



# Geopolymery

---

**doc. Ing. Milena Pavlíková, Ph.D.**

**K123, D1045**

**224 354 688**

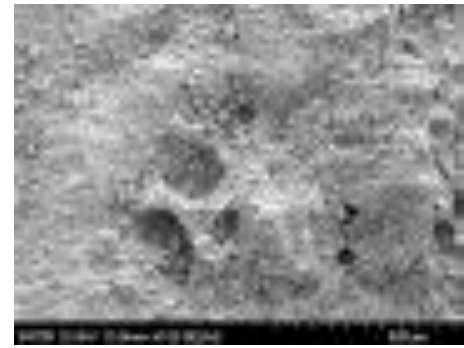
**[milena.pavlikova@fsv.cvut.cz](mailto:milena.pavlikova@fsv.cvut.cz)**

**[www.tpm.fsv.cvut.cz](http://www.tpm.fsv.cvut.cz)**

# Geopolymery

---

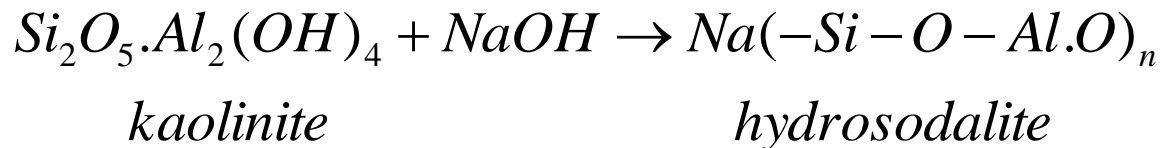
- nový typ anorganických materiálů – rozšíření sortimentu materiálů
- alkalicky aktivované materiály (aluminosilikáty)
  - průmyslové odpadní látky (popílký, strusky, úlety)
  - tepelně aktivované kaolinitické jíly
- bezvýpalová technologie – snížení emisí CO<sub>2</sub> při výrobě anorganických pojiv
- recyklace anorganických odpadů
- fixace toxických a radioaktivních odpadů
- využití suroviny obsahující Al, Si



# Geopolymery - definice

---

- Polymerované hlinitokřemičitany vznikající reakcí fyllosilikátů (kaolinit, montmorillonit, halloysit) s hydroxidy alkalických kovů při 150-200°C

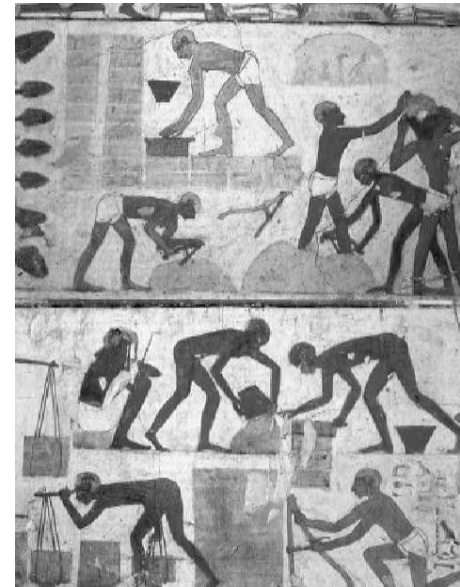


- Geopolymery = pevné látky, jejichž struktura vzniká vzájemným spojením tetradrů  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$ , kde je přebytek záporného náboje kompenzován alkalickými kationty, nebo kationty alkalických zemin

# Historie

---

- První použití – pravděpodobně ve starověku
- Polemika o použití při stavbě pyramid v Egyptě (>6000let) a zikkuratů v Mezopotámii (cca 5000let)
- Spekulace o užití ve Střední a Jižní Americe
- Starověký Řím - Pantheon (2000let)
- Na základě informací o vyspělosti kultur, jejich ekonomické situaci, zeměpisné poloze a dle výsledků chemických analýz – je to pravděpodobné☺
- X Portlandský cement (120 let)



