

Testování reaktivity surovin pro geopolymerní reakci

Bc. Tomáš Machovský

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš MACHOVSKÝ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Testování reaktivity surovin pro geopolymerní**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši o testování surovin pro geopolymerní a o hodnocení vlastností geopolymerní.
2. Pokuste se v literatuře vyhledat analytické metody pro stanovení Si a Al ve vodných roztocích.
3. Provedte vyluhování zadaných surovin ve vodném roztoku alkalického hydroxidu a ve vyluzích stanovte koncentrace Si a Al.
4. Pokuste se nalézt korelaci mezi koncentracemi Si a Al ve vyluzích a vlastnostmi geopolymerní připravených z daných surovin.
5. Výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Veškerá dostupná literatura, internet, mezinárodní vědecké a odborné časopisy

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

9. února 2009

Termín odevzdání diplomové práce:

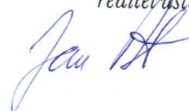
15. května 2009

Ve Zlíně dne 10. února 2009


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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



ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá testováním surovin pro geopolymeraci. Experimentálně bylo prováděno vyluhování zadaných surovin ve vodném roztoku alkalického hydroxidu a ve výluzích byla stanovena koncentrace Al a Si pomocí UV-VIS spektrofotometru. Na základě zjištěných poznatků a provedené analýzy výluhů byla ověřována hypotéza, zda ke tvorbě geopolymeru dochází pouze rozpuštěným Al a Si. Rovněž byl učiněn pokus navrhnout novou recepturu pro geopolymeraci.

Klíčová slova: geopolymerace, suroviny, reaktivita, stanovení Al, stanovení Si, UV-VIS spektrofotometr

ABSTRACT

Theses deals with testing raw materials for geopolymerization. Experimental leaching of a set of raw materials in aqueous solution of alkaline hydroxide was carried out and concentrations of Al and Si in the leachates were determined using UV-VIS spectrophotometric method. On the basis of obtained findings and analytical results the hypothesis the geopolymer is formed only from dissolved Al and Si was verified. We have also tried to propose a new formula for geopolymerization.

Keywords: geopolymerization, raw materials, reactivity, determination of Al, determination of Si, UV-VIS spectrophotometry

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za poskytnuté rady a četné konzultace, které mi velmi pomohly ve vypracování mé diplomové práce. Dále děkuji za všestrannou pomoc svému konzultantovi Ing. Romanu Slavíkovi a také všem pracovníkům analytické laboratoře za ochotu a pomoc při práci na experimentální části.

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

Ve Zlíně, dne 15.5.2009

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 CHARAKTERISTIKA GEOPOLYMERŮ	10
1.1 STRUKTURA GEOPOLYMERŮ	10
1.2 VLATNOSTI GEOPOLYMERŮ	12
1.3 SUROVINY PRO PŘÍPRAVU GEOPOLYMERŮ	13
1.3.1 Suroviny z přírodního materiálu	14
1.3.2 Suroviny z odpadních materiálů.....	14
1.4 MECHANISMUS GEOPOLYMERACE	16
1.5 POLYKONDENZACE.....	17
1.5.1 Polykondenzace v roztoku	17
1.6 STANOVENÍ REAKTIVITY GEOPOLYMERACE.....	18
2 ANALYTICKÉ METODY	19
2.1 ANALYTICKÉ METODY PRO STANOVENÍ HLINÍKU A KŘEMÍKU	19
2.1.1 Atomová absorpční spektrometrie	19
2.1.2 Atomová emisní spektrometrie	20
2.1.3 Infračervená spektrometrie.....	20
2.1.4 Vážková analýza (gravimetrie)	20
2.1.5 Odměrná analýza (volumetrie).....	20
2.1.6 Spektrofluorimetrická metoda pro stanovení hliníku pomocí alizarinové červeně PS	21
II PRAKTICKÁ ČÁST	23
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	24
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	25
3.3 POUŽITÉ METODY	26
3.3.1 Vyluhování surovin v roztoku KOH	26
3.3.2 Spektrofotometrické stanovení Al.....	26
3.3.3 Spektrofotometrické stanovení SiO ₂	29
3.4 XRF ANALÝZA SUROVIN	32
3.5 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	32
3.6 VÁŽKOVÉ STANOVENÍ ÚBYTKU HMOTNOSTI SUROVINY PŘI VYLUHOVÁNÍ V 2 M- KOH	33
3.7 VÍCENÁSOBNÉ VYLUHOVÁNÍ SUROVINY V ROZTOKU KOH	33
3.8 STANOVENÍ REAKTIVNÍHO POVRCHU SUROVINY	33
3.8.1 Vyluhování suroviny v roztoku Al nebo Si.....	34

III	VÝSLEDKY A DISKUZE	35
4	SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ AL A SI	36
4.1	TEST VYLUHOVATELNOSTI	38
4.2	VLIV DOBY VYLUHOVÁNÍ, KONCENTRACE KOH A TEPLoty NA VYLUHOVATELNOST	45
4.3	STANOVENÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ STŘELEČ 650/6 POMOCÍ XRF	46
4.4	TEST PEVNOSTI ZKUŠEBNÍCH TĚLES	47
4.5	VÝSLEDKY VÁŽKOVÉHO STANOVENÍ ÚBYTKU HMOTNOSTNÍHO PŘI VYLUHOVÁNÍ	47
4.6	TEST VÍCENÁSOBNÉHO VYLUHOVÁNÍ	47
4.7	STANOVENÍ REAKTIVNÍHO AL A SI V PEVNÉ SUROVINĚ	49
	ZÁVĚR.....	51
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	56
	SEZNAM OBRÁZKŮ	57
	SEZNAM TABULEK	58

ÚVOD

Rozvoj geopolymerních aplikací proběhl zejména ve druhé polovině minulého století a trvá dodnes. Geopolymer se vytváří v průběhu reakce mezi materiálem obsahujícím oxid křemičitý a oxid hlinitý a alkalickým roztokem křemičitanu (vodní sklo). Výsledný produkt vykazuje proti klasickým stavebním materiálům řadu předností jako je lepší chemická a tepelná odolnost. Geopolymery jsou v poslední době středem zájmu v řadě průmyslových odvětví. Jako materiál se používají při pozemních a dopravních stavbách, v úložištích nebezpečných odpadů, dále např. jsou z něj vyrobeny destičky štítů raketoplánů nebo kostní náhrady v lidském těle [1]. Jeho potenciální využití je velmi široké. Mimo jiné se uvádí, že při výrobě geopolymery vzniká šestkrát méně oxidu uhličitého než při výrobě cementu [2]. Svět musí snížit produkci skleníkových plynů, a proto používání geopolymery je jedna z možností, která by mohla přispět k řešení tohoto problému. Po vyřešení požadovaných předpisů a norem by mohl geopolymer zaujmout pozici jako plnohodnotný doplněk cementu a betonu.

Výsledky získané při laboratorním výzkumu pomáhají významně korigovat či zcela měnit náhledy na mnohé procesy. Z širší problematiky vplynuly i problémy s výběrem vhodných metod pro tuto práci. Jsou zde však zařazena hlavně běžně používané a snadněji dostupné klasické i instrumentální metody a chemické analýzy. Jako surovina se pro přípravu geopolymery vedle tradiční suroviny (kaolinit) využívají také odpadní druhotné suroviny. Receptura pro přípravu geopolymery je zpravidla vyvíjena empiricky, dosud schází exaktní postup návrhu receptury, který by vycházel z čistě chemického složení případně experimentálního testu reaktivity.

Cílem mé diplomové práce je vyvinout test reaktivity založený na stanovení obsahu vyloužitelného hliníku a křemíku v daných surovinách a následně navrhnout novou recepturu pro geopolymer, který by mohl být aplikován v různých oblastech, měl by vycházet z dostupných surovin a měl by být cenově přijatelný pro všeobecné použití.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA GEOPOLYMERŮ

V letech 1976-1979 navrhl Davidovits nový pojem geopolymery. Podle Davidovitsovy definice je geopolymery produkt, který vzniká anorganickou polykondenzací tzv. geopolymeryací [3]. Geopolymery patří mezi alkalické alumosilikáty. Jsou to materiály, které obsahují křemík, hliník a alkalický prvek jako sodík či draslík. V přírodě se podobné materiály vyskytují jako krystalické. Geopolymery nevznikají geologickými procesy, ale jsou uměle připravené [4]. Název geopolymery hlavně popisuje způsob přípravy materiálu (GEOsyntéza) a pak využívá přirovnání výsledného produktu k běžně používanému materiálu, jakým jsou plasty (POLYMER) [5]. Jsou to materiály na rozhraní mezi hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály [6].

1.1 Struktura geopolymery

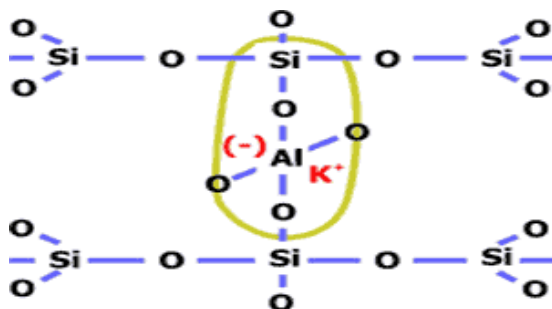
V důsledku chemické reakce alumosilikátových látek vzniká trojrozměrná polymerní síť. Pro tyto alumosilikátové amorfnní látky navrhl Davidovits terminologii polysialátů, což znamená poly (silico-oxo-aluminate) v závislosti na poměru Si /Al [3].

Jejich empirický vzorec je :



kde M je atom K, Na nebo Ca, n je stupeň polykondenzace a z je 1,2,3 nebo vyšší, až do 32.

Síťové útvary jsou složeny z SiO_4 a AlO_4 tetraedrů spojené O můstky, kde následně vytváří řetězce či kruhy spojené Si-O-Al můstky. Kationty (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) musí vyrovnávat negativní náboj na Al, je znázorněn na obr. 1, tyto kationty jsou přítomny v dutinách polymerní kostry [3].



obr. 1 způsob vazby polysialátů [6]

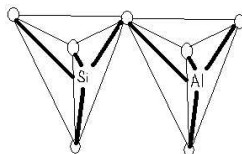
Geopolymer může mít jednu ze tří základních forem podle poměrů Si /Al (Davidovits 1999)

obr. 2 – obr. 4 [3]:

1. *Polysialáty* :

Si /Al = 1

(-Si-O-Al-O-)

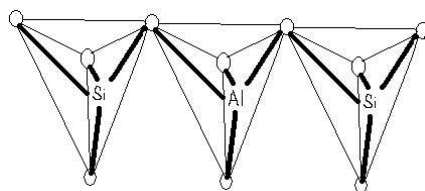


Obr. 2 Prostorové uspořádání PS [7]

2. *Polysiloxo-sialáty* :

Si /Al = 2

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

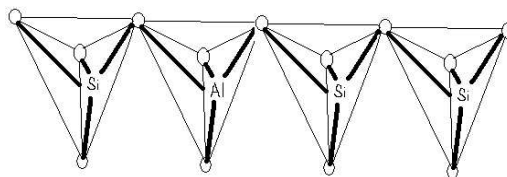


Obr. 3 Prostorové uspořádání PSS [7]

3. *Polydisiloxo-sialáty* :

Si /Al = 3

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



Obr. 4 Prostorové uspořádání PSDS [7]

Celková geopolymerní struktura je vysoce tepelně stabilní, může bez známek deformace, v závislosti na typu geopolymeru odolat teplotám až 1400 °C [7].

Geopolymerace je složitý a ještě dosud ne zcela plně popsán proces, kdy při reakci alumosilikátové látky v silně alkalickém prostředí dochází k rozrušení Si-O-Si vazeb a přes roztok se později zřejmě mechanismem polykondenzace vytvářejí nové fáze. Hlavním rysem reakce je průnik atomů Al do původní Si-O-Si struktury. A následně vznikají alumosilikátové gely (zeolitické prekurzory). Podle charakteru výchozích surovin a podmínek reakce se mohou vytvářet amorfni (gelové) nebo krystalické látky. V procesu geopolymerace hraje velkou roli koncentrace pevné fáze. Ve značně zředěných suspenzích, kde w je větší než 1—10 vznikají převážně krystalické produkty typu zeolitů (analcim, hydrosodalit a další). Tento postup je využívám pro

syntézu umělých zeolitů. Při vyšší koncentraci pevné fáze v suspenzi, kde w je nižší než 1 se vytvářejí převážně amorfní produkty [3],[8].

1.2 Vlastnosti geopolymérů

Geopolymerní materiály jsou podobné skelným materiálům. Oba materiály mají podobné trojrozměrné uspořádání avšak ve struktuře skla není přítomna voda a sklo je prakticky neporézní materiál. Geopolymerní materiály mají také podobnost k portlandskému cementu, neboť odolávají po zatvrdnutí působení vody, proto se jedná o hydraulické pojivo. Při tvrdnutí portlandského cementu je voda spotřebována na tvorbu hydrátu, zatímco při tvrdnutí geopolymery zůstává ve struktuře, kde slouží jako reakční prostředí [3]. Co se týče fyzikálních vlastností, tak geopolymery jsou pevné polymerní sloučeniny odolné vůči teplotě, zředěným kyselinám a zásadám. Avšak tyto vlastnosti závisí na surovinách a také na podmínkách geopolymery [9].

Můžeme říci, že vykazují větší teplotní stálost než beton, kdy beton se začíná rozpadat při teplotě 300 °C, zatímco u geopolymery je to nad 1000 °C [6,9]. Pevnost v tlaku se pohybuje u geopolymery v závislosti na druhu plniva a způsobu přípravy mezi 10 —60 MPa [6].

Třemi hlavními vlastnostmi, kterými převyšují geopolymery komerční materiály jsou [10, 11]:

1. Geopolymery se velmi snadno připravují a nevyžadují vysoké teploty.
2. Geopolymerní směsi mají vyšší tepelnou odolnost než směsi organické. Testy vzplanutí geopolymerních materiálů obsahujících uhlíkové vlákna ukázaly, že nebudou hořet vůbec, bez ohledu na to, kolik času pro zapálení materiálu ponecháme.
3. Mechanické vlastnosti geopolymerních směsí jsou stejně dobré, jako jsou vlastnosti organické směsi.

