

AKTIVOVANÝ ÚLETOVÝ POPÍLEK JAKO NOVÝ STAVEBNÍ MATERIÁL

Rostislav Šulc, Pavel Svoboda

Abstract

In this paper some production processes and possibilities of alkaline activation of fly ash are examined. This fly ash is used as a binder in new type of concrete without cement binder, called POPbeton. Program was focused on „cold way“ preparation of POPbeton without necessity of heating. Samples of POPbeton with different types of fly ash were prepared. POPbeton samples prepared by „cold way“ were compared with POPbeton samples prepared with heating. This technology is following step to use waste materials such as fly ash and slag.

1. Úvod

Od roku 2003, kdy byla navázána úzká spolupráce mezi Ústavem skla a silikátů VŠCHT a Katedrou technologie staveb ČVUT FSv v Praze probíhá výzkum využití úletových popílků z velkých topenišť na základě výzkumu geopolymerní reakce, který již několik let probíhal v Ústavu skla a silikátů. Cílem této spolupráce je aplikace získaných výsledků výzkumu do praktického užití ve stavební praxi. Postupně byla ověřena možnost aktivace popílků jak z černého uhlí, tak z uhlí hnědého. Problémem pro širší využití aktivovaného popílku jako pojiva v POPbetonu[®] však zůstávala nutnost temperování čerstvé betonové směsi. Takto připravovaný typ POPbetonu[®] byl vhodný pouze pro použití na prefabrikáty menších rozměrů např. zámkové dlažby apod. Proto bylo nutné vyvinout novou technologii přípravy POPbetonu[®], která by odbourala nutnost temperování. Za tímto účelem byl hledán tzv. „regulátor tvrdnutí“. Tato látka má za účel nastartovat celý proces geopolymerní reakce bez nutnosti dodávat energii ve formě tepla. Proto byl výzkum po ověření základních vlastností POPbetonu aktivovaného temperováním zaměřen na možnost aktivace popílku bez nutnosti následného temperování.

Tato technologie je ovšem časově náročnější na dosažení výsledných pevností POPbetonu[®]. Opět byla zkoumána možnost aktivace popílku z černého i hnědého uhlí. Byly provedeny kontrolní zkoušky přísad a příměsí běžných pro klasický cementový beton. V žádném případě se však nepodařilo zkrátit dobu dosažení konečných pevností, ačkoliv některé zejména alkalicky aktivní příměsi prokázaly pozitivní vliv na výsledné pevnosti POPbetonu[®].

Celý program je zaměřen zejména na využití hnědouhelných popílků, kterých je v naší republice produkováno mnohonásobně více než popílků černouhelných. Jak prokázaly zkoušky, aktivovaný hnědouhelný popílek je méně reaktivní a výsledná směs má horší vlastnosti než směs, kde je použit výhradně černouhelný popílek. Proběhlé ověřovací zkoušky na černouhelných popílcích prokázaly vyšší reaktivitu popílku a tím i lepší výsledné vlastnosti POPbetonu, které byly srovnatelné nebo lepší než výsledky dosažené v zahraničí [1]. Vzhledem k množství produkováných typů popílků v Čechách však zůstává prioritou pro POPbeton[®] popílek hnědouhelný, pří-

Rostislav Šulc, Ing

tel.: 224 354 581, e-mail: rostislav.sulc@fsv.cvut.cz

Pavel Svoboda, Doc. Ing., CSc.

tel.: 224 354 591, e-mail: svobodap@fsv.cvut.cz

ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb

Thákurova 7, 166 29 Praha 6 – Dejvice

padně směs obou popílků, která bude složením odpovídat poměru produkce obou druhů popílků.

Hlavní výhodou tohoto materiálu je tedy snižování ekologické zátěže životního prostředí tím, že dochází k využívání odpadních materiálů. S tím souvisí i příznivá cena vstupních materiálů, která je výhodnější než u tradičních betonových pojiv. Nevýhodou zůstává nutnost temperování popílku spolu s alkalickými aktivátory, tak aby došlo k samotné aktivaci popílku, případně náklady spojené s uložením netemperovaných těles, až do jejich alespoň částečného vytvrzení.

2. Aktivace popílku pomocí temperování

V první vývojové fázi přípravy POPbetonu[®] byl použit systém, kde je popílek aktivován temperováním. Tento proces má variabilní nastavení ve smyslu rozsahu teplot a doby po kterou jsou čerstvé vzorky temperovány. Nedostatkem je nutnost dodávání tepla a do jisté míry i nevhodné objemové změny v důsledku temperování.

