

Aluminosilikátové polymery (geopolymery)

František Škvára

Ústav skla a keramiky, Fakulta chemické technologie

VŠCHT Praha, skvaraf@vscht.cz

Aluminosilicate polymers (geopolymers)

The waste low-calcium Czech brown coal fly ash represents a considerable environmental burden due to the quantities produced. The heterogeneous microstructure of the geopolymer $M_n [-(Si-O)_z-Al-O]_n \cdot wH_2O$, that forms during the alkaline activation, was examined by means of microcalorimetry, XRD, TGA, DSC, MIP, NMR MAS (^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na), ESEM, EDS. The analysis of raw fly ash identified a number of different morphologies, unequal distribution of elements, Fe-rich rim, high internal porosity, and minor crystalline phases of mullite and quartz. The X-ray diffraction analysis revealed no additional crystalline phases associated with geopolymer formation. The ^{29}Si NMR spectrum testified a high degree of polymerization and Al penetration into the SiO_4 tetrahedra. The ^{23}Na NMR spectrum hypothesized that sodium is bound in the form of $Na(H_2O)_n^+$ rather than Na^+ , thus causing efflorescence in a moisture-gradient environment.

Elektrárenský odpadní popílek (z hnědého uhlí) jako surovina pro přípravu aluminosilikátových polymerů představuje komplikovanou látku. Popílek obsahuje kromě aluminosilikátových částí, které reagují v silně alkalickém prostředí, také málo reaktivní části s vyšším obsahem Fe. Materiál syntetizovaný alkalickou aktivací hnědouhelného popílku je amorfni porézni materiál obsahující fázi typu $M_n [-(Si-O)_z-Al-O]_n \cdot wH_2O$, jehož vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi portlandského cementu. Slabá vazba Na ve struktuře aluminosilikátového polymeru vede k výskytu výkvětů ve vlhkém prostředí. Proces vzniku ASP z popílku (tuhnutí a tvrdnutí) při aktivaci silně alkalickými látkami (hydroxidy, křemičitany) je odlišný od procesu tuhnutí a tvrdnutí portlandského cementu.

Úvod

Při působení silně alkalického prostředí (hydroxidy, křemičitany) na aluminosilikátové látky typu cementářského slínku, strusky, popílků či tepelně aktivovaných kaolinitických látek vznikají nové materiály – aluminosilikátové polymery (geopolymery), jejichž základem je dvou až trojrozměrná struktura typu $M_n [-(Si-O)_z-Al-O]_n \cdot wH_2O$. Aluminosilikátové polymery (dále ASP) představuje nový typ materiálu na rozhraní mezi skelnými, keramickými materiály a materiály na bázi klasických anorganických pojiv. ASP dávají potenciální možnost přípravy anorganických pojiv a stavebních hmot z odpadních látek jako jsou strusky, popílků, kaolinitické látky a další, jak bylo ukázáno v řadě symposií o alkalicky aktivovaných látkách (Kijev 1992, St. Ouentin 2005, Melbourne 2004, Prague 2007).

Ústav skla a keramiky VŠCHT a Fakulta stavební ČVUT v Praze provádí již řadu let výzkum alkalicky aktivovaných materiálů (od roku 1973). V současné době je pozornost zaměřena na materiálový a technologický výzkum ASP materiálů, zejména betonů. Jsou sledovány ASP materiály na bázi

odpadního popílku, kterého v České republice odpadá ročně při spalování hnědého uhlí více než 10 mil. tun

2. Materiály a příprava

V práci byl použit hnědouhelný popílek (Česká republika) s měrným povrchem 210 m²/kg (Blaine), jehož chemické složení je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1: Chemické složení popílku

