

VYUŽITÍ ODPADŮ PŘI PŘÍPRAVĚ ALKALICKY AKTIVOVANÝCH KOMPOZITŮ

UTILIZATION OF WASTE PRODUCTS IN THE PREPARATION OF ALKALI-ACTIVATED COMPOSITES

Ing. Josef Koňářík; Ing. Stanislav Staněk

ABSTRAKT

Česká a evropská legislativa je zaměřena na ochranu životního prostředí, udržitelného rozvoje a recyklovatelnost. Nicméně v oblasti stavebnictví jsou stále nejhojněji zastoupena pojiva na bázi portlandského cementu, ačkoli jeho výroba negativně ovlivňuje životní prostředí těžbou přírodních zdrojů a vytvářením emisí CO₂.

Vhodným řešením tohoto problému se jeví použití alternativních pojiv. Tento příspěvek stručně popisuje nejčastěji používané suroviny pro přípravu alkalicky aktivovaných systémů a vlastnosti připravených kompozitů, v závislosti na použitých surovinách.

Klíčová slova: *Odpad, alkalicky aktivovaný*

ABSTRACT

Czech and European legislation is focused on environmental protection, sustainable development and recyclability. However in the area of construction industry there are still the greatest extent represented binders based on Portland cement, although its production negatively affects the environment by the mining of natural resources and by creating CO₂ emissions.

A suitable solution of this problem seems to be the use of alternative binders. This paper briefly describes the most commonly used raw materials for the preparation of alkali-activated systems and properties of prepared composites, depending on the feedstock.

Key words: *Waste, Alkali-activated*

1 ÚVOD

Alkalicky aktivované systémy představují skupinu alternativních bezcementových pojiv, připravených za studena z amorfních aluminosilikátů pomocí sloučenin obsahujících alkalické kovy. K alkalické aktivaci jsou nejčastěji používána vodní skla, hydroxidy a uhličitany [1, 8, 14].

Výzkumu těchto hmot je věnována pozornost již od 50. let 20. století, dosud však i přes využití nejmodernějších analytických metod nebyly veškeré hydratační procesy a konečné produkty procesu alkalické aktivace zcela a jednoznačně identifikovány. V současnosti se tyto kompozity a jejich produkty dělí zejména dle obsahu CaO v pojivové složce na hmoty s vysokým obsahem CaO, při jejichž hydrataci vznikají CSH gely a hmoty s nízkým obsahem CaO, u kterých dochází ke vzniku geopolymerních vazeb. [2, 3, 7, 15].

Aktuálně jsou ve stavebnictví alkalicky aktivované systémy využívány minimálně. Jejich rozšíření brání kromě používání silných žíravin při jejich výrobě také vysoká proměnlivost kvality výstupů v závislosti na podmínkách přípravy a vlastnostech vstupních surovin. [4, 5]

Výhodami alkalicky aktivovaných materiálů jsou vysoké pevnosti v tlaku, značná odolnost proti agresivnímu prostředí či vysokým teplotám. V současnosti jsou ceněny také pro své adsorpční vlastnosti. Při případném použití alkalicky aktivovaných systémů ve stavebním průmyslu je jejich silnou stránkou také možnost zpracovávat při jejich výrobě kamenivo, jež není vhodné pro použití do betonu jak z hlediska granulometrie, tak i z pohledu chemického složení. [1, 2, 6, 10].

2 SUROVINY PRO ALKALICKOU AKTIVACI

Nejčastěji jsou v rámci výzkumu ověřovány vlastnosti kompozitů připravených alkalickou aktivací vysokopecní strusky, popílku nebo metakaolinu, přičemž zejména využití popílků, jako hojně skládkovaného odpadního produktu je velmi žádoucí [11].

2.1 Popílký

Popílký jsou odpadní produkty vznikající při spalování uhlí, jedná se o heterogenní materiál o zrnitosti 0/1 mm, který je zachycován v odlučovačích. Chemické, fyzikální a technologické vlastnosti popílku jsou závislé na technologii spalovacího procesu a na složení spalované hmoty. Charakteristické složení popílků vzniklých spalováním černého nebo hnědého uhlí je představováno

50	%	SiO ₂ ,
25 – 30	%	Al ₂ O ₃ a 3 - 8 % Fe ₂ O ₃ .