Pro porovnání bylo zhotoveno pět sérií s různými typy popílku. Byly použity dva druhy černouhelného a dva druhy hnědouhelného popílku – viz. Tab. 1.

série	lokality	typ popílku
60	Opatovice	hnědouhelný
73	Freiberg – EFA fuller	černouhelný
75	Dětmarovice	černouhelný
77	Chvaletice	hnědouhelný
78	Freiberg - EFA fuller	černouhelný

Tab. 1: Popílek v temperovaných sériích

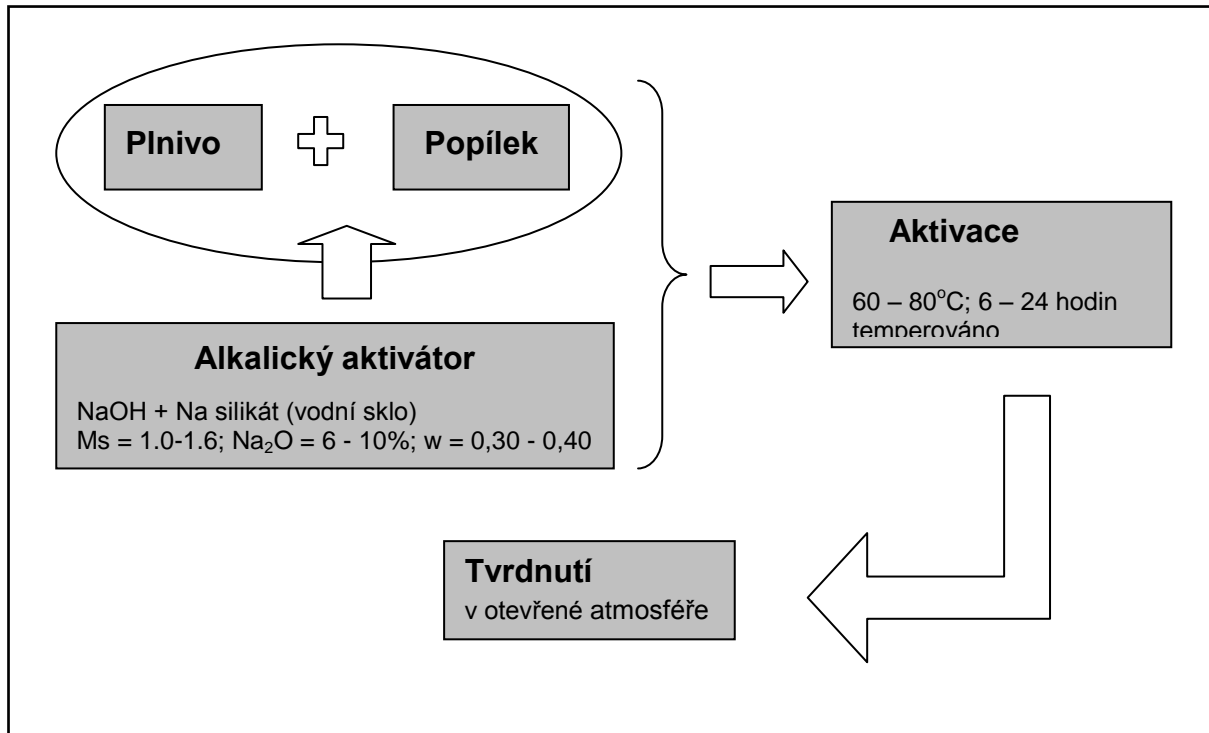
Vstupními materiály pro POPbeton[®] aktivovaný temperováním byly:

- těžené kamenivo 0-4 mm, lokalita Dobříř
- drcené kamenivo 4-8 mm, lokalita Zbraslav
- drcené kamenivo 8-16 mm, lokalita Zbraslav
- hnědouhelný nebo černouhelný popílek, lokalita Opatovice, Dětmarovice, Freiberg
- vodní sklo - Na silikát
- hydroxid sodný - Na(OH)

Důležitou roli v celém procesu aktivace popílku hraje technologický postup výroby. Ten byl zvolen tak, aby co nejvíce odpovídal postupu při výrobě cementového betonu. Tento postup zároveň napomáhá zpracovatelnosti čerstvé směsi, která je velmi citlivá na množství obsažené vody. Předpokládaný význam vody v kompozici je takový, že je využita pouze jako transportní médium pro alkalické aktivátory. Zajistí tak dopravu a obalení jednotlivých zrn popílku, který je v silně zásaditém prostředí aktivován. Její další výskyt v kompozici je tak spíše kontraproduktivní. Její postupné odpařování vede k objemovým změnám vzorku. V případě temperovaných těles se díky unikající vodě a rychle tvrdnoucí struktuře geopolymery zvětšuje objem.

U těles uložených volně se naopak objem zmenšuje, neboť struktura geopolymery tvrdne výrazně pomaleji a tělesa, která jsou dlouhou dobu plastická se smršťují.

Na Obr. 1 je naznačeno schéma pro přípravu temperovaných sérií.