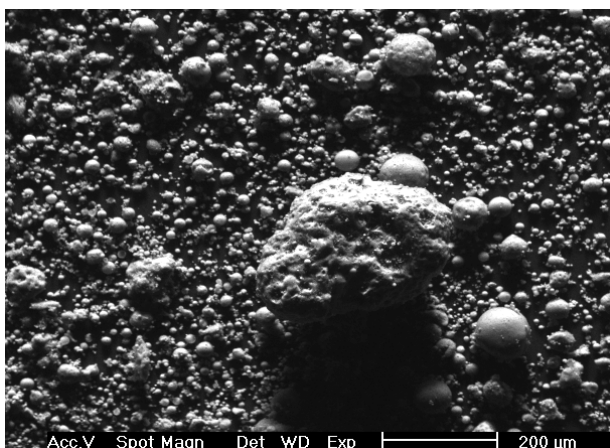
Oxid (hm.%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Zbytkový C
popílek	53,52	32,87	0,33	2,05	1,80	0,85	5,89	1,89	0,2

Kaše (suspenze) byly připravovány míšením popílku a dalších přísad-chtělo by specifikovat jakých s roztokem alkalického aktivátoru (NaOH + Na vodní sklo). Malty byly připravovány míšením kaší s kamenivem (křemičitý písek) v poměru popílek:kamenivo = 1:2 až 1:4. Poměr SiO₂/Na₂O (modul M_S) v alkalickém aktivátoru byl upravován přidávkem NaOH k vodnímu sklu o modulu M_S = 2.5 na hodnoty v rozmezí M_S = 1 až 1.6. Celková koncentrace alkalického aktivátoru byla v rozmezí 6 až 10 % Na₂O hmotnosti popílku. Vodní součinitel (poměr hmotnost vody/hmotnost popílku) w/s = 0.23 až 0.37. V některých případech byly přidávány látky obsahující Ca, jako je mletá vysokopecní granulovaná struska nebo mletý vápenec v množství 5-20% hmotnosti popílku. Po přípravě kaší resp. malt byla zkušební tělesa (v ocelových formách) podrobena tepelnému procesu za „suchých podmínek“, kdy byla umístěna v sušárně při teplotě 60-90 °C (v otevřené atmosféře) po dobu 4-16 hodin. Poté byla uložena na vzduchu v prostředí 40-50 % R.H. do doby stanovení pevností. Pevnosti v tlaku byly stanoveny po 2, 7 a 28 dnech resp. po 90, 360 dnech. Úlomky po stanovení pevností byly studovány RTG difrakční analýzou, termickou analýzou, vysokotlakovou Hg porozimetrií, měřením izoterem BET. Dále byla měřena spektra NMR MAS (²⁹Si, ²⁷Al, ²³Na). Na lomových plochách úlomků po destrukčních zkouškách pevností byla studována mikrostruktura ESEM, kde na vybraných místech byla prováděna analýza ED spektrometrem.

3. Výsledky a diskuze

Popílek

Výchozí surovina pro přípravu ASP materiálů - popílek ze spalování hnědého uhlí (CZ) - je heterogenní materiál, který obsahuje řadu fází nestejného složení.



Obr.1. Popílek (hnědé uhlí, CZ)

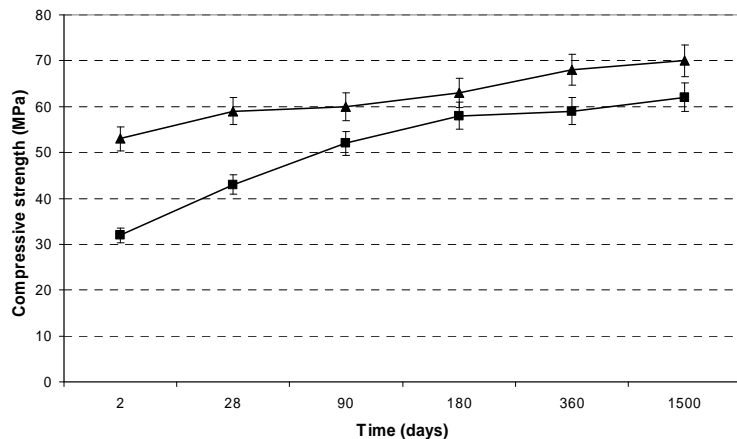
Popílek obsahuje především skelnou fázi, jako minoritní krystalické fáze jsou přítomny mullit, křemen. Železité podíly jsou přítomny ve formě železitého aluminosilikátového skla.