# Historie

---

- První pol. 20. st. – novodobé výzkumy
- 1934 – směs na bázi kaolínu a  $\text{CaCO}_3$  při  $150^\circ\text{C}$  v keramických závodech Olsen
- 50. léta – Trief cements – alkalicky aktivované struskocementy, výstavba mohutných konstrukcí (menší vývin hydratačního tepla)
- 70. léta – tým Davidovitse – technologie založené na geosyntéze, poprvé použit výraz geopolymery
- Od 1973 – výzkum na VŠCHT ve spolupráci s ČVUT, doc. Škvára
- 2002 – Škvára a Svoboda POPbeton, pojivem výhradně úletový popílek

# Historie aplikace

---

- Gluchovský – gruntosilikátové bloky
- Od 60. let – kanalizační systémy, komunikace, vlnolamy v Rusku, Polsku, Finsku, USA a Kanadě, ČR, Španělsku a Německu
- 1972 – žárovzdorné dřevoštěpkové desky
- Francie – napěněné geopolymerní hmoty a tekutá pojiva
- 1983 – vysokopevnostní geopolymerní cement PYRAMENT™

# Princip geopolymeryzace

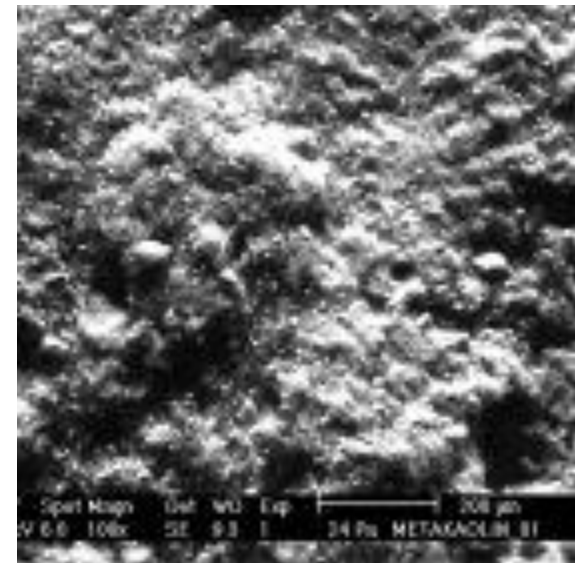
---

- geopolymeryzace – chemická reakce aluminosilikátů ve vysoce alkalickém prostředí
  - polymerní Si-O-Al vazby
- vznik geopolymerního materiálu
  - alkalická aktivace → rozpouštění aluminosilikátu v alkalickém médiu → silikátové a aluminátové monomery a oligomery
  - polykondenzace → propojení Si, Al-aniontů přes kyslíkové můstky → 3D struktura podobná zeolitům

# Princip geopolimerizace

---

- empirický vzorec geopolimeru  
 **$(Mn\{- (Si-O)Z-Al-O\}n \cdot wH_2O)$**





# Geopolymerizace

---

1. Rozpouštění – následkem vzniku komplexů s hydroxidovými ionty vznikají mobilní prekurzory
2. Částečná orientace mobilních prekurzorů a částečná vnitřní restrukturalizace alkalických polysialátů
3. REPRECIPITACE – přesrážení – celý systém se zpevňuje za vzniku anorganické polymerické struktury

# Klasifikace podle Davidovitse

---

- PS: polysialát

Si:Al = 1



- PSS: poly(sialát-siloxo)

Si:Al = 2

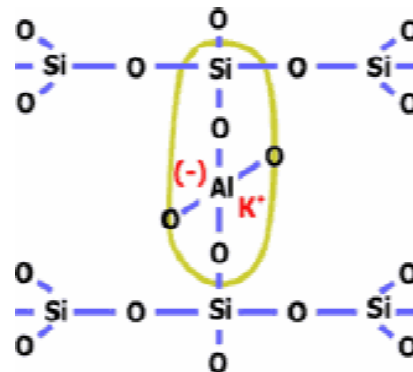


- PSDS: poly(sialát-disiloxo)

