

## ALKALICKÁ AKTIVACE MLETÉHO ÚLETOVÉHO POPÍLKU

**Rostislav Šulc<sup>1</sup>, Pavel Svoboda<sup>2</sup>**

*Příspěvek popisuje možnosti mletí úletového elektrárenského popílku z hlediska náročnosti a dosažených hodnot jemnosti mletí. Dále je zde pojednána možnost jeho alkalické aktivace a zhodnoceny mechanické vlastnosti pojiva z mletého úletového popílku. V příspěvku jsou předloženy jak výsledky vlastností pojivových kaší, tak výsledky použití tohoto pojiva na reálných směsích. Vzorky byly podrobeny měření pevnosti, objemové hmotnosti, hustoty a porozity, která je určujícím faktorem pro ostatní fyzikální a mechanické vlastnosti.*

*Ukázalo se, že mletím lze výrazně zvýšit reaktivitu popílku, zrychlit průběh celé reakce (alkalické aktivace). Tento proces však nutně vyvolává další negativní vlastnosti především z hlediska dotvarování a smrštění.*

*Tento program je realizován již od roku 2003, kdy byla navázána úzká spolupráce mezi Katedrou technologie staveb ČVUT v Praze, Fakultou stavební a Ústavem skla a keramiky VŠCHT v Praze. Cílem programu je využití úletových popílků z velkých topenišť na základě alkalické aktivace - geopolymerní reakce v praktickém stavebním využití.*

---

<sup>1</sup>ŠULC, Rostislav, Ing., CTU in Prague, Faculty of Civil Engineering, K122 - Department of Construction Technology, CZ-199 29, Thákurova 7, Prague 6 - Dejvice, Czech Republic, [rostislav.sulc@fsv.cvut.cz](mailto:rostislav.sulc@fsv.cvut.cz)

<sup>2</sup>SVOBODA, Pavel, Doc. Ing., CSc., CTU in Prague, Faculty of Civil Engineering, K122 - Department of Construction Technology, CZ-199 29, Thákurova 7, Prague 6 - Dejvice, Czech Republic, [pavel.svoboda@fsv.cvut.cz](mailto:pavel.svoboda@fsv.cvut.cz)

## Úvod

Byla vyrobena zkušební tělesa pro různé způsoby přípravy. Vzorky byly připraveny jak pomocí temperování (80°C po dobu 24 hod., tak netemperované tvrdnutí při 20°C). V obou případech se potvrdil výrazný vliv doby mletí na zejména na počáteční pevnosti kaší. Naopak díky degradaci vzorku četnými trhlinami byl trend růstu pevností v čase negativní. To ukazuje na probíhající aktivační reakci, při které dochází pozvolně k fyzikálním poruchám v důsledku pravděpodobně chemického smrštění.

Tento trend je částečně možno regulovat v reálných betonových směsích. Ověření vlivu smrštění na reálných výrobcích a větších tělesech je součástí dalšího bádání.

Ukázalo se, že mletí je vhodný způsob úpravy popílku zejména v urychlení vývinu počátečních pevností a snížení porozity v popílkové hmotě.

## Příprava vorků

Pro porovnávací zkoušky byl použit popílek z teplárny v Opatovicích, který je používám v programu POPbetonu jako standardní pojivo. Z obrazové analýzy SEM vyplynula skutečnost, že popílkové části zůstávají jen částečně aktivovány a to zejména v povrchové vrstvě popílkového zrna. Současně byla známa porosita popílkového pojiva, která odpovídala hodnotám kolem 20-25%.

Z těchto důvodů byla vyslovena hypotéza, podle které je třeba zvětšit reaktivní povrch popílkových částic a zároveň odstranit dutiny uvnitř zrn popílkových částic. Chemické složení popílku Opatovice odpovídá tab.1. Prvková analýza byla provedená přístrojem ARL 9400 – XRF spectrometer, na VŠCHT v Praze.