V popílku byl stanoven podíl krystalických a amorfních fází: 6% křemen, 24% mullit, 70% amorfní fáze (RTG difrakce, Rietveldova metoda za použití vnějšího standardu). Popílek je tvořen převážně kulovitými částicemi Si,Al skla (5-50 μm), dále neprotavenými aluminosilikátovými makročásticemi (100-250 μm). Kromě těchto částic jsou přítomny i minoritní vysoce železité částice, obsahující jak čisté Fe tak i oxidy Fe. Kulovité částice popílku jsou převážně duté, kdy póry v popílku vznikají při procesu tavení nespalitelných částí a současného vyhořívání organické části. Částice popílku mají nestejně složení i ve svém objemu. Velmi častý je případ, kdy na povrchu kulovité popílkové částice je vrstva aluminosilikátového skla obohacená Fe.

Polymerační proces

Proces tuhnutí a tvrdnutí aluminosilikátových látek při jejich aktivaci silně alkalickými látkami (hydroxidy, křemičitany) je odlišný od procesu tuhnutí a tvrdnutí portlandského cementu. Při reakci portlandského cementu s vodou vznikají v několika časových stádiích hydratované fáze C-S-H, C-A-H, Ca(OH)₂ a další hydráty. Voda, která není vázána v těchto hydrátech, vytváří otevřenou kapilární pórovitost v zatvrdlém cementu. Při polymeraci je voda nosičem alkalických látek a jen v omezené míře je vázána ve struktuře ASP. Téměř veškerá záměsová voda použitá při přípravě ASP smění se podílí na vytváření kapilární pórovitosti.

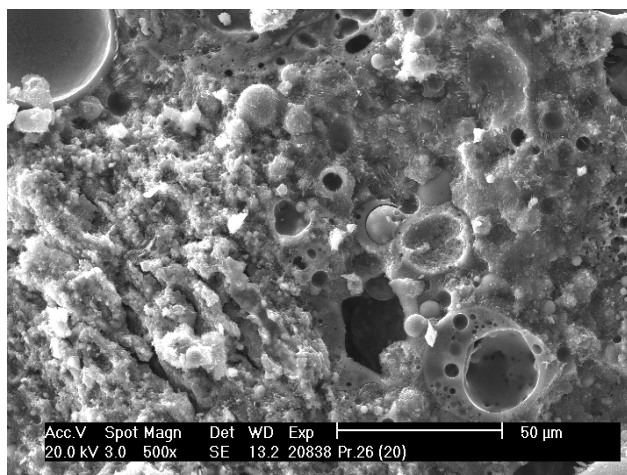
Pevnosti materiálů na bázi ASP jsou závislé na podmínkách přípravy a na koncentraci alkalického aktivátoru. Typický průběh pevností ASP na bázi popílku je na obr. 2. Pevnosti ASP materiálů (kaší, malt i betonů) na bázi popílku vzrůstají s časem a to i v horizontu několika let. Pevností ASP na bázi popílku ve formě kaší dosahují po 28 dnech pevností v tlaku 50-80 MPa, malty a betony dosahují 35-70 MPa. Těchto vysokých pevností (srovnatelných s pevnostmi portlandského cementu) bylo dosaženo i přes vysokou pórovitost materiálů, která je 20-40% (viz dále). Nejvyšších pevností u ASP materiálů na bázi popílku 120-160 MPa bylo dosaženo při přísadě vápenatých látek (zejména strusky) [1]. Při přípravě ASP materiálů nedochází k emisím CO₂, neboť v procesu přípravy pojiva nedochází k reakcím typu rozkladu CaCO₃ (jako je tomu u portlandského cementu).