Kromě toho geopolymery odolávají všem organickým rozpouštědlům (mohou podléhat pouze silným kyselinám, např. kyselina chlorovodíková).

Geopolymery mají mnoho výhod v porovnání s keramikou, plasty a organickými směsnými materiály. A to je hojnost materiálních zdrojů, nízké emise CO_2 , nízkou energetickou spotřebu, velmi vysokou trvanlivost, dále nevyžadují vysokou teplotu, rychle dochází k vytvrzování, snadná příprava a manipulace a jednoduchá výrobní technika, která zajistí nízké výrobní náklady [11,12].

Davidovits (1999) navrhl možné aplikace geopolymérů v závislosti na molárním poměru Si/Al, jak jsou uvedeny v **tab.1**.

Tab. 1. Aplikace geopolymérů dle molárního poměru Si/Al [10]:

Si/Al	Aplikace
1	Cihly, keramika, protipožární ochrana
2	Cement s nízkým obsahem CO_2 , beton, zapouzdření radioaktivního a toxického odpadu
3	Žárovzdorné směsi, slévarenské formy, kompozity se skleněnými vlákny
>3	Těsnící materiál pro průmysl
20 - 35	Ohnivzdorné a žárovzdorné vláknové kompozity

Mezi další příklady používání geopolymerních materiálů v praxi lze uvést např. výrobu železničních pražců založených na geopolymerním betonu. Palomo a kolektiv [13] zjistili, že lze pro výrobu betonových konstrukčních prvků z geopolymerního betonu použít technologii výroby běžného betonu. Smrštění objemu po sušení bylo zanedbatelné.

1.3 Suroviny pro přípravu geopolymérů

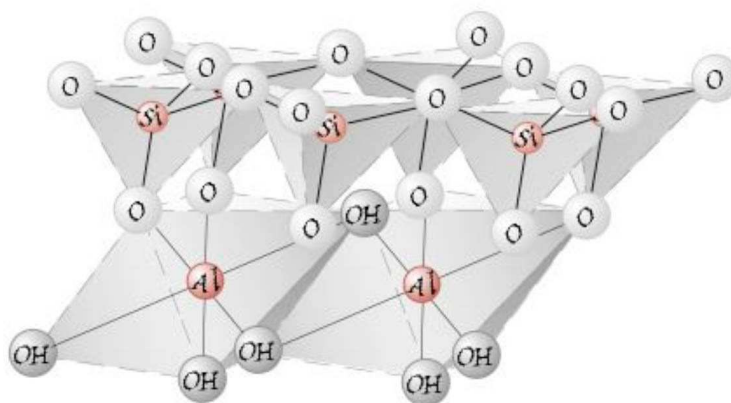
Pro přípravu geopolymérů lze využít několik surovin, které vykazují přítomnost hlinitokřemičitého materiálu. Jedná se především o přírodní materiály např. kaolin nebo vulkanické materiály např. pucolány, ale také lze použít materiály z druhotných surovin např. popílek, strusky apod.

1.3.1 Suroviny z přírodního materiálu

Přírodních surovin neboli materiálů z primárních zdrojů s obsahem Al-Si existuje široká škála a mohly by sloužit jako možný zdroj surovin pro syntézu geopolymérů.

Jílovité materiály

Z jílovitých materiálů se k přípravě geopolymérů využívá metakaolin, což je mletý, tepelně upravený plavený kaolin. Kde základní složkou je minerál kaolinit, jehož struktura je zobrazena na **obr. 5**, která je tvořena jednou tetraedrickou a jednou dioktaedrickou sítí s triklinickou krystalizační symetrií. Kaolinit má chemický vzorec $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Tvoří se zvětváním živců. Příprava metakaolinu spočívá v tom, že dochází k zahřátí kaolinu na teplotu kolem 500-600 °C a následně dochází ke ztrátě strukturní vody z kaolinitu, a ten se přeměňuje na metakaolinit. Tento proces se nazývá kalcinace a je velmi důležitý pro dosažení rozpustnosti materiálu, a také zvyšuje reaktivitu oproti surovému kaolinu v alkalickém vodném prostředí [14,15].



Obr. 5 Schematické znázornění struktury kaolinitu [16].

Materiály z vulkanického původu

Další přírodní materiály, které jsou vhodné pro přípravu geopolymérů jsou materiály pocházející ze sopečné činnosti. Sopečné materiály zahrnují přírodní pucolány (sopečný popel), které patří mezi hydraulicky aktivní látky, dále zde patří čedič, vulkanické sklo a vulkanická tuf [14].

1.3.2 Suroviny z odpadních materiálů

Zde to jsou vedlejší produkty ze sekundárního zdroje, které vznikají z nejrůznějších výrobních nebo odpadů z nejrůznějších zdrojů.

Popely, popílky

Jsou to odpady vzniklé při spalování uhlí při teplotách až 1600 °C. Zrnka popílku jsou velikostně v rozmezí od 1 μm až do 150 μm. Hlavní vliv na složení má typ uhlí, kde fyzikální a chemické vlastnosti závisí na spalovacím procesu, tvaru zrn a zdroji těžby. Pro použití jako suroviny pro geopolymerci musí splňovat určité požadavky. Zde je důležitý obsah křemíku a hliníku, také nesmí obsahovat velké množství těžkých kovů nebo jiných zdraví škodlivých látek, aby nedošlo ke kontaminaci životního prostředí [14].

Strusky(škváry)

Struska je vedlejším produktem při výrobě surového železa ve vysoké peci. Vzniká rychlým ochlazením taveniny nacházející se nad roztaveným železem. Po rozemletí vykazuje struska pucolánové vlastnosti tj. s alkalickými roztoky vznikají pevné materiály. Strusky jsou převážně z oxidů s příměsemi sloučenin síry, fosforu a kovových částic [14,17]. Co se týče povrchu strusek, mají obvykle semikrystalické mikrostruktury. Struska je odpadní a tedy levnější materiál pro přípravu geopolimerů. [17].

Keramické odpady

Jedná se o jakékoliv materiály, které jsou složeny z hlinitokřemičitých materiálů. Je to např. dlaždicový a sanitární porcelán, rozbité zdivo s vysokým obsahem cihlového materiálu a žáruvzdorné materiály (šamot) [14].

Alkalické roztoky

Je to vodní roztok alkalického křemičitanu, který má při geopolymerci především význam jako zdroj křemičitanu a sodných či draselných iontů do systému. Je směsí hydroxidu sodného (NaOH) nebo hydroxidu draselného (KOH) a křemičitanu sodného (Na_2SiO_3) nebo křemičitanu draselného (K_2SiO_3). Typ alkalického roztoku hraje velmi důležitou roli při polymeračním procesu, protože reakce probíhá rychleji, pokud alkalický roztok obsahuje křemičitan, oproti použití alkalického hydroxidu. Rozlišujeme vodní skla sodná, draselná nebo lithná, která se používají pouze výjimečně [18, 19].

Vodní sklo ve formě roztoku je dobře rozpustné, kdežto v pevné formě se rozpouští velmi pomalu. Geopolymery připravené s použitím draselného vodního skla mají vyšší pevnost v tlaku než ty, které jsou připravené ze sodného vodního skla [19].

Podle studie o geopolymerci, profesori Hua Xu a van Deventer potvrdili, že přidáním roztoku křemičitanu sodného do roztoku hydroxidu sodného se značně urychluje fáze rozpouštění. Dále

Rangan a van Deventer ukázali, že při použití hydroxidu draselného lze dosáhnout lepších výsledků pevností při namáhání v tlaku [20,21]. Dále zjistili zkoumáním 16 různých Al-Si minerálů, že roztok NaOH zpravidla rozpouštěl vyšší množství minerálů než roztok KOH [22].

1.4 Mechanismus geopolymery

Mechanismus geopolymery zahrnuje tři následující kroky. Nicméně, tyto kroky se vzájemně překrývají a vyskytují se téměř současně, což je obtížné izolovat a zkoumat každou z nich odděleně [10]:

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

Pokud se základní materiál (např. kalcinovaný kaolinit) dostane do kontaktu s alkalickým roztokem, pak dochází k rozpouštění základního materiálu (Al_2O_3 a SiO_2) a z pevné látky do roztoku budou přecházet v podobě křemičitanu a tetrahydroxohlinitanu. Rozsah rozpouštění hlavně závisí na koncentraci zásaditého roztoku a na složení základního hlinito-křemičitého materiálu, dále potom na kationtu alkalického kovu v zásaditém roztoku, na rychlosti míchání a na době rozpouštění [7, 9, 23].

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

Po rozpouštění části Al_2O_3 a SiO_2 z povrchu, začíná tato část difundovat do gelové fáze. To způsobuje snížení koncentrace těchto složek na povrchu hlinito-křemičitých částic. To způsobuje další rozpouštění Al_2O_3 a SiO_2 z povrchu. Za důležité faktory, které se odehrávají během difúzního kroku je považován čas a intenzita míchání [23, 24].

3. Polykondenzace / polymerace monomerů do polymerických struktur:

Při geopolymery se přidává jedna z nejdůležitějších reagujících látek a to je křemičitan. Křemičitan podléhá polykondenzaci s hlinitanem až do doby než se Al_2O_3 rozpustí z povrchu hlinito-křemičitanového materiálu. Za důležité faktory, které ovlivňují polykondenzaci mezi tetrahydroxohlinitanem a křemičitanem patří vyšší pH, vyšší teplota a velikost atomu kationtu alkalického kovu [7, 24].

Voda je uvolňovaná během chemické reakce, ke které dochází při tvorbě geopolymérů. Tato voda je vylučovaná z geopolymerní matrice během vytvrzování a další doby sušení. Odchází nespojitými nanopóry v matrici. Voda slouží v geopolymerační směsi jako reaktivní prostředí ve kterém se rozpouští reakční komponenty a navíc usnadňuje zpracovatelnost směsi během manipulace [10].

1.5 Polykondenzace

Polykondenzace je stupňovitá polyreakce, kde reagují dva stejné nebo různé monomery, které obsahují dvě nebo více reakčních funkčních skupin. Při reakci nevzniká pouze polymer, ale vzniká také nízkomolekulární produkt (např. voda, methanol nebo amoniak případně chlorovodík) [25, 26]. Výhodou je, že polykondenzaci můžeme v libovolně zvoleném stádiu zastavit a později v ní opět pokračovat. Tento postup se často využívá při přípravě zesíťovaných polymerů. Jestliže byla polykondenzace přerušena dříve, než došlo ke vzniku gelu, je možno získat produkty rozpustné a tavitelné [25].

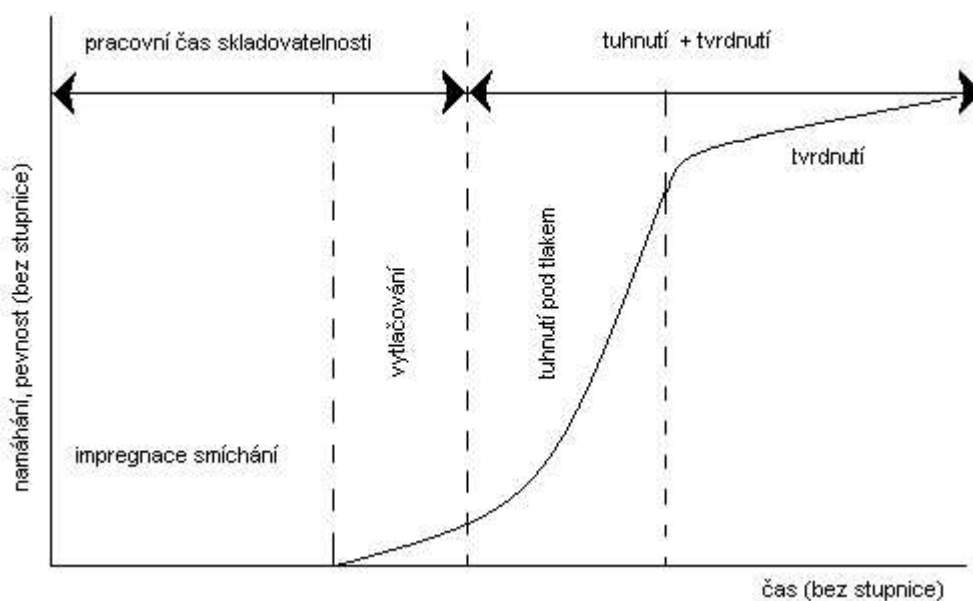
1.5.1 Polykondenzace v roztoku

Je to polykondenzace, která kromě výchozích monomerů má ještě jednu složku – rozpouštědlo. Při tomto typu polykondenzace má velký vliv na rychlost reakce a dosažitelnou molární hmotnost koncentrace rozpouštědla a jeho povaha. Existuje několik variant pro rozpouštění monomerů. Oba monomery jsou rozpouštěny ve stejném rozpouštědle nebo každý v jiném a pak smíchány nebo že se k tavenině monomerů přidává rozpouštědlo. U geopolymerační směsi probíhá rozpouštění směsi obou monomerů, obsažených ve výchozí hlinitokřemičité surovině, v alkalickém vodném roztoku [25, 27].

1.6 Stanovení reaktivity geopolymery

Diplomové práce mých předchůdců Slavík [28] a Opravilová [7], se věnovali a navrhli testování reaktivity geopolymerních surovin na základě konduktivity a pH výluhu připravených zkušebních těles. Tento test autoři aplikovali na řadu různých surovin, mimo jiné na ložový popel ze spalování uhlí. Ukázalo se však, že vzorky měly vlivem spalování různých druhů uhlí velmi rozdílné složení a vlastnosti a nebylo tedy možno najít univerzální optimální podmínky pro přípravu geopolymery. Dobré výsledky dává pro přírodní materiály obsahující kaolinit, avšak pro testované druhotné suroviny jsou výsledky rozporuplné [7]. Autoři Ganor, Mogollón a Lasaga [29] testovali vliv pH na rozpouštění kaolinitu, ale pouze v kyselém prostředí.