V malém množství jsou přítomny oxidy Ti, Ca, Mg, Na, K a S. [13]

Dle hodnocení ekonomické, energetické a ekologické náročnosti jsou nejvhodnějším pojivem do alkalicky aktivovaných pojiv popílký především z hnědého, méně z černého uhlí. Pro alkalickou aktivaci popílků jsou nejčastěji používány jako aktivátory hydroxidy sodné a draselné a vodní skla sodná, draselná a lithná. Jako zdroj vápenatých iontů je vhodné přidat strusku nebo portlandský slínek [13].

2.2 Vysokopecní struska

Vysokopecní strusky jsou latentně hydraulické látky, vznikající jako vedlejší produkt při výrobě surového železa ve vysokých pecích. Při rychlém ochlazení taveniny strusky vodou dochází ke stabilizaci sklovité fáze. Strusky sklovitého charakteru mají latentně hydraulické vlastnosti, v zásaditém prostředí reagují na hydráty podobně jako portlandský slínek. Vysokopecní strusky zpravidla obsahují 30 – 50 % CaO, 30 – 43 % SiO₂, 5 – 18 % Al₂O₃, 1 – 15 % MgO, v malém množství se vyskytují oxidy Fe a Mn. Nežádoucí je přítomnost sulfidů Fe a Mn, neboť tyto sloučeniny mají za následek pomalý rozpad granulovaných strusek, což vede ke zhoršování fyzikálně - mechanických vlastností vyrobených produktů [15].

Vysokopecní granulovaná struska je pro výrobu směsných cementů používána od roku 1945. S narůstajícím měrným povrchem strusky dochází k nárůstu pevností, podle druhu a složení strusky se tento nárůst projevuje v počátečním období tvrdnutí směsí, nebo dochází k nárůstu dlouhodobých pevností [13, 15].

2.3 Metakaolin

Metakaolin vzniká výpalem kaolinů, kaolinitických jíílů a jiných surovin při teplotách 550 - 750 °C. Metakaoliny obsahují typicky 55 – 62 % SiO₂, 37 – 42 % Al₂O₃, 0,6 - 1,5 % Fe₂O₃ a dále oxidy titanu, draslíku, vápníku, hořčíku a sodíku [5, 6, 7, 9].

V České republice vyrábí průmyslově metakaoliny například České lupkové závody, a.s., Nové Strašecí, Keramost, a.s., závod Kadaň a Sedlecký kaolín, a.s., Božičany.

Pro alkalickou aktivaci metakaolinu jsou jako aktivátory používány roztoky hydroxidu sodného nebo draselného, dále křemičitany a vodní skla.

2.4 Aktivátory

Jedná se o alkalické sloučeniny, jež způsobují a významně ovlivňují proces tuhnutí a tvrdnutí směsí. Nejčastěji jsou používány hydroxidy sodné a draselné, křemičitany ve formě vodních skel sodných, draselných, lithných a sodnolithných, případně hlinitany a uhličitany.

Jsou ze všech surovin potřebných pro alkalickou aktivaci finančně nejnáročnější, proto se hledají průmyslové odpady alkalického charakteru, které by k tomuto účelu byly vhodné. Jedná se například o vedlejší produkty z výroby celulózy a papíru a rovněž odpady z hliníkáren [1].

Hydroxidy sodné a draselné jsou silně zásadité anorganické látky, v pevné fázi ve formě peciček nebo granulí, silně hygroskopické, dobře rozpustné ve vodě a v alkoholu. Při nižších teplotách začínají v roztoku krystalizovat. Vyrábí se elektrolyzou roztoku chloridu sodného (draselného).

Uhličitán sodný se vyrábí z chloridu sodného a vápence tzv. Solvayovým způsobem za použití amoniaku, nebo z minerálu trona. Uhličitán draselný se vyrábí z přírodního chloridu draselného [12].