Obr. 2. Typický časový průběh pevností ASP (malta), různé podmínky přípravy

Mikrostruktura ASP

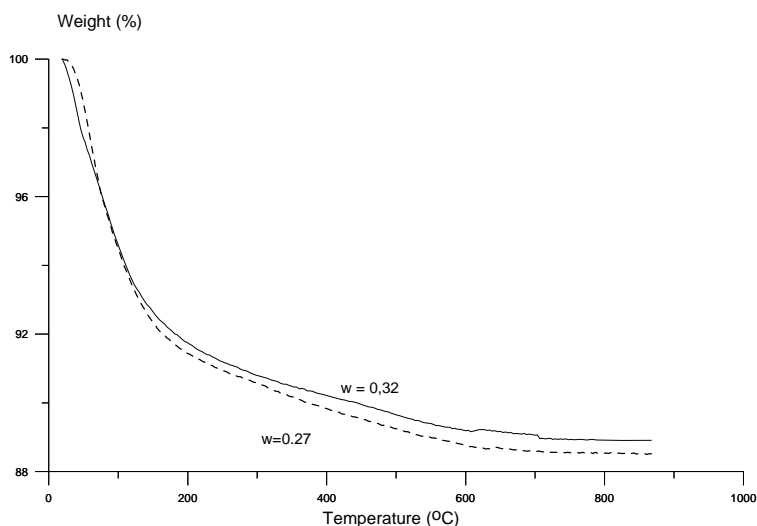
ASP připravený alkalickou aktivací popílku obsahuje ASP fázi typu $M_n[-(Si-O)_z-Al-O]_n \cdot wH_2O$, části nezreagovaného popílku a póry (obr.3).



Obr.3. Lomová plocha ASP, kaše (SEM)

ASP na bázi popílku je tvořen majoritní amorf- ní fází, jako minoritní fáze byly nalezeny zbytky krystalických fází z popílku: mullit, křemen. Složení amorf- ní fáze (bodová analýza ESEM) je v rozmezí Na_2O/SiO_2 0,1-0,3, Al_2O_3/SiO_2 0,25-0,35. Ve struktuře ASP nebyly nalezeny krystalické útvary např. krystalické alumosili-

káty či krystalické křemičitany sodné. Ve struktuře ASP (na bázi popílku) nejsou přítomny fáze C-S-H, C-A-H (zejména ettringit) a $Ca(OH)_2$, typické pro hydratovaný portlandský cement.



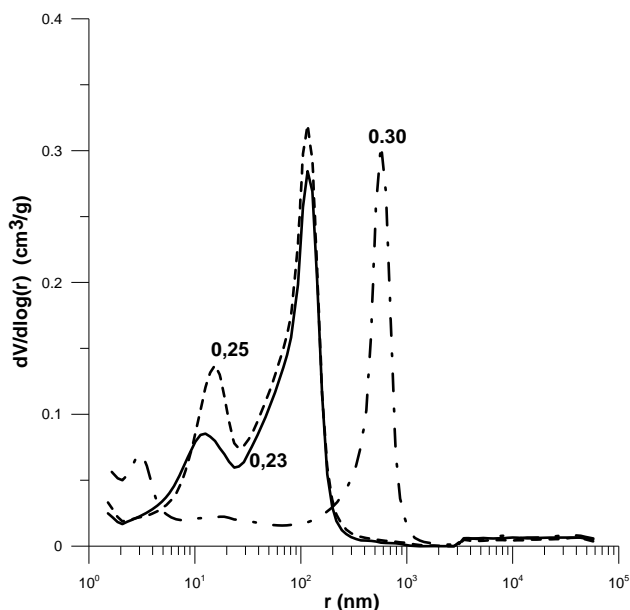
Obr.4. GTA ASP (kaše $w=0.27$, resp.0.32)

Voda je přítomna v ASP zřejmě ve formě „volné vody“ v kapilárních pórech, molekuly vody jsou uvnitř struktury a ve struktuře jsou přítomny skupiny

OH. Při zahřívání ASP (obr 4.) do 150-200 °C se ztrácí převážná část vody, úplná dehydratace ASP je však až při teplotách 600-800 °C. Termická analýza ASP neprokázala přítomnost krystalických hydrátů, neboť dehydratace ASP probíhá plynule.