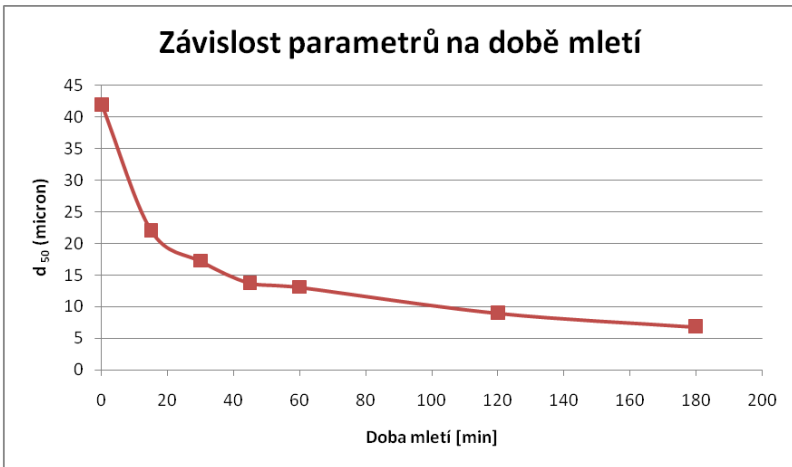
**Tab. 1 Složení popílku Opatovice v %**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ostatní
52,85	31,84	0,36	7,34	2,12	1,69	1,14	1,51	0,41	0,21	0,53

## Příprava popílku mletím

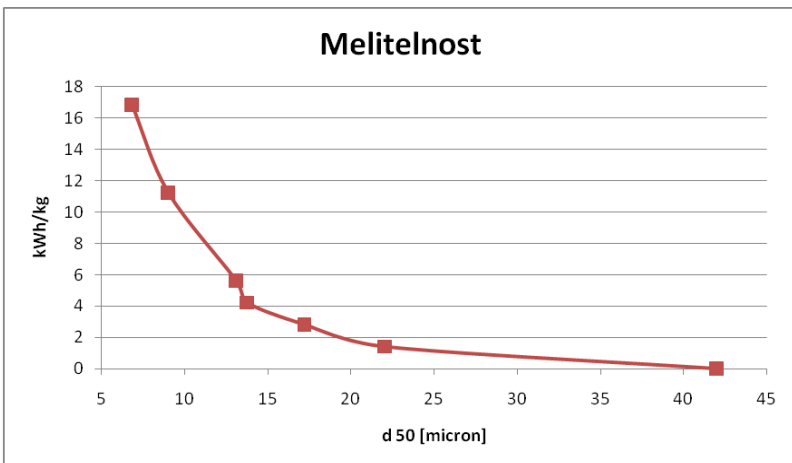
Tento popílek byl zkušebně mlet na kulovém bubnovém mlýnu typu Los Angeles ve Výzkumném ústavu maltovím v Radotíně. Bylo připraveno 6

různých vzorků, každý byl mletý různě dlouhou dobu. Doby mletí odpovídaly 15, 30, 45, 61, 120 a 180 minutám mletí. Závislost velikosti středního zrna na době mletí ukazuje graf č.1.



**Graf 1 Závislost velikosti středního zrna popílku na době mletí**

V grafu č.2 je znázorněna pracnost na umletí 1 kg popílku v závislosti na výkonu stroje. Ukazuje se, že melitelnost je výrazně obtížná a energeticky náročná pro částice jemnější než cca. 13 micronů.



**Graf 2 Melitelnost popílku Opatovice**

## Příprava geopolymerních kaší

Z takto upravených popílků byly připraveny popílkové kaše. Složení popílkových kaší zůstávalo konstantní, parametry alkalického aktivátoru a popílkových kaší jsou zachyceny v tab. 2.

**Tab. 2 Molární složení popílkových kaší**

		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
20°C	alkali activator	-	0,842	13,941
	AAFA paste	3,359	0,142	13,397
80°C 24 hod	alkali activator	-	0,842	11,347
	AAFA paste	3,359	0,142	10,905

Pro přípravu vorků za studena byl použit roztok aktivátorů o nižší koncentraci aktivátorů a to zejména s ohledem na zpracovatelnost směsi. Aktivovaný popílek byl zpracován vibrací po dobu 2 min ve formách trámečků 40x40x160 mm.