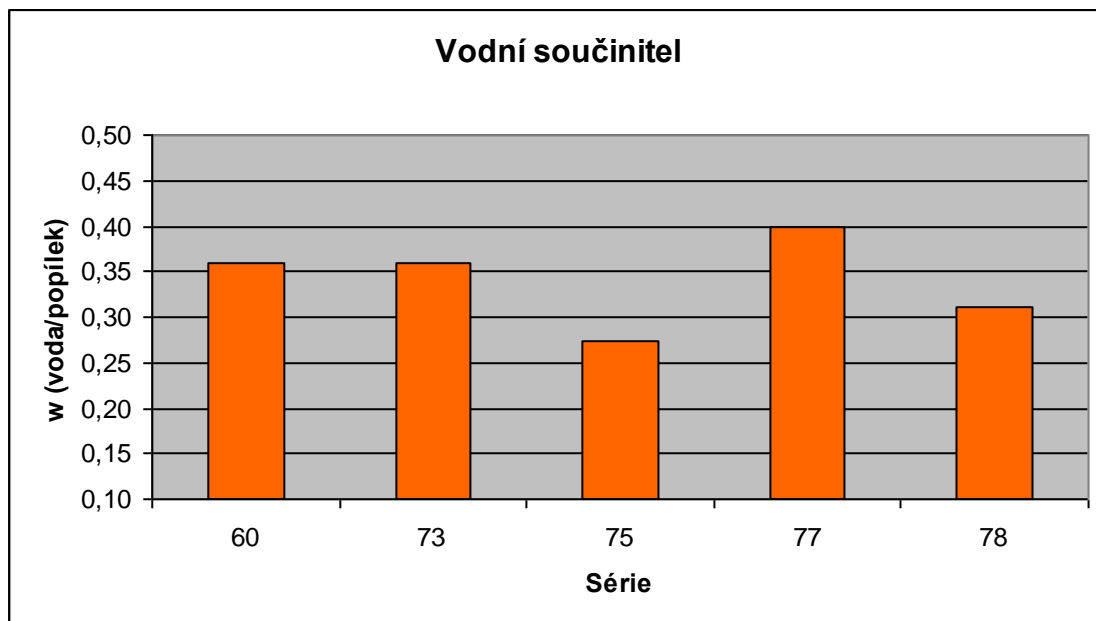


Obr. 1: Schéma přípravy POPbetonu - temperováno

Byla vyrobena zkušební tělesa o rozměrech 100 x 100 x 100 mm do forem. Tělesa byla zpracována vibrací po dobu dvou minut. Následně byla tělesa uložena do sušárny a temperována. Po ukončení temperování byla tělesa ve formách ponechána v laboratorním prostředí k tvrdnutí. Po 7 dnech od zhotovení byla tělesa odformována. Všechna tělesa (všech sérií) byla temperována na stejnou teplotu a po stejnou dobu. Na tělesech byla zkoumána pevnost po 7, 14 a 28 dnech. Dále byla orientačně zkoumána pevnost z dlouhodobého hlediska.

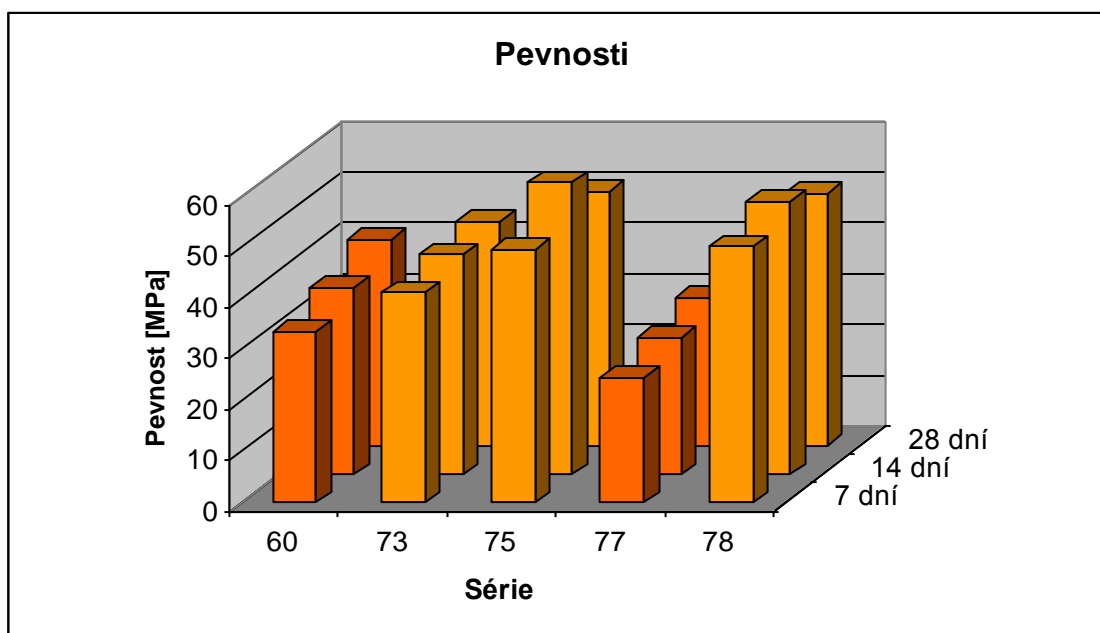
Jelikož množství vody výrazně ovlivňuje jak dobu zrání POPbetonu[®], tak celkové dosažené pevnosti dlouhodobé pevnosti, je velmi nutné udržet jeho hodnotu na nejnižší možné hranici, tak aby byla zachována stejná zpracovatelnost betonové směsi. Černouhelný popílek se v tomto ohledu projevil jako drobnější proto, bylo použito méně záměsové vody. Výsledný vliv množství vody je dobře vidět na sériích č. 73 a 78, které byly jinak totožné.