Profesor Joseph Davidovits publikoval ve své knížce [30], v kapitole 18.2 stanovení geopolymerní reaktivity, že neexistuje žádný vztah mezi rozsahem rozpouštění v 5M nebo 10M KOH - NaOH a reaktivitou suroviny. Proto se musí vyvinout jiný systém, jehož cílem je poskytnout praktické informace. Jedna z možností je používání K-silikátového roztoku s molárním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 1,25$ tzv. Ksil 1,25 při 50 % ve vodě. Geopolymerizační proces lze kategorizovat do čtyř fází viz. obr. 6. Zobrazuje čtyři etapy, k níž došlo během geopolymery. Pracovní doba nebo-li skladovatelnost je vyjádřena v minutách a hodinách. Tato doba umožňuje impregnaci vláken nebo důkladné míchání s plnivem. V další etapě se odehrává vytlačování fáze, ve které je formovatelná hmota. V průběhu třetí fáze – nastavení, se pracuje pod tlakem, který udržuje lepší soudržnost a zhušťování.



Obr. 6 Čtyři fáze geopolymery [30].

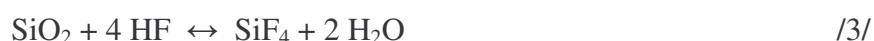
2 ANALYTICKÉ METODY

2.1 Analytické metody pro stanovení hliníku a křemíku

Křemík se nejčastěji vyskytuje ve formě křemičitanů např. (křemene, živce, kaolinu, jílu, zeolitů, skla, strusky). Z chemických reakcí je pro důkaz a pro spektrofotometrické stanovení křemičitanu významná tvorba žluté molybdatokřemičité kyseliny, kterou lze selektivně redukovat např. benzidinem na molybdenovou modř za současného vzniku benzidinové modři [31]:



Velká množství křemíku se obvykle stanovují nepřímo gravimetricky z rozdílu hmotnosti izolované kyseliny křemičité a zbytku po odkouření SiF_4 vzniklého po reakci s HF [31]:



Atomovou absorpční popř. emisní spektrometrií lze stanovit nanogramová množství Si.

2.1.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je metoda kvantitativní elementární analýzy pro více než 60 prvků. Jde především o stanovení obsahu Na, K, Ca, Mg, Si, Al, ale i těžkých kovů. Je vhodná pro vzorky, které jsou ve formě zředěných roztoků, vodných i nevodných a pro plyny. Citlivost stanovení prvků se udává v ppm (parts per million). Citlivostí se zde rozumí koncentrace prvku v roztoku, který rozprašováním do plamene vyvolá absorptanci 1 % , kde 1 ppm odpovídá koncentraci 1 mg/l popř. 1 µg/ml [31, 32]. Použití AAS předpokládá převedení látky z roztoku na formu volných atomů v plynné fázi tzv. atomizace. Tento proces vyžaduje prostředí s vysokou teplotou (2000 - 3000 K), což představuje klíčový problém celé metodiky. Sledované záření má rozmezí vlnových délek 190 až 850 nm. Atomová absorpční spektroskopie patří mezi perspektivní fyzikálně chemické metody [32].

Metody AAS jsou metodami porovnávacími. Při stanovení koncentrace prvku ve vzorku vycházíme z naměřené absorbance, kterou následně porovnáme s absorbancemi standardů metodou kalibrační křivky, popř. metodou standardního přídatku [31].

2.1.2 Atomová emisní spektrometrie

Atomová emisní spektroskopie (AES) zahrnuje několik metodik pro elementární kvantitativní a kvalitativní analýzu téměř všech prvků, a to zejména kovových. Pro vznik spekter je nutno nejdříve převést vzorek do plynného prostředí s vysokou teplotou, kde se sloučeniny rozpadnou až na volné atomy. Teplota pro emisi většiny prvků musí být vyšší než u metody AAS (až 10^4 K), aby srážkovým mechanismem došlo k excitaci atomů ze základního do energeticky bohatšího záření. Složitost spektra a počet čar roste u prvků ve směru od první k osmé skupině periodické tabulky [31].

Atomový emisní spektrometr se skládá z budícího zdroje, optického spektrometru a elektroniky s výpočetním systémem [33].

2.1.3 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie (FTIR) je nedestruktivní metoda, která zkoumá absorpční pásy v infračervené oblasti elektromagnetického spektra, odpovídající změnám vibračních stavů chemických vazeb nebo funkčních skupin. Používá se pro analýzu a identifikaci funkčních skupin, lze charakterizovat skupiny SiO, AlO v silikátech [34].

2.1.4 Vážková analýza (gravimetrie)

Při vážkové analýze se hledaný prvek izoluje jako nerozpustná sloučenina definovaného složení a její množství se zjistí vážením. Postup je následující. K odpipetovanému alikvotnímu dílu zásobního roztoku se přidá vhodné činidlo, s kterým vytvoří stanovovaná složka špatně rozpustnou sraženinu. Sraženina se pak odfiltruje a na filtru promývá vhodným rozpouštědlem, aby se vymyly snadno rozpustné soli. Takto získaná čistá sraženina se pak vysuší (často se i s filtračním papírkem žihá v kelímku, kde papír bezezbytku shoří) a váží [31]. Vážkové stanovení SiO₂ je popsáno již v kapitole 2.1.

2.1.5 Odměrná analýza (volumetrie)

Odměrná analýza je analytická metoda založená na titraci. Volumetrie je přímá metoda, založená na konkrétní chemické reakci. Metody odměrné analýzy lze využít pro stanovení vyšších obsahů některých prvků [34].

Podle charakteru probíhající reakce rozlišujeme několik typů odměrných stanovení:

Alkalimetrické stanovení SiO₂:

Odvážený vzorek se vloží do platinového či teflonového kelímku a zalije se přebytkem kyseliny fluorovodíkové. Poté se kelímek vloží do nádoby a zakryje miskou a vše se zasype tuhou draselnou solí. Mírným zahříváním se rozkládají silikáty a dochází k uvolňování plynného SiF₄, který uniká z reakčního kelímku. Při styku s draselnou solí se převádí na fluorokřemičitan draselný, který se vyznačuje špatnou rozpustností ve vodě. Poté se tuhá fáze vaří s vodou, kde fluorokřemičitan draselný hydrolyzuje na [34]:



poté se titruje odměrným roztokem hydroxidu sodného:



Komplexometrické stanovení Al:

Zde se do okyseleného alikvótu nalije roztok Komplexonu. Hliník a rušící kationty vytvoří příslušné komplexy:



přebytek komplexonu se ztitruje odměrným roztokem octanu zinečnatého:



poté se přidá fluorid, který vytěsňuje Al z komplexu:



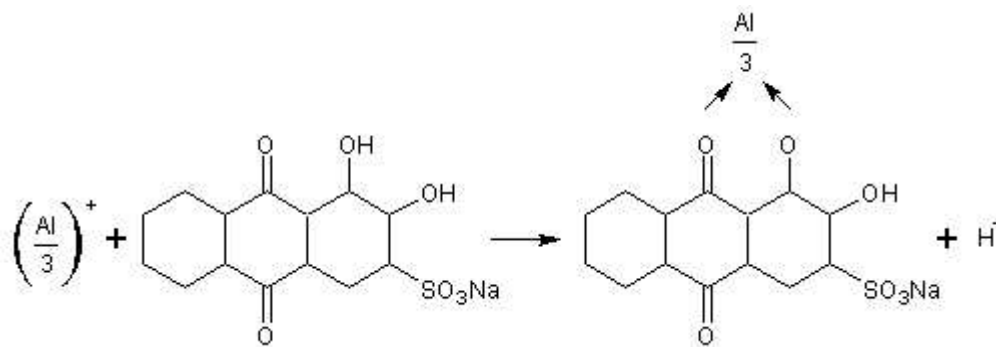
Uvolněný Komplexon se titruje octanem zinečnatým, kde spotřeba odměrného roztoku při této druhé titraci je úměrná obsahu Al [34, 35].

2.1.6 Spektrofluorimetrická metoda pro stanovení hliníku pomocí alizarinové červeně PS

Je to jednoduchá kvantitativní metoda, kde k roztoku přidáme 1 ml 0,1 % vodního alizarinsulfonanu sodného a potom po kapkách amoniak, až žlutá barva roztoku přejde v červenou. Za přítomnosti hliníku se vyloučí červený hlinitý lak nerozpustný v kyselině octové 1:1 [34,36].

Reakční schéma alizarin sulfonanu sodného je naznačeno touto rovnicí (9), kde vzniká komplexní sloučenina.

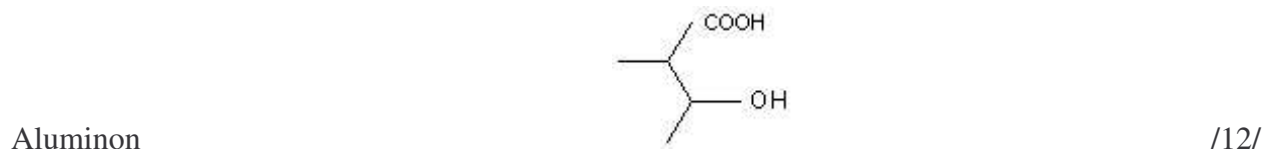
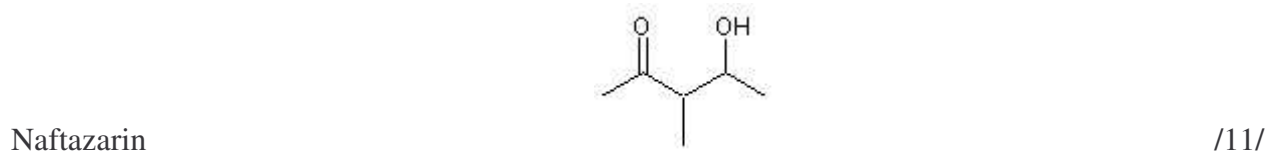
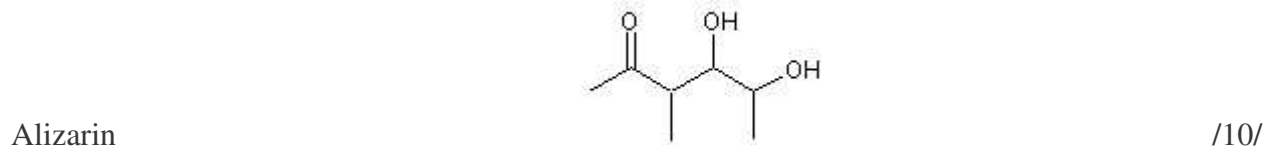
Reakce:



/9/

Hlinitý iont reaguje s alizarinem sulfonatem sodným za vzniku barevného komplexu, který lze stanovit spektrofotometricky.

Profesor Kuzněcov zjistil [37, 38], že nejdůležitější činidla na Al^{III} , která s ním dávají barevné reakce, obsahují tyto komplexotvorné skupiny:



II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Chemikálie:

- Alizarinsulfonan sodný ($C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$) p.a., Lachema N.P. Brno
- Hydrogentalan draselný ($C_8H_5O_4K$) p.a., Lachema N.P. Brno
- Kyselina boritá (H_3BO_3) p.a., Lachema N.P. Brno
- Dusičnan hlinitý (nonahydrát) ($Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) p.a., Penta Chrudim a.s.
- Hydroxid draselný (KOH), p.a., Penta Chrudim a.s.
- Molybdenová soluce,(roztoku molybdenanu amonného) $(NH_4)_2MoO_4$, Lachema N.P. Brno
- Draselné vodní sklo, KOMA s.r.o., Ústí nad Labem, kde roztok obsahuje 27,1 % SiO_2 , 14,7 % K_2O

Vzorky hlinitokřemičitanových surovin pro geopolymerci:

- *Vysokopecní Struska SMŠ 420*, Kotouč Štramberk, spol. s.r.o., Česká Republika. Je práškové latentně hydraulické pojivo vyrobené semletím vysušené vysokopecní granulované strusky.
- *Kaolín Sedlec Ia*, vzorek byl dodán společností Sedlecký kaolín a.s. Božičany, Česká Republika. Hlavní složkou je kaolinit, jehož obsah v plaveném kaolinu dosahuje až 90 %. Příměsí tvoří slídové minerály a malé množství křemene..

Testovány byly vzorky: - kalcinovaný při teplotě 550°C po dobu 6 hodin (Sedlec 550/6)
- kalcinovaný při teplotě 750°C po dobu 6 hodin (Sedlec 750/6)
- nekalcinovaný

- *Jíl Střeleč – N*, dodán firmou Sklopísek Střeleč a.s. Vzniká při úpravě písků jako doprovodný produkt – plavený křemičitý jíl. Jíly jsou vhodné na použití v keramické výrobě jako doplněk k vysoce plastickým jíům a kaolinům. Byl použit vzorek, který byl kalcinovaný při teplotě 650°C po dobu 6 hodin.

- *Teplárenská Struska TOT*. Vzorek byl dodán společností Teplárna Otrokovice a.s. Je to vedlejší produkt ze spalování hnědého uhlí.
- *Ložový produkt fluidního spalování uhlí*, byl dodán firmou Atel Energetika Zlín s.r.o. Ložový popel byl pomlet na tryskovém mlýnu.
- *Jíl Blaná*. Testovány byly vzorky:
 - kalcinovaný při teplotě 550°C po dobu 6 hodin
 - nekalcinovaný kaolín Horní Bříza
- *Jíl Tvršice*. Aktivovaný v muflové peci při teplotě 700 °C po dobu 6 hodin. Severočeská pánev
- *Kaolín Hlubany*. Byl použit vzorek, který byl kalcinovaný při teplotě 700°C po dobu 6 hodin.
- *Bauxit*, byl dodán společností Luděk Novák s.r.o. Holice.
- *Lupek*. Je to sedimentační hornina vzniklá usazením vrstev jílovce. Část lupku tvoří jílový minerál kaolinit. Byl dodán firmou České lupkové závody a.s. Rakovnicko.
- *Krystalický křemen*. Byl pomlet v laboratorním kulovém mlýně na velikost částic pod 200 µm.