ASP na bázi popílku je porézní materiál (obr.5) . ASP není jednolitou fází

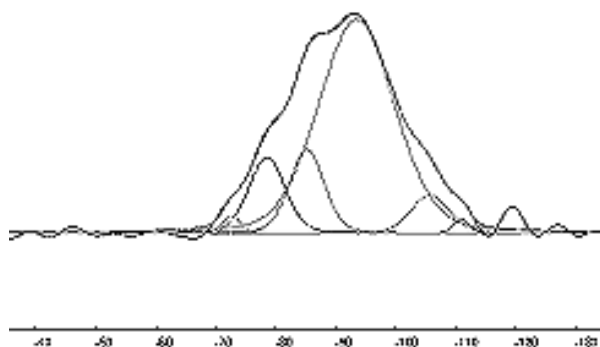
$M_n[-(Si-O)_z - Al-O]_n \cdot wH_2O$ jako je tomu u organických polymerů a jak také předpokládá ve svých pracích Davidovits [2].



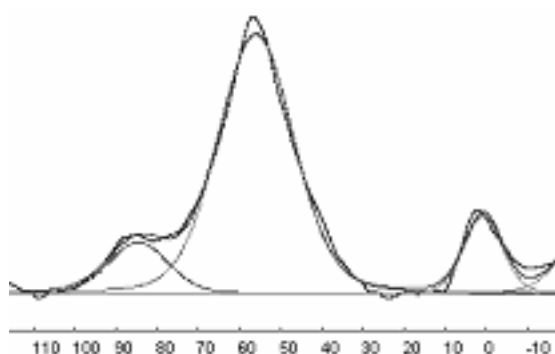
Obr.5. Rozdělení velikosti pórů (Hg porozimetrie) v ASP, kaše s vodním součinitelem 0.23-0.30.

Celková pórovitost ASP na bázi popílku je dosti vysoká a dosahuje podle podmínek přípravy 20-40%. Výsledky měření pórovitosti (BET) u ASP na bázi popílků také naznačují možnou přítomnost těchto nanopórů. Mikropóry v oblasti $10^0 - 10^1 \mu m$ (kapilární pórovitost) vytváří záměsová voda, která je na rozdíl hydratace portlandského cementu jen velmi málo chemicky vázána v produktech ASP. Makropórovitost ASP na bázi popílku je tvořena jednak póry vzniklými zavlečením vzduchu při přípravě a dále uzavřenými kulovými póry, které byly vytvořeny rozpuštěním vnitřních částí popílku. Kulové makropóry ze zbytků popílku obsahují tenkou obalovou vrstvu tvořenou aluminosilikátovou sklovinou s vysokým obsahem Fe. Tato sklovina s vyšším obsahem Fe je velmi málo rozpustná v alkalickém prostředí [3,4] a zůstává ve hmotě ASP fáze jako nezreagovaný zbytek.

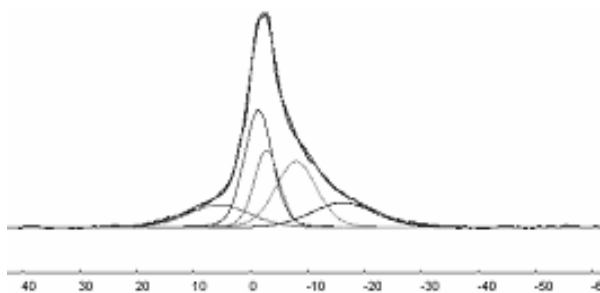
Ve spektrech ^{29}Si NMR MAS byl u hnědouhelného popílku (CZ) jako majoritní identifikován chemický posun -107,4 ppm, který je přisuzován tetraedrickému $[SiO_4]^{4-}$ koordinace Si(0Al), dále byl nalezen posun -95,8, 87,6 a 79,1 ppm odpovídající koordinaci Si(2-3Al), která náleží mullitické fázi 20,21 . Ve spektrech ^{27}Al NMR byly nalezeny posuny 64,3, 51,9 a 3,5 ppm odpovídající koordinaci AlQ_4 (4Si) a $AlQ_{2-3}(2-3Si)$.