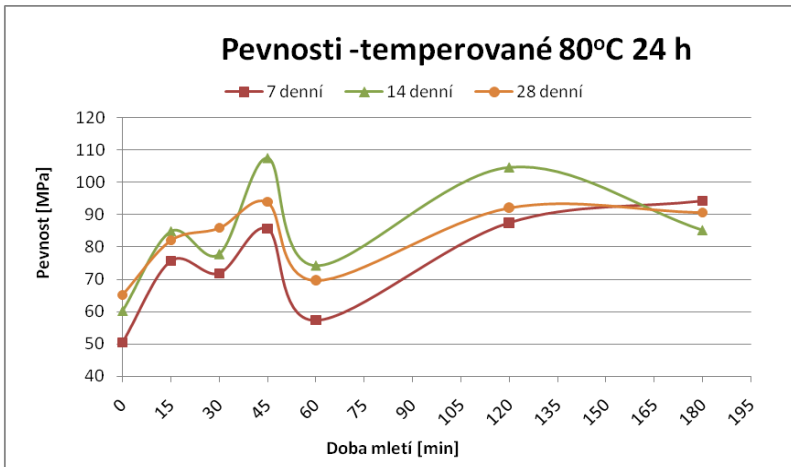
Vzorky připravené pomocí temperování byly poté uloženy do sušárny a při teplotě 80°C ponechány takto po dobu 24 hodin. Vzorky připravené „za studena“ byly ponechány ve formě po dobu 7 dní při teplotě 20°C.

## Výsledky měření pevností kaší

Na vzorcích popílkových kaší byla měřena tlaková pevnost a doplňkově pevnost v tahu za ohybu. V případě temperovaných vzorků bylo měření prováděno po 7, 14 a 28 dnech. Takto připravené vzorky mají po skončení temperování cca. 80% hodnotu konečné pevnosti, po 28 dnech mají již hodnoty pevnosti konstatní. Vzorky připravené „za studena“ byly zkoušeny po 14, 28 a 90 dnech. Takto připravené vzorky mají po 28 dnech cca. 60% pevnost. Po 90 dnech dosahuje pevnost konstantních hodnot a dá se tak hovořit o pevnosti konečné.

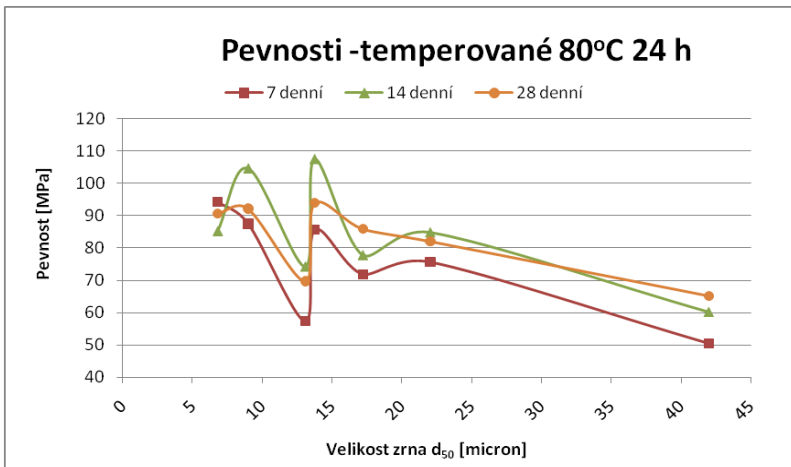
## Vzorky připravené pomocí temperování

Vývoj pevnosti u temperovaných vzorků v závislosti na době mletí ukazuje graf č.3.



**Graf 3 Pevnosti v závislosti na době mletí temp. vzorků**

Detailnější pohled na vývoj pevností dává graf č. 4, kde je znázorněna závislost pevností na velikosti středního zrna použitého popílku.



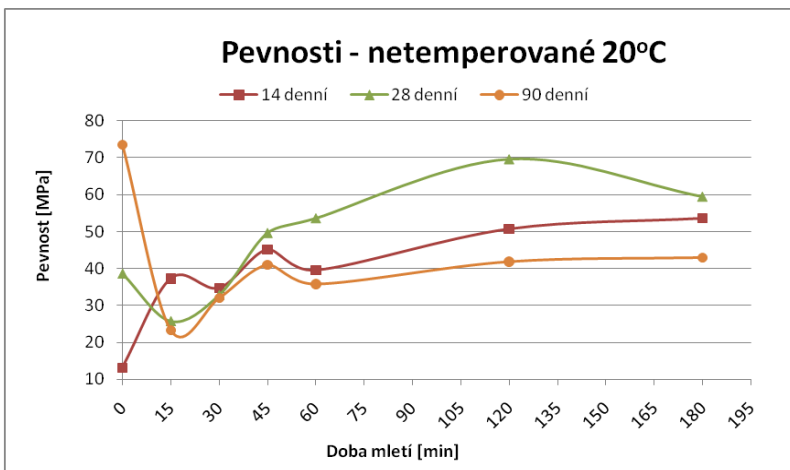
**Graf 4 Pevnosti v závislosti na velikosti středního zrna popílku u temp. vzorků**

Jako optimální se ukázala směs s popílkem o velikosti středního zrna 13,75 micronů. Zároveň tak byla tato varianta vyhodnocena jako nejvhodnější z hlediska melitelnosti a nákladů na přípravu většího množství popílku.