Vodní sklo je vodný roztok nejčastěji křemičitanu draselného nebo sodného, vyrábí se tavením uhličitánu sodného (draselného) s křemenným pískem při teplotě přibližně 1400 °C, za vzniku sodnokřemičité (draselnokřemičité) frity, jejíž následné rozpouštění ve vodě se provádí při zvýšené teplotě a tlaku v rotačních nebo stacionárních autoklávech. Průměrná hustota vodního skla je 1300 – 1500 kg/m³ [12].

Vodní sklo se pro přípravu alkalicky aktivovaných hmot upravuje nejčastěji pomocí hydroxidu sodného tak, aby se silikátový modul, vyjadřující poměr látkového množství oxidu křemičitého k látkovému množství oxidu sodného v molech, pohyboval v rozmezí hodnot 1 - 2 [5].

2.5 Plniva

Pro přípravu alkalicky aktivovaných systémů je možno použít nekvalitní kamenivo, například demoliční odpady, kyselé písky z plavení kaolinu, odpady z těžby kameniva nebo také struskové kamenivo, tedy plniva, jež jsou svým chemickým složením nebo granulometrií nevhodná pro použití do betonových směsí.

Na základě výzkumných prací se jeví, že alkalicky aktivované hmoty lze s výše uvedenými plnivými připravovat a výsledné kompozity dosahují pevnostních vlastností obdobných, jako betony s portlandským cementem a standardním typem plniva. [1, 2, 3, 4]

3 VLASTNOSTI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH HMOT

Hmoty připravené alkalickou aktivací strusky dosahují v závislosti na použitém typu aktivátoru po 28 dnech zrání pevností v tlaku 30 – 100 MPa, při hydrotermálních podmínkách jejich výsledné

pevnosti vzrůstají až na 180 MPa. Tyto materiály jsou vysoce odolné proti působení agresivních látek. Takto připravené hmoty se využívají na speciální práce, hlavně pro fixace těžkých kovů a radioaktivních odpadů [10].

Alkalicky aktivované popílků dosahují pevností v tlaku 20 – 60 MPa, po přidání jemně mleté strusky se pevnosti v tlaku po 360 dnech pohybují až okolo 160 MPa [13, 14].

Při alkalické aktivaci metakaolinu jsou jako aktivátory používány roztoky hydroxidu sodného nebo draselného, dále křemičitany a vodní skla. Kompozity z metakaolinu dosahují pevnosti v tlaku 10 – 80 MPa, z hlediska ekonomické náročnosti jsou však ze všech pojiv nejméně vhodné [13, 14].

4 VÝHODY ALKALICKY AKTIVOVANÝCH HMOT

Hmoty připravené alkalickou aktivací mají schopnost vázat do své struktury těžké kovy a radioaktivní odpad, aniž by došlo ke změně jejich morfologie, nebo k výraznému ovlivnění procesu tuhnutí a tvrdnutí jako tomu je u cementových směsí. Na základě zkoušek vyluhovatelnosti těžkých kovů byly tyto systémy shledány vhodnou maticí pro fixaci těžkých kovů [10].

Tyto hmoty jsou rovněž mimořádně odolné proti působení agresivních látek z prostředí, ať se již jedná o vodu z kyselých dešťů, hladovou vodu, mořskou, nebo odpadní vodu. Tato korozní odolnost je způsobena hutnou mikrostrukturou, minimální pórovitostí a přítomností fází zeolitického charakteru. [1 - 4].

Struskoalkalické betony mají přibližně o 15 % nižší tepelnou vodivost než betony z portlandského slínku. Díky nízké zamrzavosti alkalické směsi je lze využít k betonování za minusových teplot, a to až do -30 °C [5].

Byla rovněž prokázána vysoká soudržnost s ocelí, což je výhodné především ve vyztužených betonech [5].

Nezanedbatelnou výhodou je možnost použití nekvalitního kameniva z různých průmyslových odpadů, a to včetně struskového kameniva. Při smísení s alkáliemi a vodou totiž reaguje povrch struskového kameniva s pojivem, což příznivým způsobem ovlivňuje nárůst pevností kompozitu [1].

Pro přípravu těchto hmot nejsou potřebná žádná speciální zařízení, současné prostředky používané při výrobě betonů jsou k jejich výrobě zcela postačující.

