemičitanem a hydroxohlinitanem ve vodném roztoku, přičemž tato reakce pravděpodobně probíhá při geopolymeraci, a proto by určité poznatky zde získané mohly později nalézt uplatnění v geopolymerní praxi. Tato práce vycházela především z práce prof. Vondrušky a dr. Bednaříka [24].

Na změřených závislostech bylo prokázáno, že zkoumaná reakce svým průběhem plně odpovídá řádné polykondenzační reakci druhého řádu. Toto platí zvláště pro reakci při použití hydroxidu draselného a draselného vodního skla. V případě použití sodných surovin však dochází k určitému neideálnímu chování, kdy především při vyšších koncentracích NaOH již nevzniká gel, nýbrž sraženina. Toto neideální chování je pravděpodobně způsobeno velkým poloměrem atomu sodíku a tedy i velkým jeho hydratačním obalem, jenž na sebe váže velké množství vody.

Rovněž byly zkoumány produkty reakce pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie s cílem zjistit poměr Si/Al v těchto produktech. Bylo prokázáno, že tento poměr nezávisí na reakčním poměru Si/Al a je vždy konstantní. Naměřené hodnoty tohoto konstantního poměru se pohybovaly kolem hodnoty 2 : 1, s ohledem na přesnost kvantitativní analýzy použitého přístroje je však nutno tento údaj považovat spíše za orientační ačkoliv některé naměřené závislosti nasvědčují ideálnímu chování právě v oblasti tohoto poměru.

Problematika této reakce a uplatnění určitých poznatků z výzkumu v geopolymerní praxi, je poměrně široké téma a bude vyžadovat ještě další výzkum.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Cement místo stromů* [online]. [cit. 2008-01-03]. Dostupný z WWW: <<http://zpravy24.pantax.cz/2002/09/24.09.02.htm>>.
- [2] ZHANG, Y., SUN, W., LI, Z.: *Preparation and microstructure of K-PSDS geopolymeric binder*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007, vol. 302, s. 473-482
- [3] *Egyptské pyramidys jsou z umělého kamene* [online]. [cit. 2008-01-03]. Dostupný z WWW: <<http://pandora.idnes.cz/part/2005/12/26096>>.
- [4] SLAVÍK, R., BEDNAŘÍK, V., VONDRUŠKA, M.: *Geopolymery a jejich použití pro nakládání s odpady* [online]. [cit. 2008-01-03]. Dostupný z WWW: <[http://odpadysevis.ihned.cz/c4-10066110-18251200-E00000\\_d-geopolymery-a-jejich-pouziti-pro-nakladani-s-odpady](http://odpadysevis.ihned.cz/c4-10066110-18251200-E00000_d-geopolymery-a-jejich-pouziti-pro-nakladani-s-odpady)>.
- [5] ŠKVÁRA, F.: *Alkalicky aktivované materiály geopolymery* [online]. [cit. 2008-01-08]. Dostupný z WWW: <[http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo\\_2007.pdf](http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf)>.
- [6] GLUCHOVSKIJ, V. D.: *Gruntosilikaty*. Kijev, Gosstrojizdat, 1959. 125 s.
- [7] SCHMÜCKER, M., MACKENZIE, K. J. D.: *Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer*. Ceramics International. 2005, vol. 31, is. 3, s. 433-437
- [8] WALLAH, S. E., RANGAN, B. V.: *Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term Properties* [online]. [cit. 2008-01-08]. Dostupný z WWW: <[http://espace.lis.curtin.edu.au/archive/00000842/01/Research\\_Report\\_GC2\\_2006.pdf](http://espace.lis.curtin.edu.au/archive/00000842/01/Research_Report_GC2_2006.pdf)>.
- [9] KRIVEN, W. M., GORDON, M., BELL, J.: *Microstruture and microchemistry of fully reacted geopolymer and geopolymer composites* [online]. [cit. 2008-01-08]. Dostupný z WWW: <<http://kriven.mse.uiuc.edu/recent/geopolymers/talks/nashville%202003.pdf>>.
- [10] DODD, A., MURFIN, D.: *Dictionary of Ceramics (3<sup>rd</sup> Edition)*. London: Woodhead Publishing, 1994. 370 s.