Dosažené pevnosti překročily mez 100 MPa. V důsledku strukturálních změn na tělesech však došlo k jejich popraskání a to se projevilo na pevnostech měřených až po 28 dnech. Tyto strukturální změny byly pravděpodobně způsobeny pokračující aktivační reakcí, která probíhala i po skončení temperování.

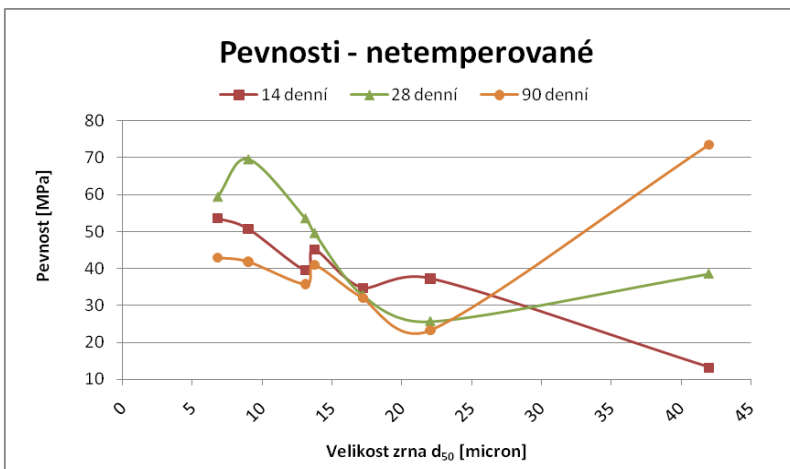
### Vzorky připravené „za studena“

Pro vývoj pevností vzorků připravených „za studena“ je typický pomalý náběh pevností. Zvýšením reaktivity popílku (zvětšením povrchu rozdrčených zrn) mělo být dosaženo rychlejšího průběhu reakce tím rychlejší náběh počátečních pevností.. Samotný nijak neupravený popílek z lokality Opatovice nabývá pevností nejdříve po 14 dnech. Proto byla pozornost soustředěna na pevnosti po 14, 28 a 90 dnech, které lze považovat za konečné.



**Graf 5 Pevnosti v závislosti na době mletí netemp. vzorků**

V grafu 6 je opět znázorněna závislost na velikosti středního zrna daného popílku.



**Graf 6 Pevnosti v závislosti na velikosti středního zrna popílku u netemp. vzorků**

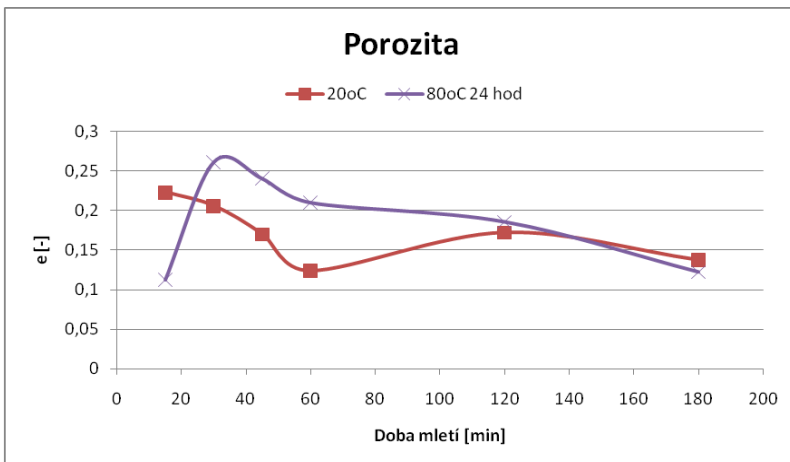
Opět se projevil pokles v konečných pevnostech, způsobený popraskáním od smrštění tělesa. Viz. Obr.1. Z hlediska zvýšení počátečních pevností bylo dosaženo uspokojivých výsledků. Jako optimální se opět projevil popílek s velikostí středního zrna 13,75 micronů. Nejvyšší konečné pevnosti dosáhl netemperovaný vzorek a sice 74 MPa po 90 dnech. Dá se očekávat, že konečné pevnosti mletých vzorků by byly vyšší pokud by nedošlo k jejich porušení trhlinami.