Na Obr. 2 jsou vyobrazeny hodnoty vodního součinitele pro temperované série. Je patrné, že vodní součinitel není stejný a to v důsledku zachování stejné zpracovatelnosti pro všechny série. Obecně se dá říct, že černouhelné série jsou lépe zpracovatelné i při nižším vodním součiniteli. To je pozoruhodné, neboť chemické složení i granulometrie jednotlivých popílků nevykazují příliš rozdílné hodnoty.



Obr. 2: Vodní součinitel pro temperované série

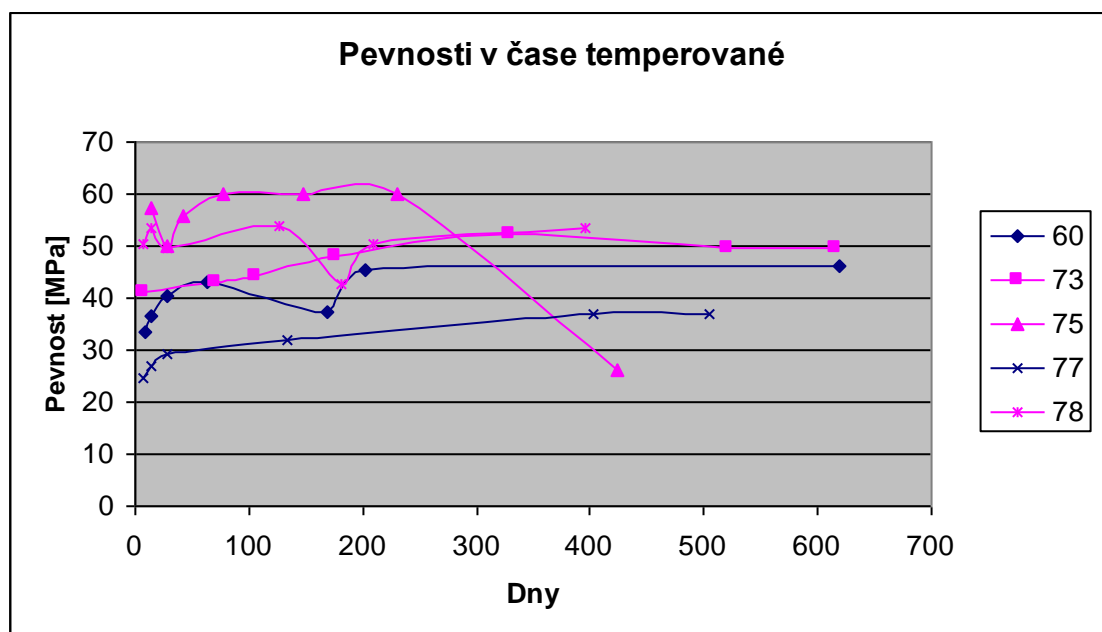
Na výsledných pevnostech (Obr. 3) je dobře vidět rozdíl mezi pevnostmi černouhelného popílkového pojiva a hnědouhelného. Zatímco u černouhelných popílků se výsledné pevnosti pohybují okolo 50 MPa, u hnědouhelných je výsledná pevnost kolem 40 MPa. Výsledek může souviset jak s velikostí částic jednotlivých popílků, což se podle rozboru velikosti částic nepodařilo prokázat, tak s různou reaktivitou jednotlivých popílků. Celý problém je teď ověřován zejména z hlediska velikosti částic a možnosti mletí jednotlivých popílků. Oranžové sloupce odpovídají hnědouhelným popílkům a červené černouhelným.



Obr. 3: Pevnosti temperovaných sérií

Rozdíl mezi hnědouhelnými a černouhelnými popílkami je tedy patrný, zejména v počátečních pevnostech. Zrovna tak je zřetelně pozorovatelný rozdíl v pevnostech při různých vodních součinitelích.