Si:Al = 3



- Sialát

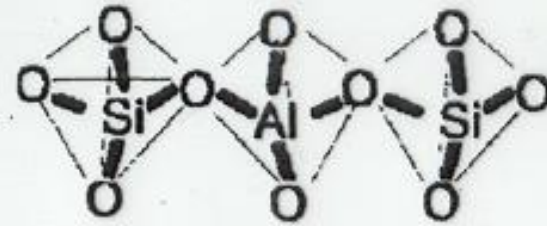


Si:Al > 3

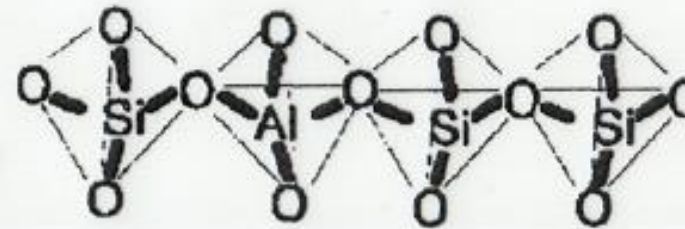
Si:Al=1 Poly(sialate)  
(-Si-O-Al-O-)



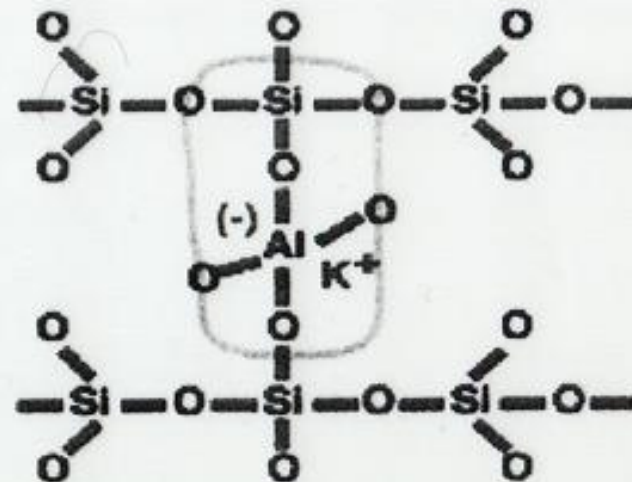
Si:Al=2 Poly(sialate-siloxo)  
(-Si-O-Al-O-Si-O-)