Mezi další nezanedbatelné výhody alkalicky aktivovaných materiálů patří minimální smrštění, vodonepropustnost, žáruvzdornost, vývin menšího množství hydratačního tepla, jež až o polovinu menší než u portlandského cementu, což umožňuje výrobu masivních stavebních prvků. Kladem jsou také vysoké počáteční pevnosti, kdy pevnosti v tlaku po 2-4 hodinách mohou dosahovat až 25 MPa. Výhodou je možnost urychlení nárůstu pevností pomocí proteplování, přičemž se doba tvrdnutí z několika hodin může zkrátit na několik minut při zahřívání na teplotu 85 °C a dokonce i jen na několik sekund při použití mikrovln [13, 16, 17].

5 ZÁVĚR

Alkalicky aktivované hmoty mají značný potenciál pro využití nejen ve stavebním průmyslu. Jejich širokému využití ve stavební praxi brání především potřeba značné technologické kázně během procesu alkalické aktivace, jejíž nedodržení vede v konečném důsledku k výraznému kolísání hodnot sledovaných parametrů.

Jako reálné se jeví použití těchto materiálů nejprve do nenosných, výplňových nebo dekoračních stavebních prvků, jež budou v případě nutnosti snadno vyměnitelné a použití do nosných konstrukcí umožnit až při splnění podmínky deklarování udržitelné kvality výsledných produktů.

Literatura

- [1] J. Brandštetr, “Struskoalkalické betony”, *Stavivo*, no. 3, pp. 110-114, 1984.
- [2] J. Brandštetr and J. Havlica, “Zeolity v maltách a betonech”, *Materiály pro stavbu*, no. 6, pp. 48-50, 2000.
- [3] J. Brandštetr, D. Koloušek, J. Vorel, T. Opravil, and P. Bayer, “Geopolymery, geopolymerní cementy a betony”, *SILIKA*, no. 7-8, pp. 208 - 211, 2005.
- [4] J. Brandštetr and P. V. Krivenko, “Alkalické cementy a betony”, *SILIKA*, pp. 26 – 28, 1999.
- [5] J. Brandštetr, O. Meluzín, J. Kohut, and Š. Zavřel, “Příprava a některé vlastnosti struskoalkalických betonů”, *Stavivo*, pp. 182-188, 1986.
- [6] Kolektiv autorů, “Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů“, Česká rozvojová agentura, O.P.S, pp. 385, 2005.
- [7] J. Davidovits, “Geopolymers, Inorganic polymeric new materials”, *Journal of Thermal Analysis*, no. 37, pp. 1633 - 1656, 1991.
- [8] J. Davidovits, *Nové dějiny pyramid*. Olomouc: Fontána, 2006.
- [9] Sborník z konference „Metakaolin 2008“, Vysoké učení technické v Brně, pp. 108, 2008.
- [10] M. Minaříková, “Fixace těžkých kovů v matrici geopolyméru”, Disertační práce, Praha, 2004.
- [11] J. Starý a kolektiv, “Surovinové zdroje České republiky“, Nerostné suroviny. MŽP, Geofond, pp. 240, 2005.
- [12] L. Svoboda a kolektiv, “Stavební hmoty“. JAGA, Bratislava, 2005.
- [13] F. Škvára, “Alkalicky aktivované materiály geopolymery“. Ústav skla a keramiky, VŠCHT, Praha, 2005.
- [14] F. Škvára a kolektiv, “Concrete based on fly ash geopolymers“. Ústav skla a keramiky, VŠCHT v Praze, Praha, 2007.
- [15] V. Tomková, *Vliv fázového složení a mikrostruktury na funkční vlastnosti geopolymerních systémů z technogenních pucolánů*. Ostrava, 2008.
- [16] J. Vlček, “Materiálové využití strusek z metalurgie železa a oceli metodou alkalické aktivace”, Habilitační práce, Ostrava, 2008.
- [17] S. D. Wang, X. C. Pu, K. L. Scrivener, and P. L. Pratt, “Alkali-Activated Slag Cement and Concrete: A Review of Properties and Problems”, *Advances in Cement Research*, no. 7, pp. 93-102, 1995.