- [11] DAVIDOVITS, J.: *Chemistry of geopolymeric systems, terminology*. Závěry z 2. mezinárodní konference o geopolymerech *Géopolymère '99*, Saint-Quentin, 1999
- [12] *Chemická podstata hmoty* [online]. [cit. 2008-01-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/podstata-hmoty.html>>.
- [13] *Normy a předpisy pro lehké betony* [online]. [cit. 2008-01-09]. Dostupný z WWW: <[http://www.liaporbeton.cz/normy\\_predpisy.php3#cnormy](http://www.liaporbeton.cz/normy_predpisy.php3#cnormy)>.
- [14] *Metakaolin KM 40, KM 60* [online]. [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.keramost.cz/cs/produkty/kaolin/metakaolin/>>.
- [15] HLAVÁČ, J.: *Základy technologie silikátů*. Praha, SNTL / ALFA, 1988. 516 s.
- [16] HANZLÍČEK, T., STEINEROVÁ, M.: *Investigation of dissolution of aluminosilicates in aqueous alkaline solution under laboratory conditions*. *Ceramics - Silikáty*. 2002, vol. 46, is. 3, s. 97-103
- [17] *Metakaolin KM 40, KM 60* [online]. [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.keramost.cz/cs/produkty/kaolin/metakaolin/>>.
- [18] *Metakaolin* [online]. [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.avekocolor.cz/ibyznys/popisy/metakaolin.pdf>>.
- [19] BOKR, P.: *Sopečná činnost a sopky* [online]. [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.gweb.cz/clanky/clanek-60/>>.
- [20] *Tefra* [online]. [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://petrol.sci.muni.cz/poznavanihornin/magmatity/tefra.htm>>.
- [21] SMITH, S. E.: *What is slag?* [online]. [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.wisegeek.com/what-is-slag.htm>>.
- [22] ANTOŠ, P., BURIAN, A.: *Vodní sklo: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Ústí nad Labem, Silchem s. r. o., 2002. 135 s.
- [23] XU, H., VAN DEVENTER, J. S. J.: *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. *International Journal of Mineral Processing*. 2000, vol. 59, is. 3, s. 247-266

- [24] BEDNAŘÍK, V., VONDRUŠKA, M.: *Polykondenzace křemičitanu a hydroxolinitanu ve vodném roztoku*. 2007
- [25] *About geopolymers* [online]. [cit. 2008-01-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.geopolymers.com.au/science/>>.
- [26] WANG, H., LI, H., YAN, F.: *Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005, vol. 268, is. 1-3, s. 1-6
- [27] *Protihlukové bariéry z nových materiálů* [online]. [cit. 2008-01-22]. Dostupný z WWW: <[http://www.enviweb.cz/?env=hluk\\_archiv\\_ggagc/Protihlukove\\_bariery\\_z\\_novych\\_materialu.html](http://www.enviweb.cz/?env=hluk_archiv_ggagc/Protihlukove_bariery_z_novych_materialu.html)>.
- [28] ŽAMBERSKÝ, M.: *Technologie výroby, vlastnosti a využití geopolymerního betonu* [online]. [cit. 2008-01-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.stavbaserver.cz/noviny/odborna-sekce/technologie-vyroby-vlastnosti-a-vyuziti-geopolymerniho-beton/>>.
- [29] HANZLÍČEK, T., STRAKA, P., STEINEROVÁ, M., PERNÁ, I.: *Geopolymer applications* [online]. [cit. 2008-01-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.claypolymers.com/download/Pres-AmmanEN.pps>>.
- [30] LI, Z., DING, Z., ZHANG, Y.: *Development of sustainable cementitious materials* [online]. [cit. 2008-01-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.cptechcenter.org/publications/sustainable/lisustainable.pdf>>.
- [31] *Polykondenzace* [online]. [cit. 2008-01-03]. Dostupný z WWW: <<http://projektafa.ic.cz/polykondenzace.htm>>.
- [32] MLEZIVA, J., KÁLAL, J.: *Základy makromolekulární chemie*. Praha, SNTL / ALFA, 1986. 380 s.
- [33] KUČERA, M.: *Vznik makromolekul I.: Obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. Brno, Vutium, 2003. 172 s.
- [34] MORTIMER, S., RYAN, A. J., STANFORD, J. L.: *Rheological Behavior and Gel-Point Determination for a Model Lewis Acid-Initiated Chain Growth Epoxy Resin*. *Macromolecules*. 2001, vol. 34, is. 9, s. 2973-2980

- [35] RUDÉ PAYRÓ, E., LLORENS LLACUNA, J.: *Rheological characterization of the gel point in sol–gel transition*. Journal of Non-Crystalline Solids. 2006, vol. 352, is. 21-22, s. 2220-2225
- [36] MACNAUGHT, G., KAROLIN, J., CLEARY, A., BIRCH, D.: *Nanoscale determination of the gel point in sol-gels* [online]. [cit. 2008-03-11]. Dostupný z WWW: <http://sensor.phys.strath.ac.uk/pdf-libra-ry/Nanoscale%20determination%20of%20the%20gel%20point%20in%20sol-gels.pdf>.
- [37] REMY, H.: *Anorganická chemie I* (český překlad). Praha, SNTL, 1961. 862 s.
- [38] PANIAS, D., ASIMIDIS, P., PASPALIARIS, I.: *Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment*. Hydrometallurgy. 2001, vol. 59, is. 1, s. 15-29
- [39] CHAMBERS, C., HOLLIDAY, A. K.: *Modern inorganic chemistry*. London, Butterworth, 1975. 455 s.
- [40] PETRUCCI, R. H., HARWOOD, W. S., HERRING, F. G., MADURA, J. D.: *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Upper Saddle River, Pearson Education, 2007, 1172 s.
- [41] ILER, R. K.: *The Chemistry of Silica*. New York, John Wiley & Sons, 1979, 866 s.
- [42] MOORE, W., J.: *Fyzikální chemie* (český překlad). Praha, SNTL, 1981. 974 s.
- [43] BRDIČKA, R., KALOUSEK, M., SCHÜTZ, A.: *Úvod do fyzikální chemie*. Praha, SNTL / ALFA, 1972. 493 s.
- [44] CIOFFI, R., MAFFUCCI, L., SANTORO, L.: *Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue*. Resources, Conservation and Recycling. 2003, vol. 40, is. 1, s. 27-38
- [45] PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J.: *Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry*. Chemical Engineering Science. 2007, vol. 62, is. 9, s. 2309-2317