Na uvedených sériích byly dále orientačně sledovány hodnoty pevností v průběhu času (Obr. 4). Ukázalo se, že u temperované varianty nedochází k výraznějším výkyvům v průběhu doby delší než jeden rok. Nárůst pevností je zhruba do 10 MPa v průběhu času a nárůst pevností probíhá do cca třicátého dne stáří těles. Razantnější nárůst pevností je patrný pouze v prvních třiceti dnech. Poré je již pevnost stabilní. Černouhelné popílkami prokázaly vyšší pevnost, avšak pouze v raném stáří o to i přes 10 MPa. Z dlouhodobého hlediska lze ale konstatovat, že konečná pevnost černouhelného popílku je cca. o 5 MPa vyšší než u hnědouhelného popílku.



Obr. 4: Pevnosti temperovaných sérií

3. Aktivace popílku „za studena“

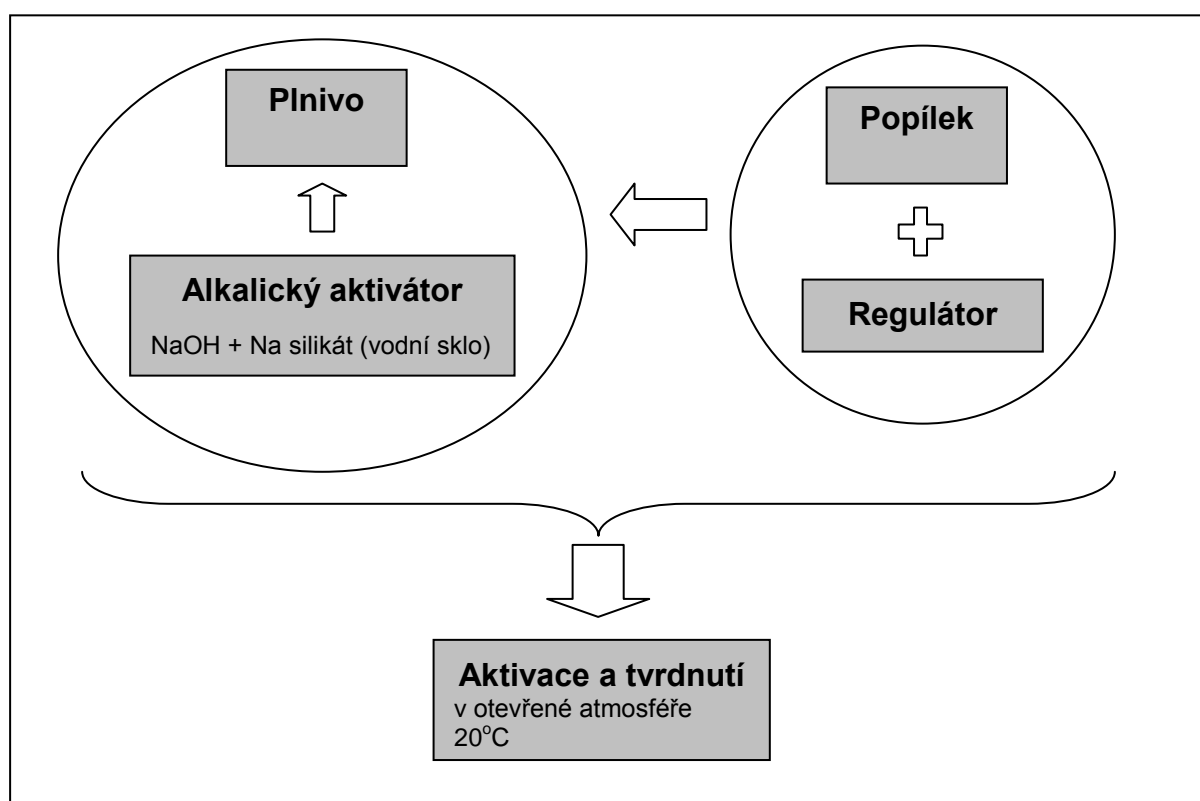
Obdobný postup byl zvolen pro ověření vlastností různých popílků při výrobě POPbetonu[®] „studenou cestou“, tedy bez nutnosti temperování. „Studená cesta“ se ukázala jako alternativa k temperování. Odbourat tento energeticky náročný proces, byl významný požadavek, vzhledem k dalšímu možnému využití POPbetonu[®]. Bylo tedy nutné najít způsob, který aktivuje popílek i za laboratorních podmínek, výhledově i za podmínek nepříznivých pro cementové betony. Proto bylo nutné najít tzv. regulátor tvrdnutí – látku, která celou geopolymerní reakci nastartuje. Vzhledem k tomuto regulátoru bylo nutné upravit podmínky a schéma míchání POPbetonu[®], které se tak více přiblížilo postupu popisovanému v zahraniční literatuře. Tedy nejprve samotná aktivace popílku s aktivátorem a regulátorem tvrdnutí a poté přidání plniva.