3.2 Použité přístroje a pomůcky

UV-VIS spektrometr

UNICAM UV 500, Velké Británie

Elektricky programovatelná muflová pec

MP 05-1.1, Martínek, Výroba a servis laboratorních pecí, Kladno, Česká republika

Rentgenový fluorescenční spektrometr

Elvax Ser-01, Elvaxtech Ltd. Ukrajina

Magnetické míchadlo

Color squid ikamag® Number one, Německo

Vrtulové míchadlo

Heidolph RZR 2020, Německo

Jednokanálová nastavitelná pipeta

Biohit Proline

Kelímek filtrační s fritou

Porozita (S4, S3), objem 35 ml

3.3 Použité metody

3.3.1 Vyluhování surovin v roztoku KOH

Navážka 5 g vzorku suroviny bylo vyluhováno ve 100 ml roztoku KOH po zvolenou dobu. Po celou dobu vyluhování byla suspenze suroviny v roztoku KOH míchána pomocí magnetického míchadla. Poté byla suspenze přefiltrována přes filtr ze skelných vláken a výluhy byly analyzovány. Pro základní test byla zvolena koncentrace KOH 2 mol/l a doba vyluhování byla 24 hodin. U vybraných surovin byly provedeny mimo to zkoušky jiné doby vyluhování (1—5 hodin) a jiné koncentrace KOH (0—4 mol/l) viz. **obr. 14** (str.45) pro Al a pro Si **obr. 15** (str.46). Dále byl prováděn pokus vyluhování suroviny za snížené teploty (0°C), kdy suspenze suroviny v roztoku KOH byla chlazená ledem během vyluhování.

3.3.2 Spektrofotometrické stanovení Al

Příprava základního roztoku Al:

Koncentrace základního roztoku Al byla zvolena 0,005 mol/l. Roztok byl připraven rozpuštěním navážky 0,1876 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ do 100 ml 2M-KOH. Navážka byla vypočtena následovně:

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = c_{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} \cdot V \quad /13/$$

Kde:

c_{Al} - požadovaná koncentrace Al, [$c = 0,005 \text{ mol/l}$]

M - molární hmotnost $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, [$M = 375,134 \text{ g/mol}$]

V - požadovaný objem roztoku, [$V = 0,1 \text{ l}$]

Realizovaná navážka $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ činila 0,1865 g, tedy skutečná koncentrace Al v připraveném roztoku byla $4,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Příprava roztoku alizarin sulfonanu sodného:

Dle literatury [39] se používá 0,2 % roztok. Roztok byl připraven rozpuštěním 0,2 g alizarin sulfonanu sodného do 100 ml destilované vody. Reakce alizarin sulfonanu sodného viz (kap 2.1.6) (str. 22).

Příprava boritanového pufru:

Navážka 6,18 g kyseliny borité se rozpustí v cca 100 ml vody, přidá se 20 ml 2M-KOH a doplní se destilovanou vodou v odměrné baňce na objem 250 ml. Tento pufr byl vybrán jako nejvhodnější z řady testovaných pufrů (ftalátový, octanový, fosforečnanový, citrátový) na základě provedených orientačních pokusů. Hodnota pH tohoto pufru činí 8,92.

Příprava kalibračních roztoků:

Kalibrační standardy byly připravovány do 25 ml odměrných baněk a postup jejich přípravy je znázorněn v **tab. II**. Předepsané objemy základního roztoku Al a činidla (alizarin sulfon sodný) byly dávkovány pomocí dávkovače (jednokanálové nastavitelné pipety), pufr byl odměřován skleněnou nedělenou pipetou. Dávkované objemy činidla a pufru byly zjištěny řadou orientačních pokusů. Koncentrace Al v kalibračních roztocích viz. **tab. II** byly vypočteny dle následující rovnice (14).

$$C_i = \frac{V_i \cdot C_{Al}}{V} \quad /14/$$

Kde:

C_{Al} - koncentrace Al v zásobním Al [$C_{Al} = 4,97 \cdot 10^{-3}$ mol/l], [viz. 3.3.2]

V_i - pipetovaný objem základního roztoku Al [ml]

V - objem připraveného kalibračního roztoku [$V = 25$ ml]

C_i - koncentrace Al v alkalickém roztoku [mol/l]

Tabulka II. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení Al

Standard i	V_i (ml)	Alizarin sulfon sodný (ml)	Boritanový pufr (ml)	Destilovaná voda	C_i (μ mol/l)
Slepý pokus	0	4	15	Doplní do 25ml odměrné baňky	0
1	0,1	4	15		19,9
2	0,2	4	15		39,8
3	0,4	4	15		79,5
4	0,6	4	15		119,3
5	0,8	4	15		159,0
6	1,0	4	15		198,8

Měření absorbance:

Bylo změřeno absorpční spektrum připravených kalibračních standardů v rozmezí vlnových délek 350 – 650 nm proti slepému pokusu. Získané spektrum pro kalibrační standard č. 6 (tj. s nejvyšší koncentrací Al) je znázorněn na **obr. 7** (str. 36). Na základě tohoto spektra byla pro stanovení zvolena vlnová délka 518 nm.

Analýza výluhu vzorků testovaných surovin:

K 1 ml výluhu suroviny byly přidány v 25 ml odměrné baňce 4 ml činidla, 15 ml pufru a objem byl doplněn destilovanou vodou na 25 ml. U připraveného roztoku byla změřena absorbance při vlnové délce 518 nm pomocí UV-VIS spektrofotometru, byla použita kyveta optické délky 10 mm. Koncentrace Al v tomto roztoku se určí výpočtem z rovnice kalibrační křivky, která je lineární a má rovnici $A = k \cdot c_{Al} + q$, tedy:

$$c_{Al} = \frac{A - q}{k} \quad /15/$$

Kde:

A - změřená hodnota absorbance při $\lambda = 518$ nm

k,q - parametry rovnice přímky kalibrační závislosti

A dále se přepočítá na koncentraci Al v původním výluhu:

$$C'_{Al} = \frac{c_{Al} \cdot V_s}{V} \quad /16/$$

Kde:

C'_{Al} - koncentrace Al v měřeném roztoku z kalibrační rovnice [mol/l]

V_s - pipetovaný objem výluhu vzorku [V = 1 ml]

V - celkový objem připraveného roztoku [V = 25 ml]

3.3.3 Spektrofotometrické stanovení SiO₂

Příprava základního roztoku SiO₂:

Pro přípravu základního roztoku SiO₂ se použilo draselné vodní sklo (hmotnostní složení 27,1 % SiO₂, 14,7 % K₂O). Nejprve byl připraven zásobní roztok rozpuštěním 1 g vodního skla v destilované vodě do 100 ml odměrné baňky. Základní roztok Si byl připraven zředěním 10 ml zásobního roztoku destilovanou vodou na objem 100 ml. C_{Si} v zásobním roztoku se tedy vypočítá dle rovnice (17):

$$C_{Si} = \frac{m_{v.s.} \cdot 0,271 \cdot V_b}{M_{SiO_2} \cdot V_a \cdot V_c} \quad /17/$$

Kde:

m_{v.s.} - navážka vodního skla [g]

M_{SiO₂} - molární hmotnost SiO₂, [M = 60,085 g/mol]

V_a - objem připraveného zásobního roztoku [V_a = 0,1 l]

V_b - pipetovaný objem zásobního roztoku [V_b = 0,01 l]

V_c - objem připraveného základního roztoku [V_c = 0,1 l]

Realizovaná navážka vodního skla činila 1,02 g, tedy skutečná koncentrace SiO₂ v připraveném roztoku byla 4,52 · 10⁻³ mol/l.

Příprava mravenčnanového pufru:

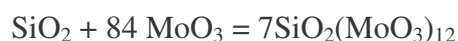
Navážka 56,1 g hydroxidu draselného se rozpustí v cca 250 ml vody, přidá se 50 ml bezvodé kyseliny mravenčí a doplní se destilovanou vodou na objem 500 ml. Tento pufr byl vybrán jako nejvhodnější z řady testovaných pufrů na základě provedených orientačních pokusů. Hodnota pH pufru činí 4,12.

Reakce molybdenanu amonného :

Dle literatury [40] probíhají mezi křemičitanem a molybdenanem následující chemické reakce:



nebo



/19/

Příprava kalibračních roztoků:

Kalibrační roztoky byly připravovány do 25 ml odměrných baněk a postup jejich přípravy je znázorněn v **tab. III**. Předepsané objemy roztoku SiO_2 a činidla (molybdenová soluce) byly dávkovány pomocí dávkovače (jednokanálové nastavitelné pipety), pufr byl odměřován skleněnou pipetou. Dávkované objemy činidla a pufru byly zjištěny řadou orientačních pokusů. Koncentrace SiO_2 v alkalickém roztoku viz. **tab. III** byly vypočteny dle následující rovnice (20).

$$c_i = \frac{V_i \cdot c_{\text{Si}}}{V} \quad /20/$$

Kde:

c_{Si} - koncentrace Si v zásobním roztoku [$C_{\text{Si}} = 4,52 \cdot 10^{-3}$ mol/l]

V_i - pipetovaný objem základního roztoku SiO_2 [ml]

V - objem připraveného kalibračního roztoku [$V = 25\text{ml}$]

c_i - koncentrace SiO_2 v alkalickém roztoku [mol/l]

Tabulka III. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení Si

Standard	V_i (ml)	Molybdenová soluce (ml)	Mravenčnanový pufr (ml)	Destilovaná voda	C_i ($\mu\text{mol/l}$)
Slepý pokus	0	1	10	Doplň do 25ml odměrné baňky	0
1	0,1	1	10		18,09
2	0,2	1	10		36,19
3	0,3	1	10		54,28
4	0,4	1	10		72,38
5	0,6	1	10		108,6
6	0,8	1	10		144,8
7	1,0	1	10		181,0

Měření absorpance:

Bylo změřeno absorpční spektrum připravených kalibračních standardů v rozmezí vlnových délek 300 – 400 nm proti slepému pokusu. Získané spektrum pro kalibrační standard č. 7 (tj, s nejvyšší koncentrací SiO_2) je znázorněno na **obr. 8** (str. 36). Na základě tohoto spektra byla pro stanovení zvolena vlnová délka 320 nm.

Analýza výluhu vzorků testovaných surovin:

K 1 ml výluhu suroviny byly přidány v 25 ml odměrné baňce 1 ml činidla, 10 ml pufru a objem byl doplněn destilovanou vodou na 25 ml. U připraveného roztoku byla změřena absorpance při vlnové délce 320 nm pomocí UV-VIS spektrofotometru, byla použita kyveta optické délky 10 mm. Koncentrace Si v tomto roztoku se určí výpočtem z rovnice kalibrační křivky, která je lineární a má rovnici $A = k \cdot c_{\text{Si}} + q$, tedy:

$$c_{\text{Si}} = \frac{A - q}{k} \quad /21/$$

Kde:

A - změřená hodnota při absorpance $\lambda = 320$ nm

k,q - parametry rovnice přímky kalibrační závislosti

A dále se přepočítá na koncentraci Si v původním výluhu:

$$c'_{\text{Si}} = \frac{c_{\text{Si}} \cdot V_3}{V_2} \quad /22/$$

Kde:

c_{Si} - koncentrace SiO_2 v měřeném roztoku z kalibrační rovnice [mol/l]

V_2 - pipetovaný objem výluhu vzorku [$V_2 = 1$ ml]

V_3 - objem připraveného roztoku [$V_3 = 25$ ml]

c'_{Si} - koncentrace SiO_2 v původním výluhu [mol/l]

3.4 XRF analýza surovin

U vybraných surovin byla provedena XRF analýza vzorku před a po vyluhování za účelem zjištění případného úbytku obsahu Al a Si ve vzorku. Vzorky po vyluhování v KOH byly promyty destilovanou vodou a vysušeny při 105 °C po dobu 12 hodin. Výsledky pokusu jsou zobrazeny na **obr. 16**. Měření XRF spekter bylo prováděno za následujících podmínek:

- budící proud : 64 μ A
- napětí na rentgence : 10 kV
- efektivní doba expozice : 180 s

3.5 Příprava zkušebních těles

Pro přípravu geopolymerační směsi byly použity následující materiály a přístroje: 2M-KOH, vodní sklo draselné, destilovaná voda, kalcinovaná surovina Střeleč 650°C/6h, Střeleč nekalcinovaná a Sedlec 750°C/6h, elektrické vrtulové míchadlo a analytické váhy.

Do roztoku 2M-KOH bylo přidáno vypočtené množství vodního skla, za stálého míchání tohoto roztoku elektrickým míchadlem byla postupně přidávána aktivovaná surovina Střeleč nebo Sedlec. Když veškerá aktivovaná surovina byla přidána, geopolymerační směs se míchala po dobu 20 minut při 400 ot/min na vrtulovém míchadle. Následně byla směs převedena do uzavíratelných plastových forem válcovitého tvaru cca 30 x 50 mm. Po dokončení procesu, byly formy uzavřeny a takto ponechány 7 dnů při laboratorní teplotě. Po uplynutí této doby byly vzorky ručně za pomoci tyčinky zkontrolovány, zda mají dostatečnou tuhost a tvrdost.

Byl učiněn pokus s doplněním vypočítaného množství rozpustného hliníku do nekalcinované suroviny jíl Střeleč. Do stanoveného roztoku vodního skla a KOH byla postupně přidávána nekalcinovaná surovina. Na základě výsledků stanovení hliníku bylo rozpuštěno potřebné množství dusičnanu hlinitého, které bylo přidáno do nekalcinované suroviny. Geopolymerační směs se míchala po dobu 20 minut při 400 ot/min na vrtulovém míchadle. Následně byla směs převedena do uzavíratelných plastových forem. Po dokončení procesu, byly vzorkovnice uzavřeny a takto ponechány 7 dnů při laboratorní teplotě. Po uplynutí této doby byly opět vzorky ručně za pomoci tyčinky zkontrolovány, zda mají dostatečnou tuhost a tvrdost pro podrobení zkoušky pevnosti v tlaku.