**Obr. 1 Trhliny na netemp. Vzorku po 90 dnech**

## Výsledky měření porosity

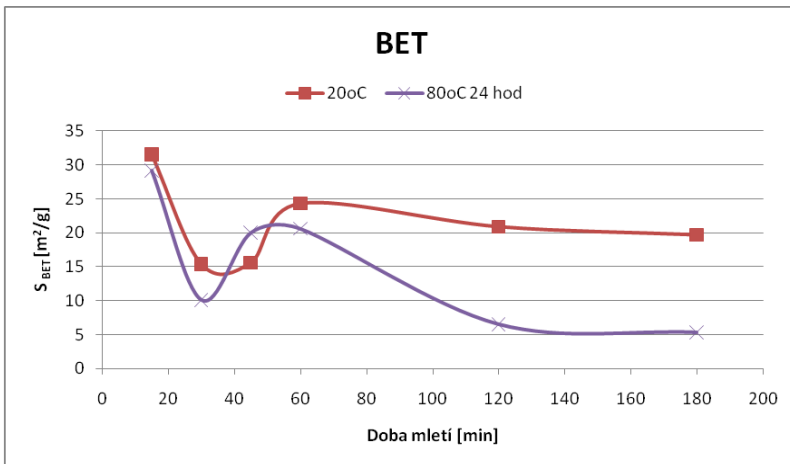
Na zbytcích vzorků byla měřena porosita pomocí Hg a He. Výsledky ukazují na částečné snížení porosity vzorků připravených pomocí mletých popílků. Relativně nižší porosita bylo dosaženo u popílků připravených bez temperování (tzv. za studena). Výsledky ukazuje graf č. 7.



**Graf 7 Porozita v závislosti na době mletí**

Bylo dosaženo snížení porosity vzorků až o 10% a to zejména u vzorků netemperovaných. Konečná porosita měla hodnotu 12%. Nejvýhodnější z tohoto hlediska byl popílek mletý po dobu 60 min., avšak jeho pevnostní charakteristiky patřily k nejhorším v celém souboru.





**Graf 8 Velikost povrchů vzorku**

Z hlediska velikosti povrchů volných pórů byl výsledek výraznější u vzorků mletých po dobu 2 a více hodin a to zejména u temperovaných vzorků. To částečně koresponduje s výsledky měření porosity.

### Betonové směsi

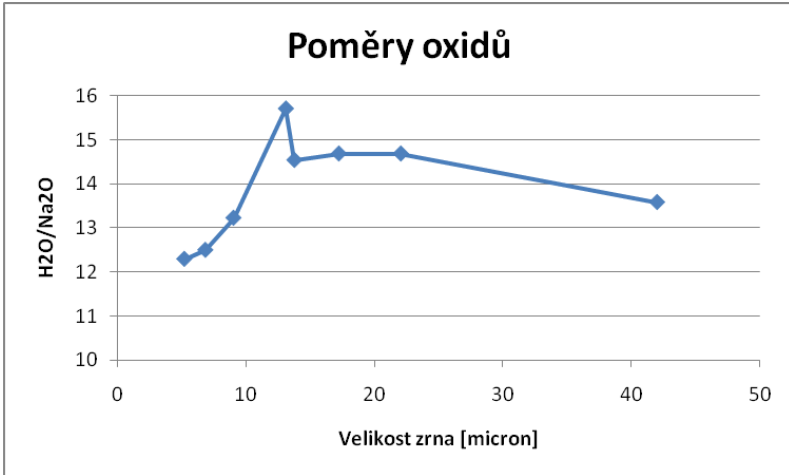
Smrštění, které se projevilo na vzorcích z aktivované popílkové kaše a které negativně ovlivnilo výsledné mechanické vlastnosti zkušebních těles, vlastně znemožnilo určit, zda polymerační reakce v aktivovaném popílků probíhá rychleji a intenzivněji. Proto byly vyrobeny vzorky betonové, kde bylo díky plnivu smrštění eliminováno.