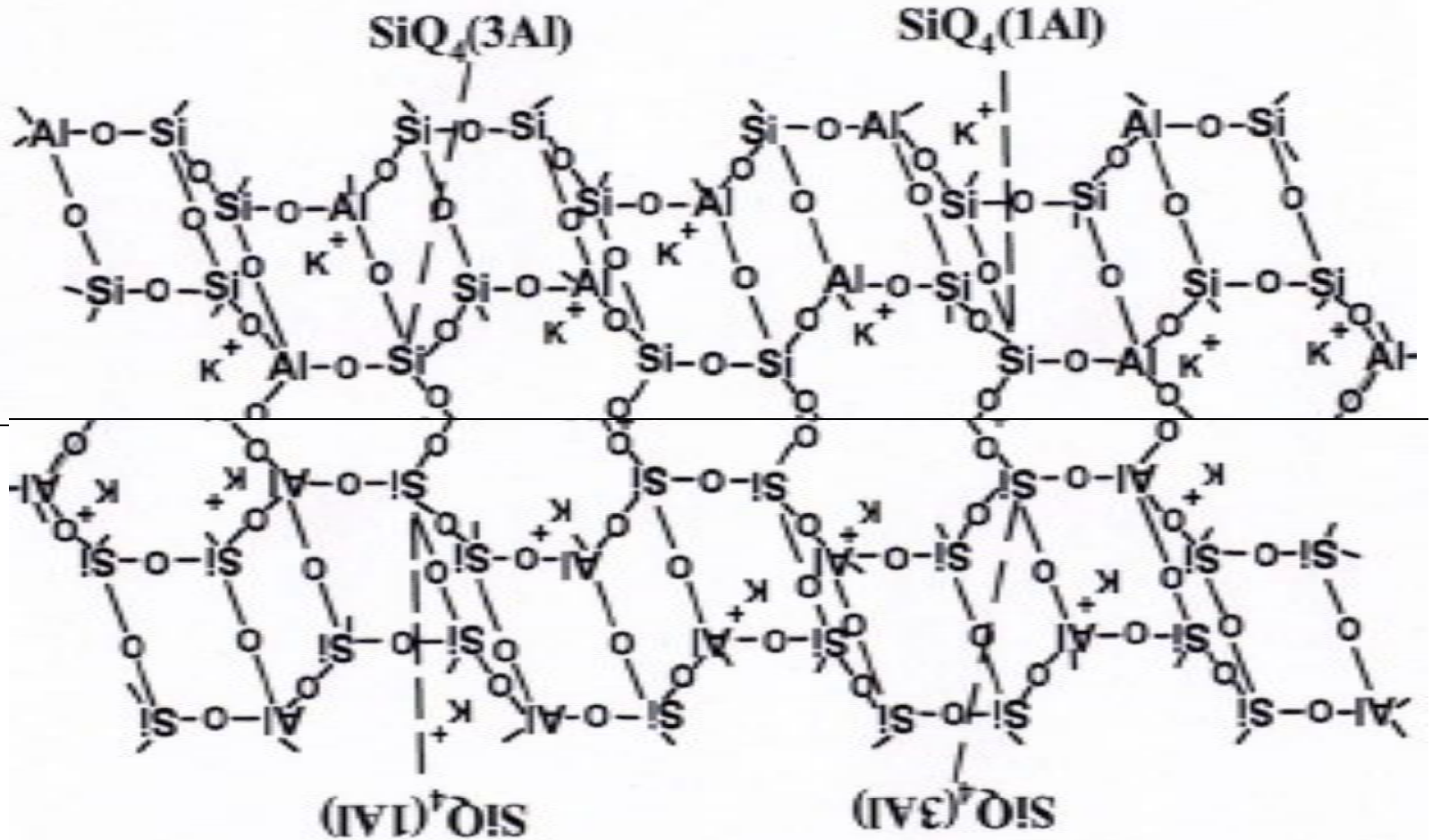
Si:Al=3 Poly(sialate-disiloxo)  
(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)



Si:Al>3 Sialate link



# Struktura geopolimeru - představa



# Příprava geopolymerních materiálů

---

## 1. Příprava alkalického aktivátoru

- Obsah  $\text{Na}_2\text{O}$

$$M_s = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$$

- Silikátový modul

- Vodní součinitel - odráží celkové množství přítomné v alkalickém aktivátoru (cca 0,3)

## 2. Navážení suché směsi a její homogenizace

## 3. Smíchání s hydroxidem

## 4. Zamíchání vodního skla

**Navážení pevné fáze**

(přídavek solí těžkých kovů, resp. odpadního sádrovce)

Směs popílku  
+ alkalický aktivátor  
( roztok hydroxidu a vodního skla)

AA popílek  
sušárna 80°C/12h

**Odlití kaše do formy,  
zhuštění na vibračním stolku**

**Po 24 h. odformováno,  
vzorky ponechány na vzduchu  
při teplotě 20°C a rel. vlhkosti 30-40%**



# Vlastnosti

---

- Struktura – amorfní až trojrozměrně semikrystalické → vykazují pestrou škálu vlastností.
- Materiály na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály.
- Nerozpustné ve vodě.
- Pevnost 10-60 MPa v závislosti na typu přípravy.

# Vlastnosti

---

- Mohou se chovat podobně jako organické termoplasty → lze je zpracovávat a tvarovat při relativně nízkých teplotách (desítky °C).
- Geopolymery s vlastnostmi minerálů → tvrdé, odolné, snášejí vysoké teploty (tvarování při 1 000- 1 200°C) → vyšší odolnost vysokým teplotám než cementový beton (začíná se rozpadávat již při teplotách nad 300°C).
- Připravené materiály si dlouhodobě zachovávají své vlastnosti.