3.6 Vázkové stanovení úbytku hmotnosti suroviny při vyluhování v 2 M-KOH

Bylo odebráno $5,0000 \pm 0,0001$ g vzorku suroviny a toto množství se přidalo ke 100 ml 2 mol/l roztoku KOH. Tato směs se míchala na magnetickém míchadle po zvolenou dobu. Směs byla přefiltrována přes filtrační kelímek s fritou a nerozpuštěný podíl se promyl destilovanou vodou a vysušil při $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantní hmotnosti. Výpočet úbytku hmotnosti rozpouštěním (Dissolution Weight Loss = DWL) byl proveden podle vzorce:

$$DWL = 100 \cdot \frac{m_0 - m_k}{m_0} \quad /23/$$

Kde:

m_0 - hmotnost vysušené aktivované suroviny před smícháním s roztokem KOH [g]

m_k - hmotnost vysušené suroviny po ukončení testu rozpustnosti [g]

3.7 Vícenásobné vyluhování suroviny v roztoku KOH

Navážka 10 g vzorku suroviny bylo vyluhováno ve 200 ml roztoku 2M-KOH po zvolenou dobu. Poté byla suspenze přefiltrována a výluhy byly analyzovány. Dále byl prováděn pokus opětovného vyluhování již vyloužené suroviny ve 200 ml čerstvého roztoku 2M-KOH. Tento pokus se prováděl ještě potřetí. Opět byly výluhy analyzovány.

3.8 Stanovení reaktivního povrchu suroviny

Příprava reakčního roztoku Al :

Koncentrace zásobního roztoku Al byla zvolena 0,05 mol/l. Reakční roztok byl připraven rozpouštěním navážky 2 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ do 100 ml 2M-KOH. Pro účely spektrofotometrického stanovení Al v tomto roztoku byl vzorek reakčního roztoku vhodně zředěn (10x-20x). Navážka $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ byla vypočtena dle rovnice /13/. Realizovaná navážka $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ činila 2,003 g, tedy skutečná koncentrace Al v připraveném roztoku byla 0,0534 mol/l.

Příprava reakčního roztoku Si :

Pro přípravu reakčního roztoku Si se použilo draselné vodní sklo (hmotnostní složení 27,1 % SiO₂, 14,7 % K₂O). Roztok byl připraven rozpuštěním cca 1,31 g vodního skla ve 2M-KOH do 100 ml odměrné baňky. Pro účely spektrofotometrického stanovení Si v tomto roztoku byl vzorek reakčního roztoku vhodně zředěn (10x-20x).

3.8.1 Vyluhování suroviny v roztoku Al nebo Si

Navážka 1 g vzorku suroviny byla vyluhována ve 20 ml reakčního roztoku Al nebo Si po zvolenou dobu vyluhování 24 hodin. Po celou dobu vyluhování byla suspenze suroviny v roztoku míchána pomocí magnetického míchadla. Poté byla suspenze přefiltrována. Výluh byl připraven zředěním 10 ml zásobního roztoku na objem 100 ml. Následně výluhy byly analyzovány.

Výpočet reaktivního povrchu je následovný:

$$\text{Reaktivní povrch} = \frac{-\Delta c \cdot V_{\text{výluh}}}{m_{\text{suroviny}}} \quad /24/$$

Kde:

Δc - změna koncentrace Al resp. Si v reakčním roztoku Al nebo Si během testu
(záporná hodnota představuje úbytek koncentrace, kladná představuje nárůst)

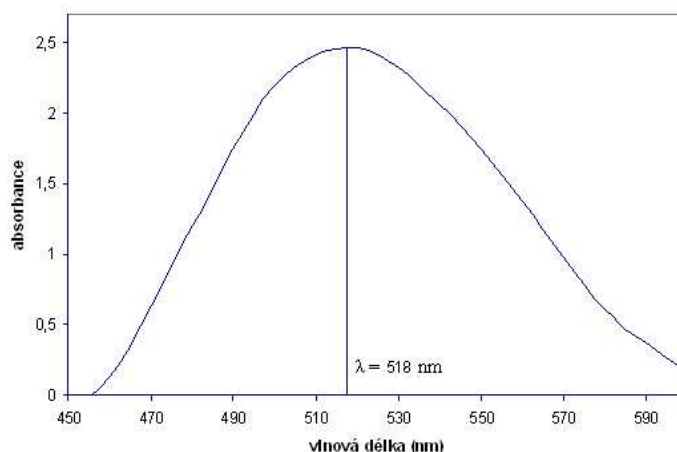
$V_{\text{výluh}}$ - objem výluhu [ml]

m_{suroviny} - hmotnost navážené suroviny [g]

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

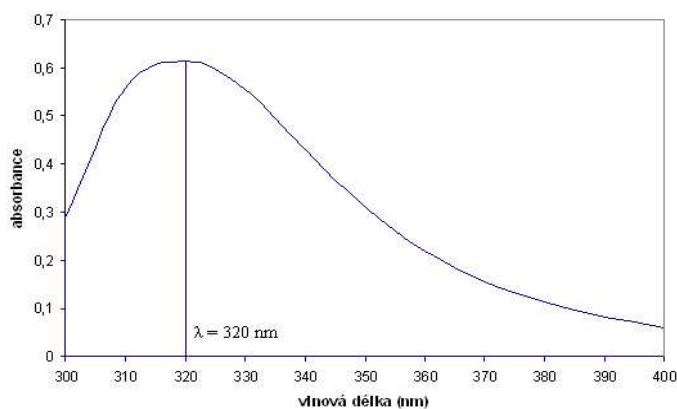
4 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ AL A SI

V první části práce byla připravená řada kalibračních standardů pro stanovení koncentrace hliníku a křemíku. Bylo připraveno 6 kalibračních roztoků pro hliník a 7 kalibračních roztoků pro křemík, které byly následně podrobeny spektrofotometrickou analýzou. Bylo změřeno absorpční spektrum připravených standardů v rozmezí vlnových délek 350-650 nm pro hliník. Získané spektrum s nejvyšší koncentrací je znázorněn na **obr. 7**, kdy maximální absorbance nastala při vlnové délce 518 nm.

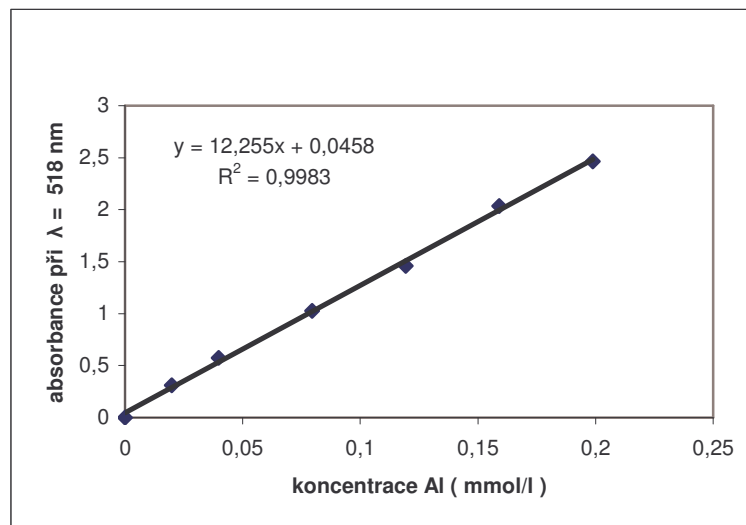


Obr.7 Závislost absorbance kalibračního roztoku pro stanovení Al ($C_{Al} = 198,8 \mu\text{mol/l}$) na vlnové délce

Pro stanovení křemíku bylo změřeno absorpční spektrum v rozmezí vlnových délek, které muselo jít až do UV oblasti 300-400 nm. Získané spektrum pro kalibrační standard s nejvyšší koncentrací je znázorněn na **obr. 7**. A na základě tohoto spektra byla pro stanovení zvolena vlnová délka 320 nm.

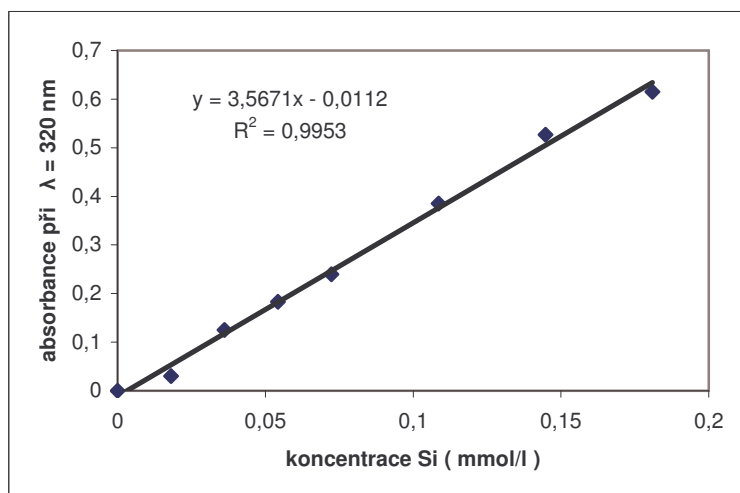


Obr.8 Závislost absorbance kalibračního roztoku pro stanovení Si ($C_{Si} = 181,0 \mu\text{mol/l}$) na vlnové délce



Obr 9. Kalibrační křivka pro stanovení Al – závislost absorbance kalibračních roztoků při $\lambda = 518$ nm na koncentraci Al

Na **obr. 9** vidíme kalibrační křivku pro stanovení hliníku při vlnové délce 518 nm. Jak je z obrázku patrné, kalibrační závislost pro hliník vykazuje v daném koncentračním rozsahu velmi uspokojivý průběh.



Obr 10. Kalibrační křivka pro stanovení Si – závislost absorbance kalibračních roztoků při $\lambda = 320$ nm na koncentraci Si

Opět se dostala lineární kalibrační křivka viz.**obr. 10**, která je v daném koncentračním rozsahu velmi uspokojivá.

4.1 Test vyluhovatelnosti

Testu vyluhovatelnosti Al a Si (viz.kap. 3.3.1.)(str. 26) bylo podrobena 14 vybraných surovin viz. **obr.11** (str.42) a u získaných výluhů bylo provedeno stanovení obsahu Al a Si, výsledky jsou shrnuty v **tab.IV**, **V** a v **tab. VI** je celkový hmotnostní úbytek vylouženého Al_2O_3 a SiO_2 ze surovin při prvním vyluhování.

Z koncentrací Si a Al ve výluzech surovin byly dále vypočteny úbytky hmotnosti odpovídající rozpuštění SiO_2 a Al_2O_3 dle následujících rovnic /25/ a /26/:

$$\Delta m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = c_{\text{Al}} \cdot \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2} \cdot V \quad /25/$$

$$\Delta m_{\text{SiO}_2} = c_{\text{Si}} \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot V \quad /26/$$

Kde:

c_{Al} - koncentrace Al v původním výluhu [mol/l]

c_{Si} - koncentrace Si v původním výluhu [mol/l]

V - požadovaný objem roztoku, [$V = 0,1 \text{ l}$]

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - molární hmotnost Al_2O_3 , [$M = 101,96 \text{ g/mol}$]

M_{SiO_2} - molární hmotnost SiO_2 , [$M = 60,085 \text{ g/mol}$]

Δm - hmotnost vylouženého Al_2O_3 nebo SiO_2 ze suroviny [g]

Z vypočtených úbytků hmotnosti SiO_2 a Al_2O_3 byly dále vypočteny procentuální úbytky hmotnosti vztažené na původní navážku testované suroviny.

$$\% = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100 \quad /27/$$

Kde:

Δm - hmotnost vylouženého Al_2O_3 nebo SiO_2 ze suroviny [g]

m_0 - množství suroviny, která byla dodána pro loužení [g]

Tabulka IV. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al ve vyluzích vybraných surovin, výpočet množství vylouženého Al_2O_3

materiál	Absorbance ($\lambda = 518 \text{ nm}$)	C_{Al} (mmol/l)	C'_{Al} (mmol/l)	Δm (mg)	% vylouženého Al_2O_3
Bauxit	1,721	0,1307	3,417	17,42	0,35
Struska TOT	1,850	0,1470	3,681	18,76	0,38
Struska SMŠ 420	0,880	0,0681	1,702	8,68	0,17
Jíl Blaná 550/6	2,056	0,1640	4,101	20,91	0,42
Jíl Blaná nekalcinov.	0,721	0,0555	1,377	7,03	0,14
Jíl Tvršice 700/6	1,939	0,1540	3,862	19,69	0,39
Kaolín Hlubany 700/6	1,986	0,1508	3,958	20,18	0,40
Lupek	1,690	0,1340	3,354	17,09	0,34
Ložový produkt	1,095	0,0856	2,14	10,91	0,22
Křemen	0,479	0,0353	0,884	4,51	0,09
Střeleč 650/6	2,056	0,1604	4,101	20,91	0,42
Sedlec 750/6	1,849	0,1470	3,678	18,75	0,38
Sedlec 550/6	2,037	0,1620	4,062	20,71	0,41
Sedlec Ia nekalcinov.	0,656	0,0498	1,245	6,35	0,13

Vysvětlivky:

 C_{Al} - koncentrace Al v měřeném roztoku [mmol/l] C'_{Al} - koncentrace Al v původním výluhu [mmol/l] Δm - hmotnost vylouženého Al_2O_3 ze suroviny [mg]