Pro aktivaci popílků „za studena“ byly použity opět osvědčené hnědouhelné popílkami z Opatovic, černouhelné z Dětmovic a Freibergu a pokusně byl aktivován i popílek z fluidního spalování z elektrárny z Kladna, který má oproti úletovým popílkům vyšší obsah CaO. V tabulce 2 je shrnutí.

série	lokalita	typ popílku
123	Opatovice	hnědouhelný
147	Opatovice	hnědouhelný
126	Kladno	fluidní
129	Freiberg - EFA fuller	černouhelný
146	Dětmarovice	černouhelný

Tab. 2: Popílek v sériích vyráběných za studena

Série 147 byla aktivována podle schématu na Obr. 5. Popílek smíchaný s regulátorem tvrdnutí byl přidán k roztoku aktivátorů a k plnivu.



Obr. 5: Schéma přípravy POPbetonu - netemperováno

Vstupními materiály pro POPbeton[®] aktivovaný za studena byly:

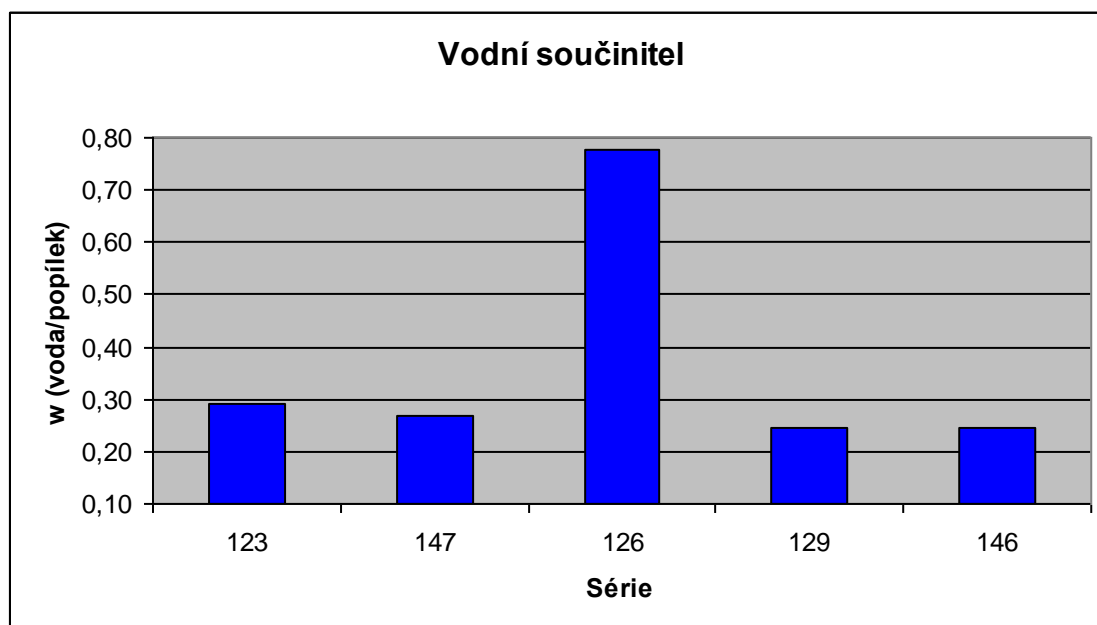
- těžené kamenivo 0-4 mm, lokalita Dobříř
- drcené kamenivo 4-8 mm, lokalita Zbraslav
- drcené kamenivo 8-16 mm, lokalita Zbraslav
- hnědouhelný nebo černouhelný popílek, lokalita Opatovice, Dětmarovice, Freiberg, Kladno
- vodní sklo - Na silikát
- hydroxid sodný - Na(OH)
- regulátor tvrdnutí – Al(OH)₃

Opět byla vyrobena zkušební tělesa o rozměrech 100 x 100 x 100 mm do forem. Tělesa byla zpracována vibrací po dobu dvou až tří minut. Následně byla tělesa uložena volně v laboratorním prostředí k tvrdnutí. Po 7 dnech od zhotovení byla tělesa odformována. Na tělesech byla zkoumána pevnost po 7, 14 a 28 dnech. Dále byla opět orientačně zkoumána pevnost z dlouhodobého hlediska.

Vodní součinitele byly opět voleny s ohledem na požadavek na co nejmenší množství vody v kompozici a dodržení stejné zpracovatelnosti směsi u všech sérií. Opět se projevila lepší zpracovatelnost černouhelných popílků. Postup výroby bez temperování je o poznání citlivější na množství vody obsažené ve směsi. Proto byl celý postup míchání uzpůsoben k zachování co nejnižších vodních součinitelů.

Z hlediska zpracování se vyskytly velké odlišnosti při použití fluidního popílku z Kladna. Ten se projevil jako nezpracovatelný dokud nebylo přidáno velké množství záměsové vody. Zřejmě to bylo způsobeno vysokým obsahem CaO v samotném fluidním popílku. Výsledky série 126 ovšem nekorespondovaly s ostatními popílků (ať již z důvodu vysokého vodního součinitele či pro nevhodné chemické složení samotného popílku), proto byl fluidní popílek z dalších zkoušek vyloučen.