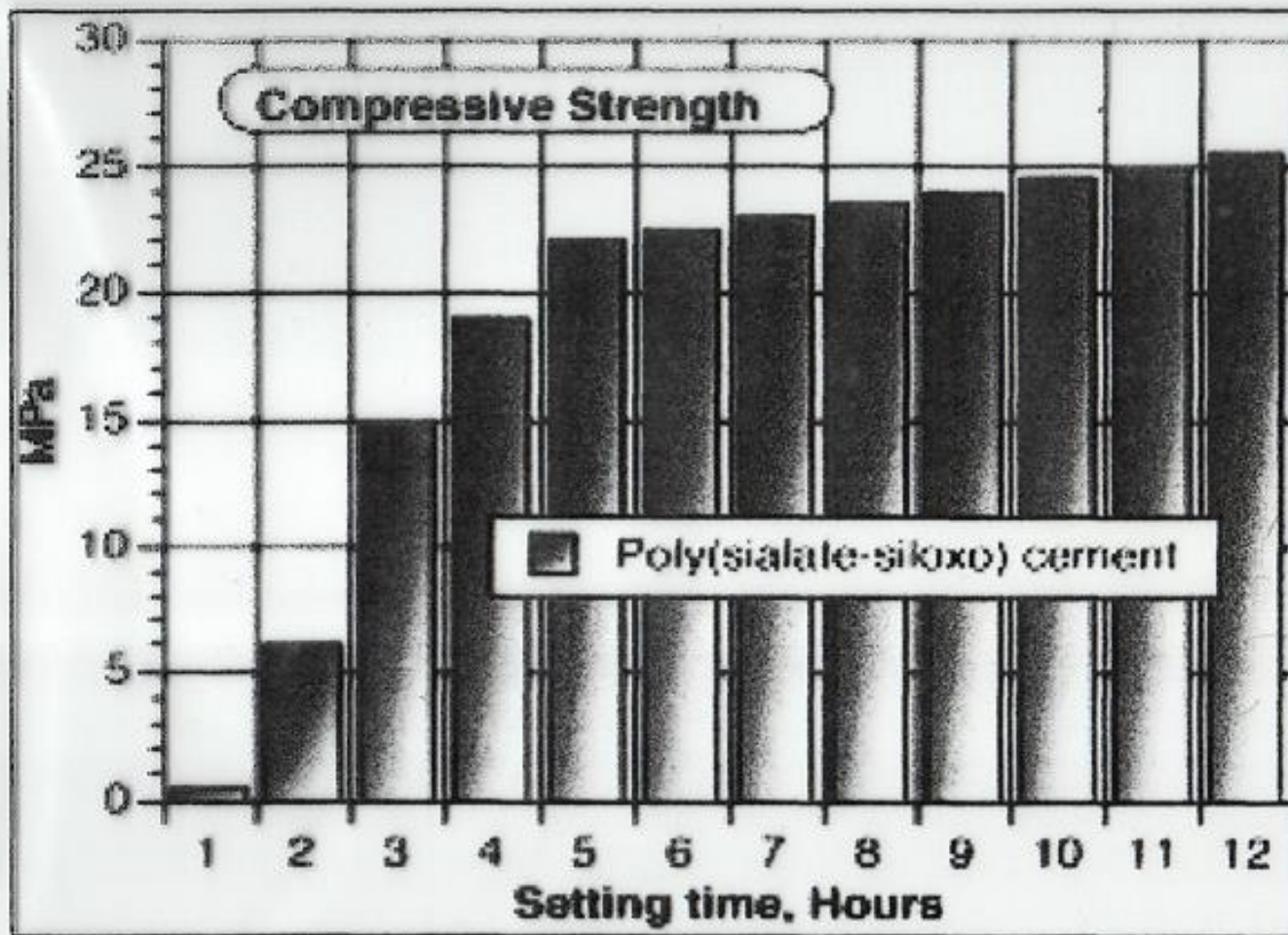


# Gepolymerní cementy

---

- Polysialátysiloxo draselné a vápenaté vznikající reakcí kaolinitu s křemičitany alkalickými a vápenatými.
- Hydraulické vlastnosti za normální teploty.
- Odolné vůči kyselinám a vysoké teplotě (do 1200°C).
- Rychletuhnoucí.
- Pevnost v tlaku po 28 dnech až 100 MPa.