Tabulka V. Výsledky spektrofotometrického stanovení Si ve vyluzích vybraných surovin, výpočet množství vylouženého SiO₂

materiál	Absorbance ($\lambda = 320 \text{ nm}$)	C _{Si} (mmol/l)	C' _{Si} (mmol/l)	Δm (mg)	% vylouženého SiO ₂
Bauxit	0,12	0,0368	0,9195	5,52	0,11
Struska TOT	0,525	0,1503	3,7580	22,58	0,45
Struska SMŠ 420	0,22	0,0648	1,6204	9,74	0,19
Jíl Blaná 550/6*	0,485	0,1391	3,4776	20,90	0,42
Jíl Blaná nekalcinov.	0,233	0,0685	1,7115	10,28	0,21
Jíl Tvršice 700/6*	0,533	0,1526	3,8140	22,92	0,46
Kaolín Hlubany 700/6	0,443	0,1273	3,1833	19,13	0,38
Lupek	0,397	0,1144	2,8609	17,19	0,34
Ložový produkt	0,307	0,0892	2,2301	13,40	0,27
Křemen	0,53	0,1517	3,7930	22,79	0,46
Střeleč 650/6*	0,321	0,0931	2,3282	13,99	0,28
Sedlec 750/6*	0,732	0,2083	5,2087	31,30	0,63
Sedlec 550/6	0,385	0,1111	2,7768	16,68	0,33
Sedlec Ia nekalcinov.	0,097	0,0303	0,7583	4,56	0,09

* naměřená absorbance byla posunuta na vlnovou délku 335 nm

Vysvětlivky:

C_{Si} - koncentrace Si v měřeném roztoku [mmol/l]

C'_{Si} - koncentrace Si v původním výluhu [mmol/l]

Δm - hmotnost vylouženého SiO₂ ze suroviny [mg]

Tabulka VI. Celkový hmotnostní úbytek vylouženého Al_2O_3 a SiO_2 ze suroviny při prvním vyluhování

materiál	ΔW_{SiO_2} (%)	$\Delta W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (%)	Δw (%)
Bauxit	0,11	0,35	0,46
Struska TOT	0,45	0,38	0,83
Struska SMŠ 420	0,19	0,17	0,36
Jíl Blaná 550/6	0,42	0,42	0,84
Jíl Blaná nekalcinov.	0,21	0,14	0,35
Jíl Tvršice 700/6	0,46	0,39	0,85
Kaolín Hlubany 700/6	0,38	0,40	0,78
Lupek	0,34	0,34	0,68
Ložový produkt	0,27	0,22	0,49
Křemen	0,46	0,09	0,55
Střeleč 650/6	0,28	0,42	0,7
Sedlec 750/6	0,63	0,38	1,01
Sedlec 550/6	0,33	0,41	0,74
Sedlec Ia nekalcinov.	0,09	0,13	0,22

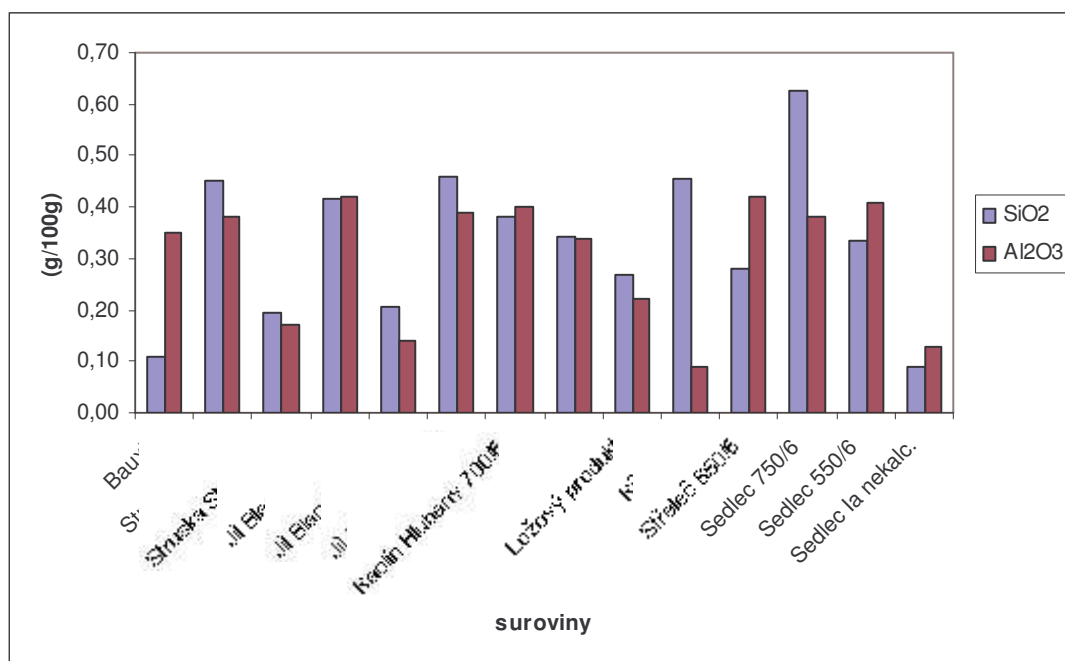
Vysvětlivky:

$\Delta W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - procentuální úbytek Al_2O_3 ze suroviny vypočtený z koncentrace Al ve výluhu [%]

ΔW_{SiO_2} - procentuální úbytek SiO_2 ze suroviny vypočtený z koncentrace Si ve výluhu [%]

Δw - součet procentuálního úbytku Al_2O_3 a SiO_2 ze suroviny [%]

$$(\Delta w = \Delta W_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \Delta W_{\text{SiO}_2})$$



Obr. 11 Srovnání vyluhovatelnosti Al₂O₃ a SiO₂ v roztoku KOH pro vybrané suroviny
(ΔW - g vylouženého Al₂O₃ nebo SiO₂ ze 100 g suroviny)

Na **obr.11** jsou procentuální úbytky hmotnosti vztažené na původní navážku testované suroviny při prvním vyluhování. Hmotnostní úbytky byly vypočteny z koncentrací.

V tomto obrázku bych rád upozornil na tyto dva vzorky, jedná se o jíl Bláná nekalcinovaný a kalcinovaný při teplotě 550 stupňů po dobu 6 hodin, je zde vidět výrazný nárůst rozpustnosti hliníku a křemíku, obdobně je možné pozorovat nárůst křemíku a hliníku po kalcinaci u kaolínu Sedlec, kde vidíme nekalcinovaný a kalcinovaný při teplotě 550°C nebo 750 °C po dobu 6 hodin, jak můžeme vidět, dochází ke zvýšení jak rozpustnosti hliníku tak i křemíku.

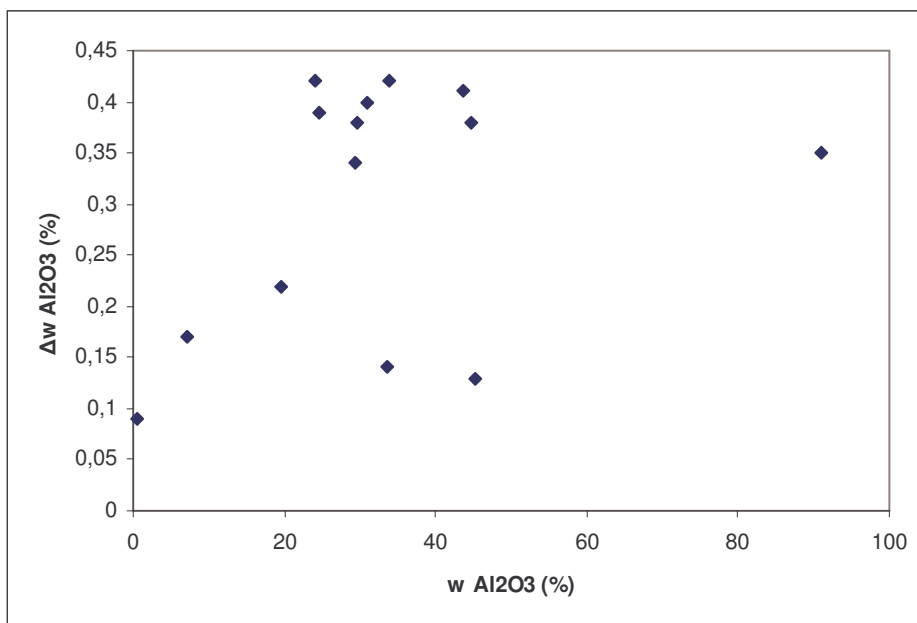
Pomocí XRF analýzy byl stanoven celkový obsah Al₂O₃ a SiO₂ testovaných surovinách a byl učiněn pokus o nalezení korelace mezi tímto obsahem a množstvím Al₂O₃ respektive SiO₂ vyluhovaného u testovaných surovin. Výsledky jsou shrnuty v **tab. VII.** a na **obr. 12, 13** byl učiněn pokus o nalezení korelací mezi sledovanými veličinami.

Tabulka VII. Porovnání vyluhovatelnosti Al_2O_3 a SiO_2 se složením jednotlivých surovin zjištěným pomocí XRF analýzy

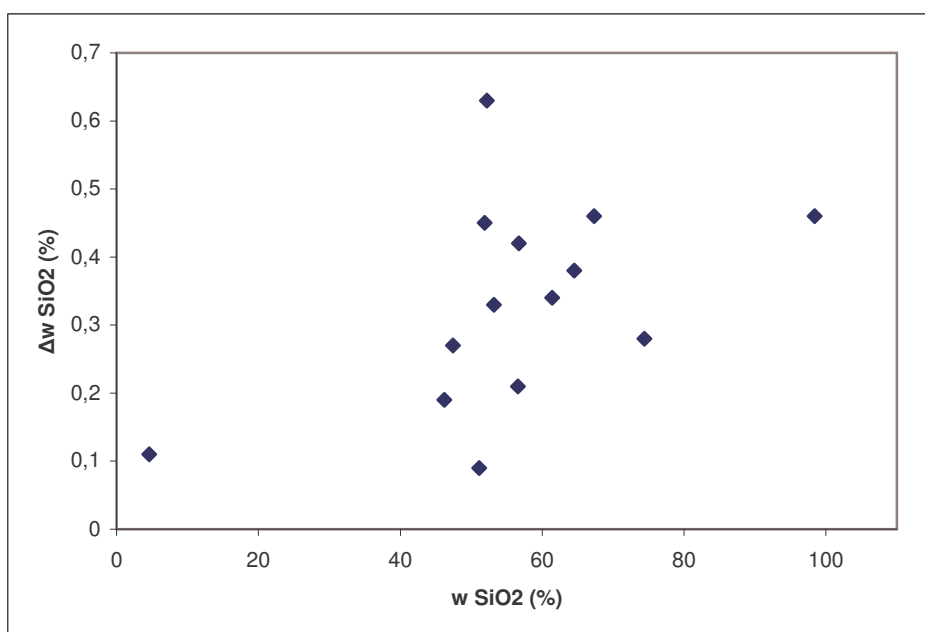
materiál	$\Delta w \text{ Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\Delta w \text{ SiO}_2$ (%)	$w \text{ Al}_2\text{O}_3$ (%)	$w \text{ SiO}_2$ (%)	ΔP	P	$R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	R_{SiO_2}
Bauxit	0,35	0,11	91	4,6	0,31	0,05	0,38	2,39
Struska TOT	0,38	0,45	29,7	51,9	1,18	1,75	1,28	0,87
Struska SMŠ 420	0,17	0,19	7,1	46,2	1,12	6,51	2,39	0,41
Jíl Blaná 550/6	0,42	0,42	33,8	56,7	1,00	1,68	1,24	0,74
Jíl Blaná nekal.	0,14	0,21	33,5	56,6	1,50	1,69	0,42	0,37
Jíl Tvršice 700/6	0,39	0,46	24,6	67,3	1,18	2,74	1,59	0,68
Kaolín Hlubany	0,4	0,38	31	64,5	0,95	2,08	1,29	0,59
Lupek	0,34	0,34	29,4	61,4	1,00	2,09	1,16	0,55
Ložový produkt	0,22	0,27	19,6	47,4	1,23	2,42	1,12	0,57
Křemen	0,09	0,46	0,4	98,4	5,11	246,0	2,50	0,47
Střeleč 650/6	0,42	0,28	24	74,4	0,67	3,10	1,75	0,38
Sedlec 750/6	0,38	0,63	44,7	52,2	1,66	1,17	0,85	1,21
Sedlec 550/6	0,41	0,33	43,7	53,2	0,80	1,22	0,94	0,62
Sedlec Ia	0,13	0,09	45,2	51,1	0,69	1,13	0,29	0,18

Vysvětlivky:

 Δw_{SiO_2} - obsah rozpustného SiO_2 ze suroviny [%] w_{SiO_2} - celkový obsah SiO_2 ze suroviny [%] $\Delta w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - obsah rozpustného Al_2O_3 ze suroviny [%] $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - celkový obsah Al_2O_3 ze suroviny [%] ΔP - hmotnostní podíl SiO_2 a Al_2O_3 ve výluhuP - hmotnostní podíl SiO_2 a Al_2O_3 v původní surovině R_{SiO_2} - procentuální podíl vylouženého SiO_2 a SiO_2 obsaženého v surovině $R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - procentuální podíl vylouženého Al_2O_3 a Al_2O_3 obsaženého v surovině