- [46] PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J.: *Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling*. Chemical Engineering Science. 2007, vol. 62, is. 9, s. 2318-2329
- [47] DE SILVA, P., SAGOE-CRENSIL, K., SIRIVIVATNANON, V.: *Kinetics of geopolymerization: Role of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$* . Cement and Concrete Research. 2000, vol. 59, is. 3, s. 247-266
- [48] KRIVEN, W. M., BELL, J. L.: *Effect of alkali choice on geopolymer properties* [online]. [cit. 2008-01-08]. Dostupný z WWW: <[http://kriven.mse.uiuc.edu/recent/geopolymers/papers/cocoa\\_2004.pdf](http://kriven.mse.uiuc.edu/recent/geopolymers/papers/cocoa_2004.pdf)>.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1</b> Znárodnění struktury geopolymerní sítě [5] .....	10
<b>Obr. 2</b> Vzorek zámkové dlažby vyrobené z geopolymeru [28] .....	15
<b>Obr. 3</b> Detailní pohled na práci restaurátora při restauraci sochy za pomoci geopolymerní směsi [29].....	15
<b>Obr. 5:</b> Závislost doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al pro KOH a draselné vodní sklo.....	38
<b>Obr. 6:</b> Graf závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al po úpravách postupu .....	39
<b>Obr. 7:</b> Záznam výsledků XRF analýzy draselných produktů .....	42
<b>Obr. 8:</b> Graf závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al pro NaOH a sodné vodní sklo .....	43
<b>Obr. 9:</b> Graf závislostí doby zgelovatění na koncentraci KOH pro reakční poměry Si/Al 2 : 1 a 2,5 : 1.....	46
<b>Obr. 10:</b> Graf závislostí doby zgelovatění na koncentraci KOH pro reakční poměry Si/Al 0,5 : 1 a 4 : 1.....	47
<b>Obr. 11:</b> Závislosti přirozeného logaritmu doby zgelovatění na převrácené hodnotě reakční teploty pro různé koncentrace KOH (draselné VS) a NaOH (sodné VS) o koncentraci 0,6 mol / l pro reakční poměr Si/Al 2 : 1 .....	50
<b>Obr. 12:</b> Závislosti doby zgelovatění na reakční teplotě reakčního poměru 2 : 1 pro různé koncentrace KOH a draselné vodní sklo .....	51
<b>Obr. 13:</b> Závislost doby zgelovatění na reakční teplotě reakčního poměru 2 : 1 pro koncentraci NaOH 0,6 mol / l a sodné vodní sklo .....	52
<b>Obr. 14:</b> Závislost doby zgelovatění na koncentraci Al při konstantním reakčním poměru Si/Al 2 : 1 pro KOH a draselné vodní sklo.....	53
<b>Obr. 15:</b> Závislost doby zgelovatění na převrácené hodnotě druhé mocniny koncentrace Al při konstantním reakčním poměru Si/Al 2 : 1 pro KOH a draselné vodní sklo .....	54

**SEZNAM TABULEK**

<b>Tab. 1:</b> Molární poměry Si/Al, příslušné navážky a odpovídající objemy draselného vodního skla .....	29
<b>Tab. 2:</b> Příslušné navážky a objemy reaktantů pro měření závislosti doby zgelovatění na reakčním poměru Si/Al.....	30
<b>Tab. 3:</b> Molární poměry Si/Al, příslušné navážky a odpovídající objemy sodného vodního skla .....	31
<b>Tab. 4:</b> Navážky a látková množství reaktantů pro měření závislosti doby zgelovatění na jejich koncentraci při jejich konstantním poměru .....	34
<b>Tab. 5:</b> Hmotnosti vzorků draselného vodního skla.....	41
<b>Tab. 6:</b> Poměry Si/Al a K/Al v produktech získané pomocí XRF analýzy pro draselné produkty .....	42
<b>Tab. 7:</b> Poměry Si/Al v produktech získané pomocí XRF analýzy pro sodné produkty.....	45
<b>Tab. 8:</b> Doby zgelovatění pro sodné produkty reakčního poměru Si /Al 2 : 1 a koncentrace NaOH 0,5 až 0,7 mol / l .....	48