# Vývoj pevností geopolymerních cementů s časem



**Figure 10 : High-early strength of (K,Ca)-Poly(sialate-siloxo) cement**

# Alkalická aktivace PC

---

- Pyrament™
  - USA, Francie
  - PC (s vyšším měrným povrchem)+popílek+metakaolin+mletá struska+ $K_2CO_3$  ( $Na_2CO_3$ )
  - Vysoké počáteční pevnosti – 10-25 MPa
  - Aplikace: speciální práce, opravy poškozeného betonu

# Alkalická aktivace PC

---

- Bezsádrcový portlandský cement
  - ČR (BS cement), Finsko (F-cement)
- Mletý slínek PC (s vyšším měrným povrchem)+anionaktivní tenzid (lignosulfonan)+hydrolyzovatelná alkalická sůl ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
  - Kaše, malty, betony zpracovatelné při nízkém w (0,20-0,27)
  - Pevnosti přes 100 MPa - rychletuhnoucí a tvrdnoucí vysokopevnostní cement
  - Žárovzdorný cement, vysoká odolnost vůči agresivnímu prostředí, tuhne při záporných teplotách (až  $-50^\circ\text{C}$ )
  - Aplikace: speciální cement, žárovzdorný cement

# Alkalická aktivace strusek

---

- ČR, Finsko, Ukrajina, USA, Francie a další
- Mletá struska (+1-7% PC)+ alkalický aktivátor ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) nebo Na silikát (vadrní sklo+NaOH)
  - Pevnost v tlaku 30-100 MPa (28 dní), vysoká odolnost vůči agresivnímu prostředí
  - Aplikace: speciální práce, fixace těžkých kovů a radioaktivních odpadů, experimentální stavby

# Alkalická aktivace popílků

---

- Popílký (typ F, méně C)+alkalický aktivátor (roztoky Na, K OH, Na, K křemičitan, vodní skla)  
+hydraulicky aktivní přísada (struska, slínek)
  - Pevnost v tlaku 20-60 MPa (28 dní)
  - Aplikace: speciální odolné produkty

# Alkalická aktivace metakaolinu

---

- Metakaolin+alkalický aktivátor (roztoky Na, K OH, Na, K křemičitan, vodní skla)
  - Pevnost v tlaku 10-80 MPa (28 dní)
  - Aplikace: ve stadiu projektů, prototypů

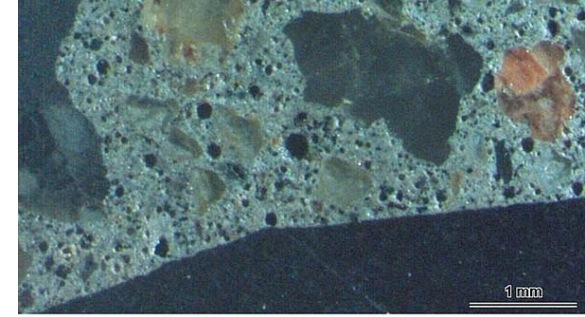
# Použití

---

- Náhrada zeolitů při adsorpci toxických chemických odpadů
- Výroba nástrojů a forem v plastikářském průmyslu a metalurgii (speciální malosériové výrobky).
- Využití odpadních surovin – strusky.
- Fixace těžkých kovů – účinná matrice, možno i radioaktivní odpady, není ovlivněn průběh solidifikace