Obr. 12 Závislost rozpustného Al₂O₃ na celkový obsah Al₂O₃ v daných surovinách

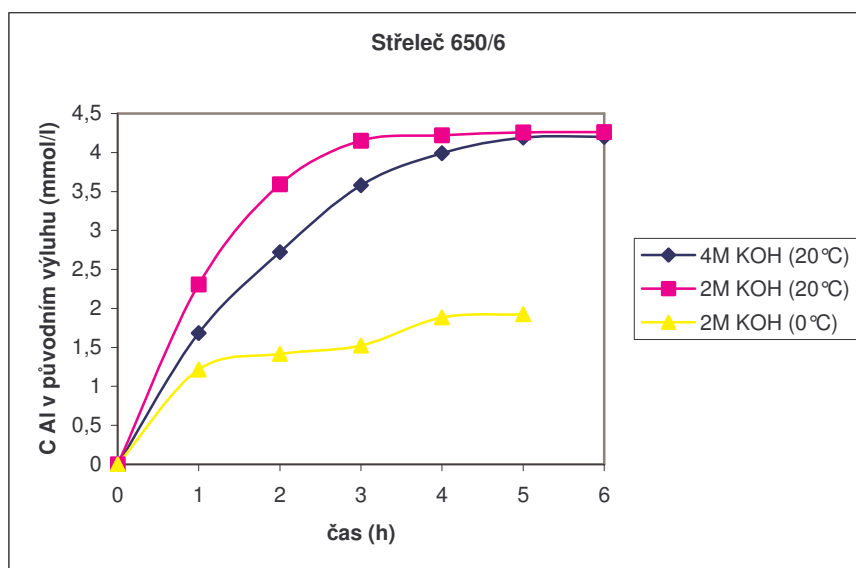


Obr.13 Závislost rozpustného SiO₂ na celkový obsah SiO₂ v daných surovinách

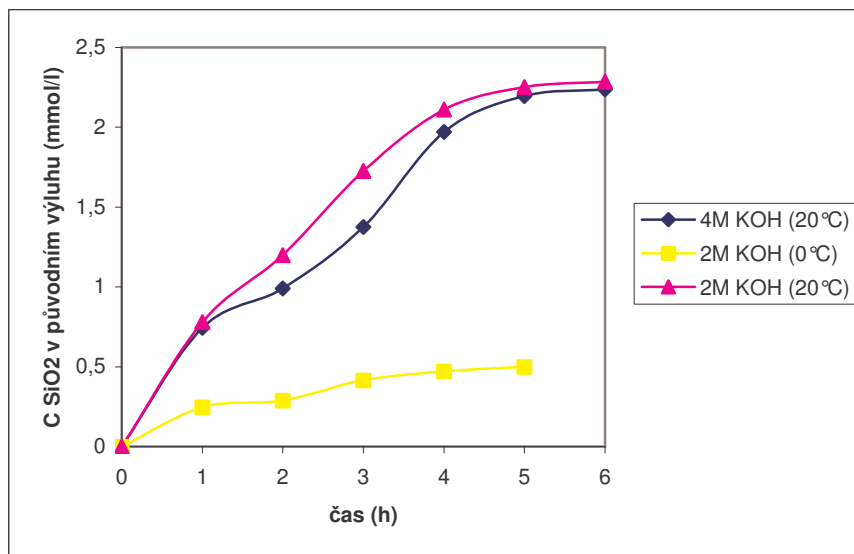
Z těchto obrázků 12 a 13 je zřejmé, že neexistuje zjevná korelace mezi množstvím vyluhovaného Al nebo Si a zjištěného množství Al nebo Si pomocí XRF v daných surovinách.

4.2 Vliv doby vyluhování, koncentrace KOH a teploty na vyluhovatelnost

Pro ověření zda použitý 2M KOH má dostatečnou koncentraci pro vyluhování veškerého vyloužitelného hliníku a křemíku byl provedený obdobný pokus u 4M KOH pro surovinu Střeleč. Stanovení množství vylouženého křemíku a hliníku bylo prováděno v časových intervalech jedna hodina a byla sledována závislost množství hliníku a křemíku na době vyluhování. Výsledky jsou zobrazeny na **obr. 14 a 15**, kde můžeme vidět, že po 5 hodinách se koncentrace ustálí a po 6 hodinách se koncentrace hliníku a křemíku nemění a je stejná, která odpovídá časové hodnotě 24 hodin. Při použití 4M KOH se vyluhuje prakticky stejné množství hliníku a křemíku jako v případě 2M KOH, takže koncentrace 2M KOH je plně dostačující pro testování. Dále byl ověřován vliv teploty na vyluhovatelnost hliníku a křemíku, měření bylo prováděno při snížené teplotě 0°C, jak je vidět z obrázků, množství vylouženého křemíku a hliníku bylo výrazně nižší než při teplotě 20°C, což je pochopitelné, neboť u většiny pevných látek rozpustnost se zvyšující se teplotou narůstá. Rozpustnost při vyšších teplotách než 20°C testována nebyla neboť geopolymizace se provádí zpravidla při teplotě laboratorní. Tento pokus naznačil, že pro přesné porovnávání vyluhovatelnosti surovin by bylo vhodné test vyluhovatelnosti provádět za vhodné konstantní teploty.



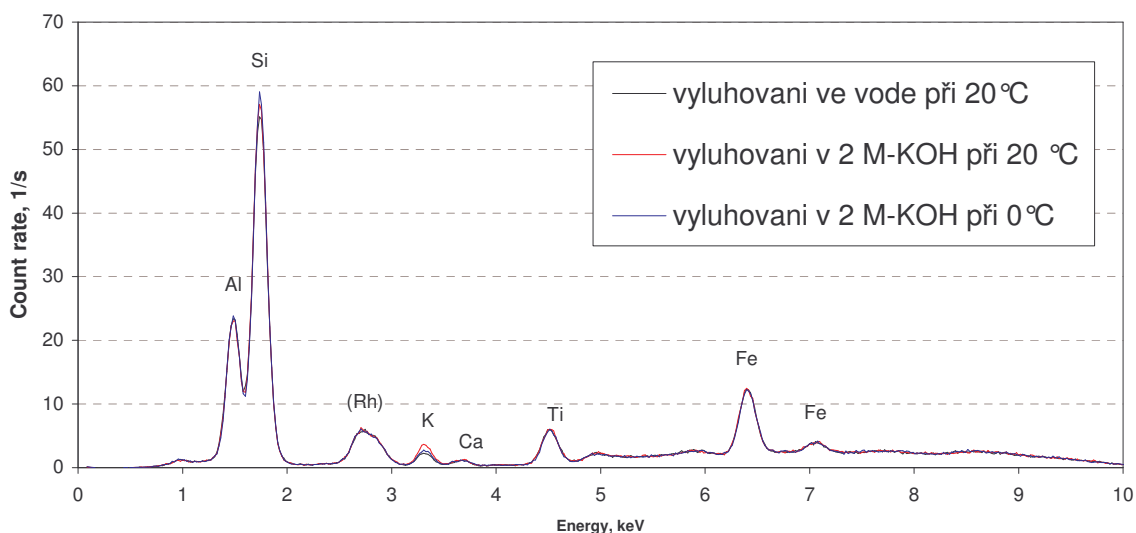
Obr. 14 Časová závislost koncentrace Al ve výluhu pro surovinu kaolín Střeleč 650/6 při odlišných koncentracích KOH a teplotách



Obr. 15 Časová závislost koncentrace Si ve výluhu pro surovinu kaolín
Střeleč 650/6 při odlišných koncentracích KOH a teplotách

4.3 Stanovení chemického složení Střeleč 650/6 pomocí XRF

Byl učiněn pokus o zjištění úbytku Al případně Si v surovině na základě měření XRF spektra vyloužené a nevyloužené suroviny. Záznamy XRF jsou zobrazeny na **obr. 16**, v nichž byly ve vzorcích identifikovány šest minerálů, které se vyskytovaly v tomto materiálu: Al – hliník, Si – křemík, K – draslík, Ca – vápník, Ti – titan a Fe – železo.



Obr. 16 Porovnání XRF spekter u vzorku Střeleč 650/6 při studiu vlivu teploty a koncentrace KOH použitého pro vyluhování.

Na **obr. 16** byla provedena rentgenová fluorescenční analýza pro surovinu Střeleč 650/6, vyluhovaný ve vodě a ve 2M-KOH při laboratorních teplotách a dále vzorek vyluhovaný ve 2M-KOH při teplotě blízké 0 °C. Cílem tady bylo ověřit, zda byl pozorovatelný nějaký úbytek hliníku i křemíku. Úbytek hliníku a křemíku je tak malý, že se v rentgenovém spektru výrazně neprojevil, což odpovídá i hodnotám prezentovaným na obrázku 11, kde všechny hmotnostní úbytky se pohybují do půl procenta.

4.4 Test pevnosti zkušebních těles

Tělesa připravená zmíněnými postupy vůbec neztuhla, proto pevnost v tlaku měřena nebyla.

4.5 Výsledky vážkového stanovení úbytku hmotnostního při vyluhování

Tento test byl proveden se vzorkem Střeleč 650/6. Úbytek hmotnosti byl velice malý (DWL = 1,65 % dle rovnice /23/ str. 33). Při spektrofotometrickém stanovení křemíku stanovujeme pouze monomerní křemičitan, ale možná, že se ze suroviny vyluhovaly dimery a trimery, které se spektrofotometrickou metodou nestanovily, ale projevíly se úbytkem. Druhým vysvětlením může být nepřesnost vážkového stanovení, navíc se mohly vyluhovat jiné sloučeniny než hliník a křemík např. rozpustné anorganické soli (chlorid sodný), který se nám při vyluhovacím testu vylouží, ale spektrofotometrickou metodou ho nestanovíme ani jako hliník ani jako křemík.

4.6 Test vícenásobného vyluhování

Test byl proveden se vzorkem suroviny Střeleč 650/6. U získaných výluhů bylo provedeno stanovení Al a Si, výsledky jsou shrnuty v **tab. VIII, IX**. Kde z koncentrací Al a Si ve výluzích byly vypočteny úbytky hmotnosti odpovídající rozpuštění Al a Si dle rovnic /25/ a /26/ (str.38).

Tabulka VIII. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al ve výluzích suroviny, výpočet množství vylouženého Al₂O₃

materiál	Absorbance (λ = 518 nm)	C _{Al} (mmol/l)	C' _{Al} (mmol/l)	Δm Al ₂ O ₃ (mg)	% vylouženého Al ₂ O ₃
Střeleč 650/6 - první vyluhování	2,165	0,17	4,32	22,04	0,44
Střeleč 650/6 - druhé vyluhování	2,126	0,17	4,24	21,63	0,43
Střeleč 650/6 - třetí vyluhování	2,214	0,18	4,42	22,55	0,45

Vysvětlivky:

C_{Al} - koncentrace Al v měřeném roztoku [mmol/l]

C'_{Al} - koncentrace Al v původním výluhu [mmol/l]

Δm - hmotnost vylouženého Al_2O_3 ze suroviny [mg]

Tabulka IX. Výsledky spektrofotometrického stanovení Si ve výluzech suroviny, výpočet množství vylouženého SiO_2

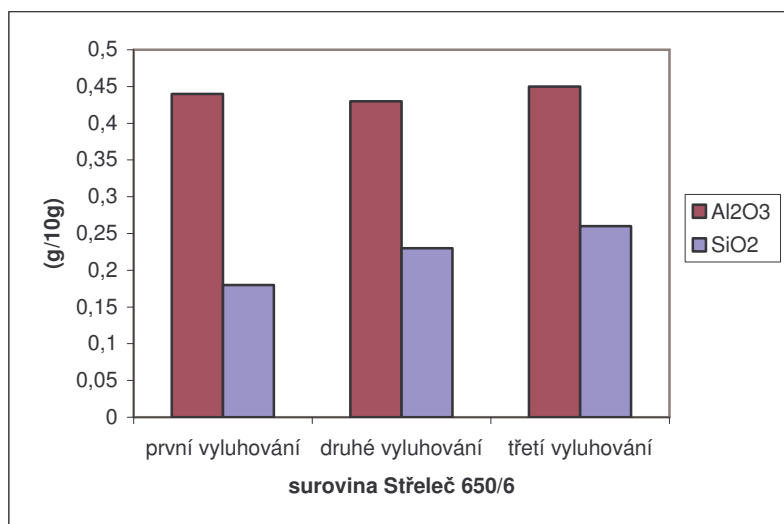
materiál	Absorbance ($\lambda = 320 \text{ nm}$)	C_{Si} (mmol/l)	C'_{Si} (mmol/l)	$\Delta m \text{ SiO}_2$ (mg)	% vylouženého SiO_2
Střeleč 650/6 - první vyluhování	0,200	0,06	1,48	8,89	0,18
Střeleč 650/6 - druhé vyluhování	0,257	0,08	1,88	11,29	0,23
Střeleč 650/6 - třetí vyluhování	0,300	0,09	2,18	13,10	0,26

Vysvětlivky:

C_{Si} - koncentrace Si v měřeném roztoku [mmol/l]

C'_{Si} - koncentrace Si v původním výluhu [mmol/l]

Δm - hmotnost vylouženého SiO_2 ze suroviny [mg]



Obr. 17 Srovnání vícenásobné vyluhovatelnosti Al_2O_3 a SiO_2 v roztoku KOH pro surovinu Střeleč

Z obr. 17 je patrné, že při opakovaném vyluhování již jednou nebo dvakrát vyloužené suroviny se stále vyluhuje stejné množství hliníku, množství vyluhovaného křemíku dokonce narůstá. Zřejmě je to způsobeno tím, že se povrch částice narušuje a tím dochází k většímu uvolňování křemíku do roztoku. Tento pokus naznačuje, že rozpustnost hliníku a křemíku se řídí spíše součinem rozpustnosti a nedochází k vyloužení veškerého vyloužitelného hliníku a křemíku již při prvním vyluhování. Samozřejmě tento jev vyžaduje další výzkum.

4.7 Stanovení reaktivního Al a Si v pevné surovině

Tento test byl proveden se vzorkem suroviny střeleč 650/6, kde výsledky koncentrace Al a Si jsou shrnuty v tab. X a XI.

Reakce s roztokem Al:

Tabulka X. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al a Si při testu reakce suroviny s roztokem Al

	C_{Al} (mmol/l)	C_{Si} (mmol/l)
Reakční roztok Al	72,68	0,09
Výluh vzorku „Střeleč 650/6“ v roztoku Al	63,04	11,86
Δc	-9,64	11,77
Výluh vzorku „Střeleč 650/6“ ve 2M-KOH	4,10	2,33

Δc - změna koncentrace Al resp. Si v reakčním roztoku Al během testu

(záporná hodnota představuje úbytek koncentrace, kladná představuje nárůst koncentrace)

Tento pokus byl prováděn s cílem vypočítat reaktivní povrch suroviny s úbytkem koncentrace Al případně koncentrace Si. V případě reakce s roztokem hliníku došlo k úbytku koncentrace hliníku. Reaktivní povrch dané suroviny je vyjádřen dle rovnice /24/ (str.34) a činí pro danou surovinu 0,19 mmol/g.

Je ovšem nutno podotknout, že k poklesu koncentrace hliníku mohlo dojít i z jiného důvodu než jen reakce s povrchovým křemíkem např. kvůli poklesu hodnoty pH důsledkem spotřebování hydroxidu. Tento výsledek je možno srovnat s koncentrací Al, Si vyloužené z dané suroviny

roztokem KOH, která je uvedena v posledním řádku tabulky. Pozoruhodný výsledek je, že v roztoku hliníku se vylouží větší množství Si než v roztoku KOH.