Obr.6. ^{29}Si NMR MAS spektrum ASP na bázi popílku



Obr.7. ^{27}Al NMR MAS spektrum ASP na bázi popílku



Obr.8. ^{23}Na NMR MAS spektrum ASP na bázi popílku

Ve spektrech ^{23}Na NMR MAS byly nalezeny hlavní posuny -1.36 , -2.83 a -7.97 ppm. Tyto údaje posunů Na odpovídají strukturám hydratovaných sodných aluminokřemičitých skel [5]. Z těchto údajů lze soudit, že Na je v ASP slabě vázán ve formě $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ $n=2-8$ než jako Na^+ . Tím vzniká předpoklad pro vyluhování Na ze struktury ASP a proto se vytváří tendence ASP (jak na bázi popílku tak i metakaolinu) k výkvětům.. Teprve po odstranění H_2O ze struktury (při výpalu) a přeměnou vazby Na se sníží výrazně vyluhovatelnost Na (až 100x) a zamezí se tvorbě výkvětů [6].

Závěr

1. Elektrárenský odpadní popílek ze spalování hnědého uhlí (CZ) jako surovina pro přípravu alumosilikátových polymerů (geopolymerů) představuje komplikovanou látku. Alkalickou aktivací popílku lze z něj připravit materiál, který je srovnatelný s portlandským cementem (betonem) a v některých aspektech vlastnosti portlandského cementu převyšuje.
2. Alumosilikátový polymer syntetizovaný alkalickou aktivací hnědouhelného popílku je amorf- ní porézní materiál obsahující fázi typu $M_n[-(Si-O)_z-Al-O]_n \cdot nH_2O$.
3. Alumosilikátové polymery připravené z odpadních popílků představují perspektivu v dalším využití tohoto anorganického odpadu.
4. Při přípravě (výrobě) alumosilikátových polymerů nedochází prakticky k emisím CO_2 na rozdíl od výroby portlandského cementu.

Tato studie je částí grantového projektu GAČR 103/08/1639 „Mikrostruktura alumosilikátových polymerů“ a výzkumného záměru MŠM 6046137302 „Příprava a výzkum funkčních materiálů a materiálových technologií s využitím mikro- a nanoskopických metod“.

Literatura

1. Škvára F., Šlosar J., Bohuněk J., Marková A. “ Alkali-activated fly ash geopolymeric materials“, Proc. 11th Intern. Congress Chem. Cement, Durban, 1342-1350 (2003)
2. Davidovits J.: „Chemistry of geopolymeric systéme, terminology“, Proc. Geopolymer Intern. Conf. 99, 9-40 (1999)
3. Hamid H., Leslie D.: “Alkali resistant calcium iron aluminosilicate glass fibers or hollow microspheres for leaching – resistant cementitious compositions”, PCT Int. Appl. 2006091929 (2006)
4. Paul A., Youssefi A.: “ Alkaline durability of some silicate glasses containing CaO, FeO and MnO “, J. Mater. Sci. 13, 97-107 (1978)
5. Maekawa H., Saito T., Yokokawa T.: “Water in Silicate Glass: ^{17}O NMR of Hydrous Silica, Albite, and $Na_2Si_4O_9$ Glasses “ J. Phys. Chem. B 102, 7523-7529 (1998)
6. Škvára F., Pawlasová S., Kopecký L., Bittnar Z., Myšková L., Alberovská L.: „High-temperature properties of fly ash-based geopolymers“ Proc. Intern. Conf. „Non-traditional cements and concretes“, Brno 2008