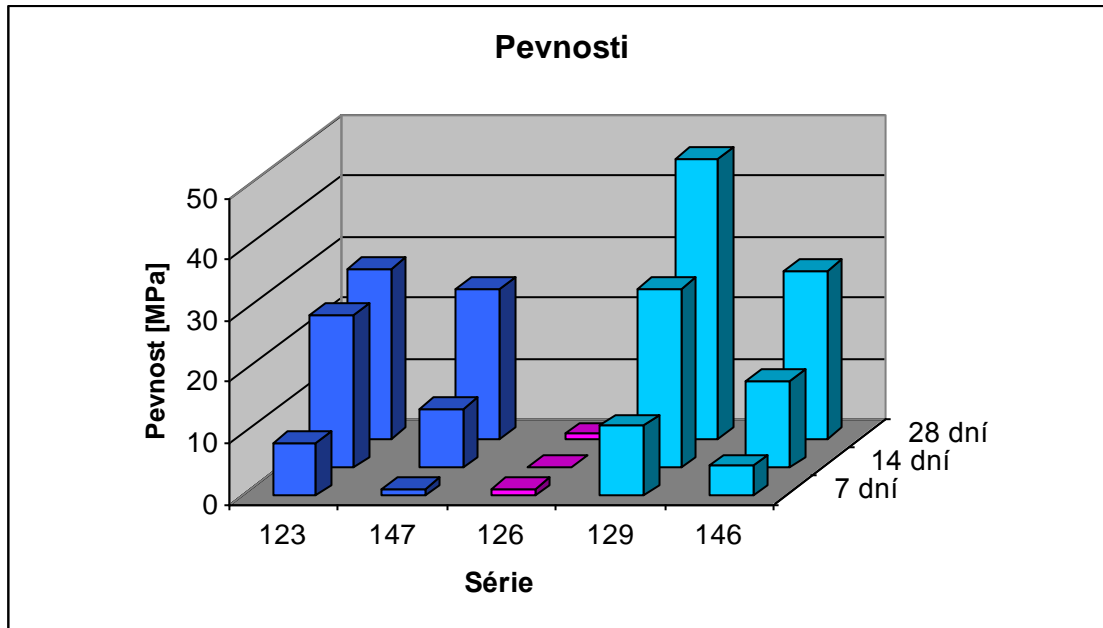
Vodní součinitele jsou na Obr. 6.



Obr. 6: Vodní součinitel pro netemperované série

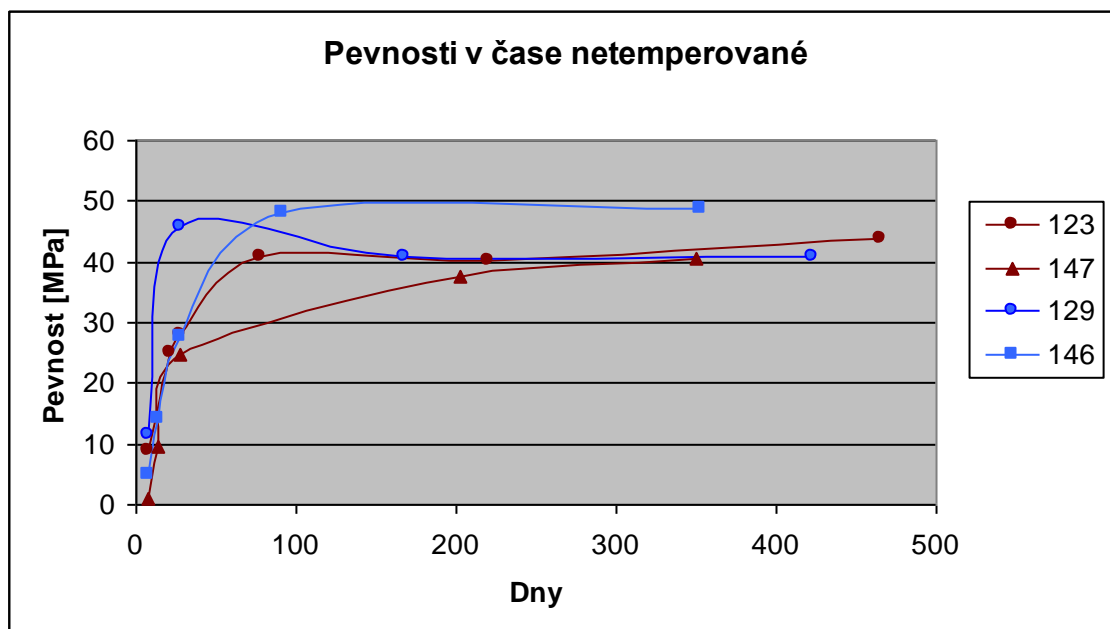
Pevnosti POPbetonu[®] byly opět zkoumány po 7, 14 a 28 dnech. Dále byly provedeny orientační měření pevností v čase. Všechny pevnosti vykázaly pozvolnější nárůst než tomu bylo u temperované varianty. Z hlediska srovnání s temperovanou variantou jsou výsledné pevnosti po 28 dnech o cca. 10 MPa nižší. Vzorky zhotovené z fluidního popílku (série 126) měly velmi nedobrou soudržnost a měření pevností na nich bylo skoro nemožné. Vzorky navíc v otevřené atmosféře vykazovaly velké množství výkvětů. Fluidní popílek byl tedy ze zkoušek výroby POPbetonu[®] zcela vyloučen. Patrný je nárůst pevností zejména od sedmého do třicátého dne stáří těles. Jednoznačně rychlejší nástup tvrdnutí mají popílků černouhelné, které se prokazují jako výhodnější pro samotnou alkalickou aktivaci zejména v počáteční fázi tvrdnutí.