Reakce s roztokem Si:

Tabulka XI. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al a Si při testu reakce suroviny s roztokem Si

	C_{Al} (mmol/l)	C_{Si} (mmol/l)
Reakční roztok Si	0,55	20,64
Výluh Střelče v roztoku Si	3,33	56,66
Δc	2,78	36,02
Výluh vzorku „Střeleč 650/6“ ve 2M-KOH	4,10	2,33

Δc - změna koncentrace Al resp. Si v reakčním roztoku Si během testu

(záporná hodnota představuje úbytek koncentrace, kladná představuje nárůst koncentrace)

V případě reakce s roztokem křemíku nedošlo k poklesu koncentrace Si, ale naopak k nárůstu. Z toho důvodu není možné vypočítat reaktivní povrch, jako v případě reakce s roztokem Al. Je možné, že stanovení křemíku je zatíženo systematickou chybou. Reakcí molybdenovou solucí se stanovuje pouze monomerní formy křemičitanu, pokud v roztoku budou přítomny oligomery nebo polymerní křemičitany, tak křemičité stanovení nedává reálné hodnoty. Proto bude v budoucnu ověřeno jinou analytickou metodou.

Koncentrace Al při vyluhování suroviny v roztoku Si je nižší než při vyluhování v roztoku KOH. V roztoku KOH se vylouží Si 2,33 mmol/l (viz.tab.V. str.40), zatímco v roztoku Si se vylouží 36,02 mmol/l. Toto lze vysvětlit pravděpodobně nižší hodnotou pH roztoku KOH obsahujícího křemičitan ve srovnání s roztokem samotného KOH.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo testování reaktivity surovin pro geopolymeraci. Byly testovány vzorky různých hlinitokřemičitanových surovin pro geopolymeraci. U testovaných vzorků se prováděl vyluhovací test surovin ve vodném roztoku alkalického hydroxidu a ve výluzích se pomocí UV-VIS spektrofotometru stanovila koncentrace Al a Si.

Bylo prokázáno, že u vzorků obsahujících kaolinit docházelo po kalcinaci k výraznému nárůstu rozpustnosti hliníku a křemíku. Dále pro ověření zda použitý 2M-KOH má dostatečnou koncentraci pro vyluhování veškerého vyloužitelného hliníku a křemíku byl provedený obdobný pokus u 4M-KOH. Při použití 4M KOH se vyluhovalo prakticky stejné množství hliníku a křemíku jako v případě 2M KOH. Poté byl proveden test vícenásobného vyluhování u vzorku Střeleč 650/6, kde u získaných výluhů bylo opět provedeno stanovení Al a Si. Bylo zjištěno, že dochází k nárůstu křemíku po opakovaném vyluhování a zřejmě je to způsobeno tím, že se povrch částice narušuje a tím dochází k většímu uvolňování křemíku do roztoku. Pokus o stanovení reaktivního povrchu pomocí vyluhování roztoku Al a Si rovněž nevedl k požadovanému výsledku neboť se nepodařilo stanovit množství reaktivního hliníku. Použitá analytická metoda ke stanovení křemíku se ukázala jako nespolehlivá a bude pravděpodobně nutné pro pokračování se zabývat jinou analytickou metodou.

Nicméně cílem práce bylo najít způsob, jak navrhnout recepturu pro geopolymeraci exaktně, kde zjištěnou recepturu otestujeme a pak řekneme, jak z toho udělat geopolymer. Test musí být založený na kritériu, který se dá stanovit u kterékoliv suroviny a na základě tohoto kritéria se snažit připravit z dané suroviny geopolymer. Tohoto cíle zatím dosaženo nebylo a bude to vyžadovat další výzkum.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Castables [online][cit. 2008-01-19]. Dostupné na www:
<http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3171>
- [2] HUA XU, JANNIE, S. J VAN DEVENTER. Geopolymerisation of multiple minerals, volume 15, issue 12, 2002, pages 1131-1139
- [3] Česká společnost pro výzkum a využití jílu, informátor č. 37 [online].[cit.2008-10-25].
Dostupný z www: <http://www.czechclaygroup.cz/>
- [4] Samotvrdnoucí směsi s geopolymerním pojivovým systémem. [online].[cit.2008-11-15].
Dostupný z www: www.sandteam.cz/slevarenstvi_4-2005.pdf
- [5] SLAVÍK, R., BEDNAŘÍK, V., VONDRUŠKA, M. Geopolymery a jejich použití pro nakládání s odpady [online][cit. 2008-01-19]. Dostupné na www:
http://odpadyservis.ihned.cz/c4-10066110-18251200-E00000_d-geopolymery-a-jejich-pouziti-pro-nakladani-s-odpady
- [6] Clay polymers, chemická podstata hmoty. [online].[cit.2008-11-17].
Dostupný z www: <http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/podstata-hmoty.html>
- [7] OPRAVILOVÁ, J, Studium přípravy geopolymery z ložového produktu fluidního spalování uhlí. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2007
- [8] HUA XU, J. S. J VAN DEVENTER,,: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing: 2000, volume 59 , issue 3, s. 247-266
- [9] MELAR, J, Studium polykondenzace křemičitanu s hydroxohlinitanem ve vodném prostředí.Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2008
- [10] HARDJITO, DJWANTORO, VIJAVA. [online] [cit. 2008-01-19]. Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. : Curtin University of Technology. 2005 Dostupné na www: <http://espace.library.curtin.edu.au/R?func=search-simple-go&ADJACENT=Y&REQUEST=EPR-623>

- [11] Geopolymer Institute: Binders and composites. [online][cit. 2008-01-20]. Dostupné na www: <http://www.geopolymer.org/science/ceramics-binders-and-composites>
- [12] LI,Z., DING, Z., ZHANG, Y. Development of sustainable cementitious materials. [online] [cit. 2009-02-19]. Dostupné na www: www.ctre.iastate.edu/pubs/sustainable/lisustainable.pdf
- [13] PALOMO, A., ALONSO, S., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., Alkaline activation of fly Ashes: NMR Study of the Reactions Products, Journal American Ceramic Society, 2004, 87 (6), 1141-1145
- [14] BUCHWALD,A. WEIL, M., DOMBROWSKY, K. Evaluation of primary and secondary materials under technical, ecological and economic aspects for the use as raw materials in geopolymeric binders. 2005 [online] [cit. 2008-12-06].Dostupné na www: <http://www.uni-weimar.de/projekte/geton/Downloads/BrnoAB.pdf>
- [15] DUXSON, P., MALLICOAT, S.W., LUKEY, G.C. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. Volume 292, issue 1. leden 2007, pages 8-20
- [16] WHITE W.M.: *Geochemistry*. [online] [cit. 2008-12-06]. John-Hopkins University Press, 2007.Dostupné na www: <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>
- [17] *Petrografie - učební texty*. [online]. [cit.2008-27-01]. Dostupný z WWW: <http://petrol.sci.muni.cz/Technolitologie/skripta/cesky/Technolitologie-skripta.htm>
- [18] BEDNAŘÍK, V., VONDRUŠKA, M.: Polykondenzace křemičitanu a hydroxohlinitanu ve vodném roztoku. 2007, Zlín, nepublikovaná práce
- [18] DUXSON,P. GRANT, C. J VAN DEVENTER. The thermal evolution of metakaolin geopolymers. Journal of Non-Crystalline Solids, volume 353 , issue 22-23, 2007, pages 2186–2200
- [20] HUA XU, J.S.J. VAN DEVENTER,: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. International Journals of Mineral Processing. 2000,vol. 59 , is 3 , s. 247-266
- [21] HUA XU, J. S. J VAN DEVENTER,: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing: 2000, volume 59 , issue 3, s. 247-266

- [22] XU, H., VAN DEVENTER, S.J. The effect of alkali metals on the formation of tropo lymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and surface*. Volume 216, issue 1-3. Duben 2003, pages 27-44.
- [23] PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J. effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. Volume 14, issue 3. březen 2001, pages 289-304
- [24] COMRIE, D.C, KRIVEN, W.M. Composite cold ceramic geopolymer in refractory application [online][cit. 2008-01-19]. Dostupné na www:
<http://kriven.mse.uiuc.edu/recent/geopolymers/papers/comrie-kriven%20paper.pdf>
- [25] Polykondenzace. [online]. [cit. 2008-12-08].
Dostupný z www: <http://projektalfa.ic.cz/polykondenzace.htm>
- [26] MLEZIVA, J., KÁVAL, J. *Základy makromolekulární chemie*, 1986, ISBN 04-621-86
- [27] P.DE SILVA, V. SIRIVIVATNANON,,: Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. 2007, vol.37, s. 512-518
- [28] SLAVÍK, R, *Studium reakčních podmínek geopolymerace*. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2005
- [29] GANOR J., MOGOLLÓN J., LASAGA A. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. Pages 1037-1052, volume 59, May 1995
- [30] DAVIDOVITS, J., *Geopolymer-chemistry & applications*, 2008, ISBN 2-9514820-1-9
- [31] HOLZBECHER, Z., CHURÁČEK, J., A KOL. *Analytická chemie*, 1987, ISBN 04-612-87
- [32] KALOUS, V., *Základy fyzikálně chemických metod*, 1975, ISBN 04-603-75
- [33] KLOUDA, P., *Moderní analytické metody*, 1986, ISBN 80-86369-07-2
- [34] DOLNÍČEK Z: *Laboratorní metody výzkumu*. [online] [cit. 2008-01-19]. Olomouc, 2005. Dostupné na www: www.geology.upol.cz/soubory/labmetody.pdf
- [35] TERAZA, C., RICARDO, Q. Spectrofluorimetric Method for the Determination of Aluminum. [online][cit. 2008-01-19]. Květen 2003
- [36] TEREZA C.R. dos Santos, RICARDO Q. Aucélio. Spectrofluorimetric Method for the determination of Aluminum with Alizarin Red PS. Volume 142, pages 63-66, 2003
- [37] SYROVÝ, J., WEGIEL, J. *Analytická chemie – analýza kvantitativní*, 1958, ISBN 87-66-34

- [38] KULBERG, L., Organická činidla v analytické chemii, 1954, Praha, 30103/6
- [39] OKÁČ, A. Analytická chemie kvantitativní, 1966, Praha, str. 258-259,515
- [40] WILEY, J. AND SONS. The chemistry of silica, 1979, New York.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ppm	Parts per million
AAS	Atomová absorpční spektroskopie
AES	Atomová emisní spektroskopie
PS	Polysialáty
PSS	Polysiloxo-sialáty
PSDS	Polydisiloxo-sialáty
DWL	Dissolution Weight Loss – úbytek hmotnosti rozpuštěním
XRF	Rentgenová fluorescenční spektroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Způsob vazby polysialátů.....	10
Obr. 2. Prostorové uspořádání PS.....	11
Obr. 3. Prostorové uspořádání PSS.....	11
Obr. 4. Prostorové uspořádání PSDS.....	11
Obr. 5. Schematické znázornění struktury kaolinitu	14
Obr. 6. Čtyři fáze geopolymrace.....	18
Obr. 7. Závislost absorpance kalibračního roztoku pro stanovení Al ($C_{Al} = 198,8 \mu\text{mol/l}$) na vlnové délce	36
Obr. 8. Závislost absorpance kalibračního roztoku pro stanovení Si ($C_{Si} = 181,0 \mu\text{mol/l}$) na vlnové délce.....	36
Obr. 9. Kalibrační křivka pro stanovení Al – závislost absorpance kalibračních roztoků při $\lambda = 518 \text{ nm}$ na koncentraci Al	37
Obr. 10. Kalibrační křivka pro stanovení Si – závislost absorpance kalibračních roztoků při $\lambda = 320 \text{ nm}$ na koncentraci Si	37
Obr. 11. Srovnání vyluhovatelnosti Al_2O_3 a SiO_2 v roztoku KOH pro vybrané suroviny	42
Obr. 12. Závislost obsahu Al_2O_3 na vyloužený Al_2O_3 v testovaných surovinách	44
Obr. 13. Závislost obsahu SiO_2 na vyloužený SiO_2 v testovaných surovinách	44
Obr. 14. Časová závislost koncentrace Al ve výluhu pro surovinu kaolín Střeleč 650/6 při odlišných koncentracích KOH a teplotách	45
Obr. 15. Časová závislost koncentrace Si ve výluhu pro surovinu kaolín Střeleč 650/6 při odlišných koncentracích KOH a teplotách	46
Obr. 16. Porovnání XRF spekter u vzorku Střeleč 650/6 při studiu vlivu teploty a koncentrace KOH použitého pro vyluhování	46
Obr. 17. Srovnání vícenásobné vyluhovatelnosti Al_2O_3 a SiO_2 v roztoku KOH pro surovinu.....	48

SEZNAM TABULEK

Tabulka I. Aplikace geopolymérů dle molárního poměru Si/Al.....	13
Tabulka II. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení Al.....	27
Tabulka III. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení Si.....	30
Tabulka IV. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al ve výluzích vybraných surovin, Výpočet množství vylouženého Al_2O_3	39
Tabulka V. Výsledky spektrofotometrického stanovení Si ve výluzích vybraných surovin, výpočet množství vylouženého SiO_2	40
Tabulka VI. Hmotnostní úbytek vylouženého Al_2O_3 a SiO_2 ze suroviny	41
Tabulka VII. Porovnání vyluhovatelnosti Al_2O_3 a SiO_2 se složením jednotlivých surovin zjištěným pomocí XRF analýzy	43
Tabulka VIII. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al ve výluzích suroviny, výpočet množství vylouženého Al_2O_3	47
Tabulka IX. Výsledky spektrofotometrického stanovení Si ve výluzích suroviny, výpočet množství vylouženého SiO_2	48
Tabulka X. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al a Si při testu reakce suroviny s roztokem Al	49
Tabulka XI. Výsledky spektrofotometrického stanovení Al a Si při testu reakce suroviny s roztokem Si.....	50