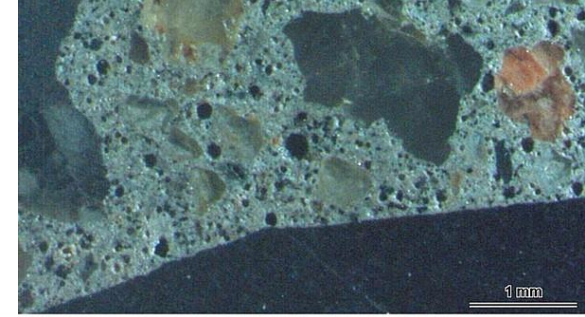


# POPbetony



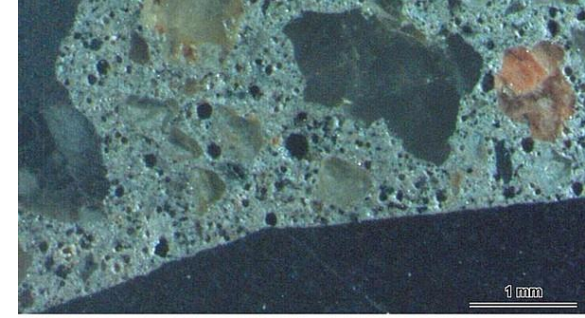
- nový typ bezcementového betonu, kde je jako pojiva použit výhradně úletový popílek
- Podobné keramickým materiálům
- Negativum – alkalický aktivátor se dávkuje v přebytku → nutno optimalizovat
- **Od roku 2003 se podařilo dosáhnout těchto úspěchů:**
- Zvládnutí technologie přípravy kaší, malt a betonů z hnědouhelných popílků na:
  - laboratorních tělesech rozměrů do 0,5 m;
  - venkovní zámkové dlažbě;
  - zkušebním trámci délky 3 m;
  - kontaktu s portlandským betonem.

# POPbetony



- Nalezení optimálního složení aktivátorů pro dosažení maximálních pevností.
- Stanovení výluhů aktivovaných popílků.
- Fixace těžkých kovů v geopolymerní matici.
- Chemická odolnost v silně kyselém a alkalickém prostředí.
- Studium vazby betonářské výztuže v geopolymerní matici.
- Příprava geopolymerního betonu za laboratorní teploty bez nutnosti ohřívání.
- Objasnění základních mechanismů alkalické aktivace a jejich vztah k makroskopickým vlastnostem.

# POPbetony

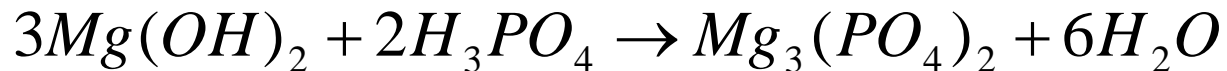
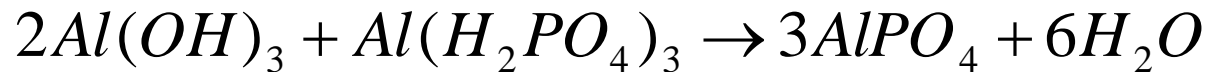
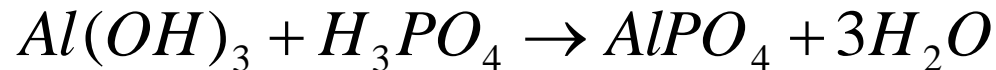


- Stanovení mikromechanických vlastností na úrovni pod  $\sim 800$  nm pomocí nanoindentace.
- Homogenizační metody předpovídající nárůst modulu pružnosti během zrání.
- Objasnění některých mechanismů alkalické aktivace.

# Fosfátová pojiva

---

- Kyselino-zásaditý pojivový typ
- Dvousložkové pojivo - reakcí hydroxidu hlinitého či hořečnatého s kyselinou fosforečnou, sírovou, mravenčí, a s vícemocnými alkoholy, např. glykolem, a oxidy kovů, vzniká tvrdnoucí směs



# Fosfátová pojiva

---

- Spojení vlastností hydraulických pojiv a slinuté keramiky = chemicky vázaná fosfátová keramika (CBPC)
- Použití – stavebnictví, žárovzdorné vyzdívky, lékařství, stabilizace radioaktivních a nebezpečných odpadů
- Anorganicko – chemická vazba

# Fosfátová pojiva

---

1. Příprava – přidavek kyseliny fosforečné či fosforečnanů do směsi ostřiva → fosforečnany hlinité
2. Vysušení – postupná dehydratace a tvorba polyfosforečnanů s rostoucím řetězcem
3. V poslední fázi vzniká fosforečnan hlinitý, nad 1500°C se rozkládá → oxid fosforečný a přímá keramická vazba + slinutí