Bylo tedy připraveno 7 zkušebních sérií s mletým popílkem (doba mletí 15, 30, 45, 60, 120, 180 a 270 minut) – viz. Graf 1 a 2. Dále byla vyrobena kontrolní série z nemletého popílků.

Složení sérií bylo tedy následující:

- Popílek Opatovice
- NaOH
- Sodné vodní sklo
- Al(OH)<sub>3</sub>
- Pálené vápno CL-90 G
- Kamenivo 0-4 mm, lokalita Dobříň
- Kamenivo 4-8 mm, lokalita Sýkořice
- Kamenivo 8-16 mm, lokalita Sýkořice

Při zpracování betonových směsí bylo vždy použito stejné množství aktivátorů, ale vzhledem k nutnosti udržení stejné zpracovatelnosti směsi bylo nutné přidávat různé množství vody. Vliv množství vody v závislosti na jemnosti mletí ukazuje graf č. 9.



**Graf 9 Velikost povrchů vzorku**

Ukázalo se, že jemněji mleté pojivo bylo stejně dobře zpracovatelné při nižším množství záměsové vody. Je zjevné, že jemně kolísala síla aktivčního roztoku. Nejhorše zpracovatelný byl vzorek z popílku mletého po dobu 15 min. ( $d_{50}=22,04$  micrometrů). Připravená směs byla velmi obtížně zpracovatelná a výsledné vzorky vykazovaly značnou mezerovitost. Kontrolní série připravená s větším množstvím záměsové vody překvapivě nevykazovala vyšší pevnostní charakteristiky.

### **Příprava betonů**

Směs byla připravena následujícím postupem. Ke všem třem frakcím kameniva byla přidána část záměsové vody, která zhruba odpovídá vlhkostním poměrům na skládce kameniva v betonánách. Poté je přidán popílek, příměs páleného vápna a hydroxidu hlinitého. Nakonec je směs aktivována roztokem sodného vodního skla a hydroxidu sodného. Takto připravená směs je plněna do forem a zpracována vibrací po dobu 2-4 min. Takto připravené vzorky jsou ponechány po dobu 7 dnů ve formě při teplotě 20°C a poté odformovány a měřeny. Kontrolní série byla po zpracování uložena v sušárně při teplotě 80°C po dobu 24 hod.

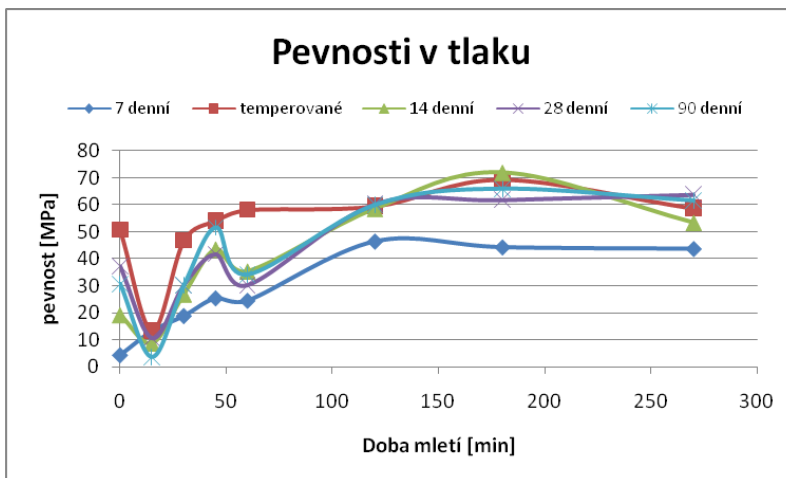
Na zkušebních tělesech, která byla zhotovena z krychlí 100x100x100 mm byla měřena pevnosti po 7, 14, 28 a 90 dnech. Kontrolně byla měřena pevnost po 7 dnech na vzorcích připravených pomocí temperování. Poměry oxidů ve směsích udává tab. 3. Složení odpovídá vzorkům připravených na popílkových kaších.