Výsledky z měření počátečních pevností jsou na Obr. 7.



Obr. 7: Pevnosti netemperovaných sérií

Zajímavé výsledky přineslo orientační pozorování dlouhodobých pevností těles vyrobených za studena. Nárůst pevností je v tomto případě výrazně pozvolnější a dá se konstatovat, že konečných pevností dosahuje POPbeton® cca. po devadesáti dnech. Výsledné pevnosti jsou ale pouze o 5 MPa nižší nežli jsou u vzorků temperovaných. Opět se potvrdil výrazně lepší náběh pevností u černouhelných popílků.



Obr. 8: Dlouhodobé pevnosti netemperovaných sérií

To může souviset s pomaleji probíhající geopolymerní reakcí, ale zrovna tak se změnou struktury v důsledku odpařování záměsové vody a snižující se pórovitostí tělesa v důsledku malé strukturální pevnosti celého tělesa v prvních dnech tvrdnutí.

Po získání dostatečné strukturální pevnosti (cca. 30 dní) již pravděpodobně dochází pouze k úbytku vody bez snižující se porozity a dále pravděpodobně dobíhá i geopolymerní reakce.

Dlouhodobé pevnosti jsou na Obr. 8. Potěšitelné je, že nedochází k degradaci pevnostních charakteristik a POPbeton[®], tak zatím prokazuje trvalou hodnotu.

4. Závěr

Aktivace popílku za studena stále ještě má své rezervy jak odhalil mikroskopický průřez. Zároveň příliš dlouhý nárůst pevností tento druh materiálu zatím mírně znevýhodňuje v porovnání s klasickými betony. Ačkoli byly již vytvořeny první výrobky z POPbetonu[®] v podobě zámkové dlažby (Obr. 9) a tato byla již jako experimentální úsek položena na volném prostranství, je potřeba hledat další regulátory geopolymerní reakce, které dokážou celý proces převést do průmyslové výroby.



Obr. 9: Zámková dlažba

Bude dále potřeba ověřit možnost zpracování dalších odpadních materiálů jako např. metakaolin, vysokopecní struska, vápenec atd.

Dále bude potřeba vypracovat postup pro omezení množství vody, která se do kompozice dostává, v ideálním případě vypustit vodu z procesu alkalické aktivace úplně.

Důležitou otázkou zůstává uspořádání a mikrostruktura samotného aktivovaného popílku. Její objasnění se stane jednou z priorit dalšího výzkumu POPbetonu[®].

5. Literatura

- [1] Hardjito, D.- Regan, B. V. Development and Properties of Low-Calcium Fly-Ash Based Geopolymer Concrete., Research report GC1, Australia, Perth: Curtin University of Technology, 2005, 103 s.
- [2] SVOBOBA, P.- ŠULC, R.- DOLEŽAL, J.- ŠKVÁRA, F.- DVOŘÁČEK, K.- LUCUK, M. Beton bez cementu s názvem POPbeton, X. Konference – Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky, Telč: VUSTAH, 2006, 121 s.

6. Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval VZ 04 CEZ MSM 6840770005 Udržitelná výstavba, díky kterému je možné problém využití odpadních materiálů jako je třeba elektrárenský úletový popílek dále rozvíjet.

Celý tento výzkum je realizován v rámci grantu GAČR 103/05/2314 „Mechanické a inženýrské vlastnosti geopolymerních materiálů na bázi alkalicky aktivovaných popílků“ a výzkumného záměru MŠM 6046137302 „Příprava a výzkum funkčních materiálů a materiálových technologií s využitím mikro a nanoskopických metod“.

Na řešení tohoto úkolu v jednotlivých dalších fázích spolupracují: Josef Doležal, Tomáš Strnad, Jaroslav Jeništa, Gabriela Tlapáková, Pavel Houser, František Škvára, Lenka Myšková