**Tab. 3 Molární složení popílkových kaší**

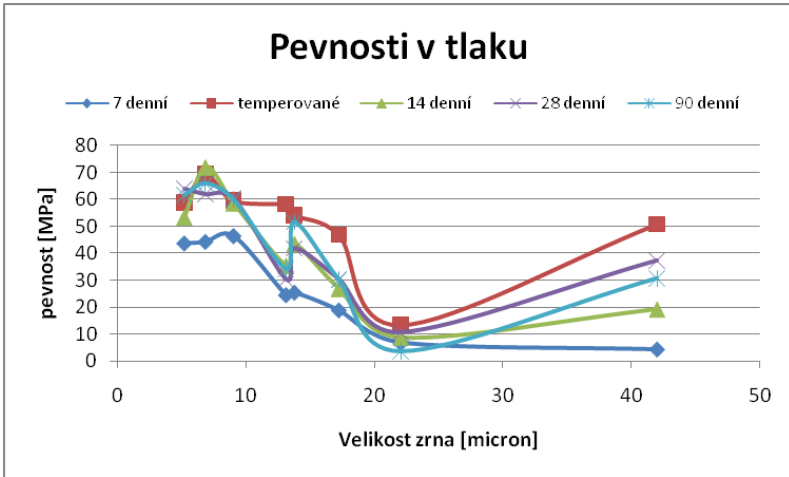
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
20°C	alkali activator	52,301	0,842	12,7-16,3
	AAFA paste	3,361	0,150	12,3-15,7

### Výsledky pevností betonů

Výsledné hodnoty pevností v závislosti na době mletí jsou znázorněny v grafu 10. Charakteristiku pevností v závislosti na velikosti středního zrna mletého popílku udává graf 11.



**Graf 10 Pevnosti betonů v závislosti na době mletí popílku**



**Graf 11 Pevnosti betonů v závislosti na velikosti středního zrna popílku**

Výraznými hodnotami se projevuje krátké mletí popílku po dobu 15 min. Potvrzují se tak výsledky dosažené na vzorcích kaší popílků. Zvolená doba mletí a tomu odpovídající střední průměr zrna mletého popílku se tak ukazují jako kritická hodnota pro zpracování. Tato anomálie (nezpracovatelnost směsi případně enormní přídavek záměsové vody nutné pro dosažení požadované zpracovatelnosti) nebyla u jiných vzorků pozorována.

U nemletého popílku je velice pěkně vidět difference mezi jednotlivými časovými horizonty a postupný nárůst pevností. Po 28 dnech tyto hodnoty dosahují 70-80% konečné pevnosti, po 14 dnech cca 10% koncových hodnot. U mletých popílků je tento trend ale jiný. 7 denní pevnosti dosahují cca. 70% hodnoty koncové a pevnost po 14 dnech odpovídá 95-100% pevnosti konečné. Celkové srovnání s nemletým popílkem vypovídá jednoznačně o urychlení průběhu celé polymerace. U kontrolních temperovaných vorků je rozdíl výsledných pevností cca. 15%. U konečných pevností netemperovaných vzorků je rozdíl cca 30-50%.

Zvolená měření ukázala, že úprava popílku mletím a drcením velice jasně přispívá k urychlení celé polymerační reakce a zároveň zvyšuje stupeň proběhlé reakce (hodnoty netemperovaných a temperovaných vzorků jsou prakticky totožné).

## **Závěr**

Vzhledem ke zjištěným skutečnostem se mletí popílku ukazuje jako vhodná alternativa k popílku nemletému. Je třeba prověřit možnosti přidání takto upraveného popílku k popílku nemletému ve formě příměsi. Dále je třeba prověřit možnosti takto připraveného popílku jako pojiva v reálných betonových směsích na reálných konstrukcích. Na základě těchto výsledků bude možné vyslovit závěry o vhodnosti či nevhodnosti těchto postupů.

Zvláštní pozornost bude třeba věnovat dotvarování betonových těles s jakýmkoliv obsahem mletého popílku.

## **Poděkování**

Tento příspěvek vznikl v rámci grantu GAČR 103/08/1639 „Mikrostruktura anorganických alumosilikátových polymerů“.

## **Na řešení tohoto úkolu v dalších fázích spolupracují:**

Pavel Svoboda, Josef Doležal, Rost' a Šulc, Tomáš Strnad, Jaroslav Jeništa, Pavel Houser, ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb.

František Škvára, Lenka Myšková, Lucie Alberovská, VŠCHT v Praze, Ústav skla a keramiky.

Zdeněk Bittnar, Vít Šmilauer, Jiří Němeček, Lubomír Kopecký, Tomáš Koudelka, ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra mechaniky.

Miroslav Vokáč, ČVUT Praha Kloknerův ústav.