

Vliv kontaminujících iontů na polykondenzační reakci křemičitanu s hydroxohlinitanem

Bc. Veronika Doležalová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika Doležalová**

Osobní číslo: **T11083**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv kontaminujících iontů na polykondenzační reakci křemičitanu s hydroxohlinitanem**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši o vlivu kontaminujících iontů na anorganické polykondenzační reakce , případně na syntesu geopolymérů a zeolitů.
2. Provedte experimentální laboratorní studii vlivu vybraných aniontů na průběh reakce a vlastnosti produktů.
3. Provedte experimentální studii vlivu vybraných aniontů na vlastnosti pevných vzorků geopolymérů.
4. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Iler K.R.: **Chemistry of Silica**, ISBN 0-471-02404-X.

Články na dané téma v odborných časopisech dostupných pomocí databází knihovny UTB.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

8. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2013

Ve Zlíně dne 8. února 2013

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Doležalová Veronika

Obor: IOŽP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 14.5.2013

Doležalová V.

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídá k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá sledováním vlivu vybraných aniontů na polykondenzační reakci křemičitanu s hydroxohlinitanem. Reakce byla studována ve vodném roztoku, kde byl sledován vliv přídavku aniontů na rychlost reakce. Výsledné produkty byly podrobně zkoumány pomocí FTIR spektroskopie, XRD, TGA a SEM-EDS analýzy. Dále je sledován vliv vybraných aniontů na vznik pevných geopolymerních produktů a na jejich výsledné vlastnosti. Výsledné produkty byly opět zkoumány pomocí výše uvedených instrumentálních metod (FTIR spektroskopie, XRD, TGA a SEM-EDS analýzy). Ve všech případech použitých aniontů došlo ke zrychlení probíhající reakce v roztoku a ke snížení výsledné pevnosti vznikajícího pevného geopolymery.

Klíčová slova: geopolymer, zeolit, hlinitokřemičitany, polykondenzace, doba gelovatění, anorganický polymer, vliv aniontů, kontaminanty

ABSTRACT

This thesis is concerned on studying influence of chosen anions on polycondensation reaction between silicate and hydroxoaluminate. The reaction was studied in aqueous solution where influence of anion addition on reaction rate was monitored. Obtained products were analysed using FTIR spectroscopy, XRD, TGA and SEM-EDS. Influence of chosen anions on formation of solid geopolymer products and their properties were also investigated. The products were analysed by the instrumental methods mentioned above. Using all the selected anions the rate of the reaction in solution was higher and compressive strength of the prepared solid geopolymers became lower.

Keywords: geopolymer, zeolite, aluminosilicates, polycondensation, gelation time, inorganic polymer, influence of anions, contaminants

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi Ph.D. za odborné vedení a trpělivost při konzultacích. Dále pak panu Ing. Jaroslavu Melarovi za cenné rady a konzultace vlastní praktické části. A také paní Věře Zbrankové za pomoc při orientaci v jednotlivých laboratořích.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYKONDEZAČNÍ REAKCE	13
1.1 PRŮBĚH A MECHANISMUS POLYKONDEZAČNÍCH REAKCÍ.....	13
1.2 KINETIKA POLYKONDEZAČNÍCH REAKCÍ	14
1.3 VZNIK GELŮ V DŮSLEDKU POLYKONDEZACE A URČENÍ BODU GELACE.....	14
1.4 TYPY POLYKONDEZAČNÍCH REAKCÍ	16
1.4.1 Polykondenzace v tavenině	16
1.4.2 Polykondenzace v roztoku	16
2 GEOPOLYMERY	18
2.1 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ GEOPOLYMERŮ.....	18
2.2 STRUKTURA GEOPOLYMERŮ.....	20
2.3 PRŮBĚH GEOPOLYMERACE	21
3 ZEOLITY	23
3.1 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ	23
3.2 STRUKTURA ZEOLITŮ	23
3.3 PRŮBĚH REAKCÍ VEDOUČÍCH KE VZNIKU ZEOLITŮ	24
4 VLIV CIZORODÝCH LÁTEK NA PROCES SYNTÉZY HLINITO-KŘEMIČITANOVÝCH MATERIÁLŮ	26
4.1 VLIV KATIONTŮ NA PROCESY SYNTÉZY HLINITO-KŘEMIČITANOVÝCH MATERIÁLŮ	26
4.1.1 Vliv Na^+ a K^+ iontů	26
4.1.2 Vliv radioaktivního materiálu, Cs^+ a Sr^{2+} iontů	27
4.2 VLIV ANIONTŮ NA SYNTÉZU HLINITO-KŘEMIČITANOVÝCH MATERIÁLŮ	27
4.3 MOŽNOST VYUŽITÍ ALTERNATIVNÍCH VÝCHOZÍCH ZDROJŮ KŘEMÍKU A HLINÍKU PRO SYNTÉZU ANORGANICKÝCH POLYMERŮ.....	28
4.4 IMOBILIZACE TĚŽKÝCH KOVŮ	30
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
MATERIÁL A METODY	33
5 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	33
6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	34
7 POUŽITÉ METODY	36
7.1 PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍHO ROZTOKU HYDROXIDU DRASELNÉHO	36
7.2 MĚŘENÍ RYCHLOSTI GELOVATĚNÍ	38
7.2.1 Měření rychlosti gelovatění v závislosti na množství přidaného kontaminantu při konstantní teplotě.....	39
7.2.2 Měření závislosti doby gelovatění na teplotě při konstantním množství kontaminantu.....	41

7.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ GELŮ PRO DALŠÍ ANALÝZU	42
7.4	PŘÍPRAVA PEVNÝCH GEOPOLYMERŮ S KONTAMINUJÍCÍMI ANIONTY	43
7.5	STANOVENÍ PEVNOSTI V TLAKU VYTVOŘENÝCH GEOPOLYMERŮ	45
7.6	PŘÍPRAVA VODNÝCH VÝLUHŮ GEOPOLYMERŮ	45
7.7	STANOVENÍ HALOGENIDŮ VE VODNÝCH VÝLUZÍCH	46
7.8	SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ DUSITANŮ VE VODNÝCH VÝLUZÍCH	48
7.9	STANOVENÍ DUSIČNANŮ VE VODNÝCH VÝLUZÍCH	49
7.10	STANOVENÍ SÍRANŮ VE VODNÝCH VÝLUZÍCH	50
7.11	PŘÍPRAVA VZORKŮ PEVNÝCH PRODUKTŮ PRO DALŠÍ ANALÝZY	50
	VÝSLEDKY A DISKUZE	52
8	VÝSLEDKY SLEDOVÁNÍ POLYKONDENZACE V ROZTOKU.....	52
8.1	MĚŘENÍ RYCHLOSTI GELOVATĚNÍ	52
8.1.1	Měření za konstantní teploty	52
8.1.2	Měření s konstantním látkovým množstvím kontaminantu	54
8.2	FTIR SPEKTROSKOPIE	57
8.3	XRD ANALÝZA	60
8.4	SEM ANALÝZA.....	61
8.5	TGA ANALÝZA.....	63
9	VÝSLEDKY SLEDOVÁNÍ PEVNÝCH GEOPOLYMERŮ	66
9.1	MEZ PEVNOSTI V TLAKU ZÍSKANÝCH PRODUKTŮ	66
9.2	FTIR ANALÝZA	68
9.3	XRD ANALÝZA	72
9.4	SEM ANALÝZA.....	74
9.5	TGA ANALÝZA.....	78
9.6	STANOVENÍ VYLUHOVATELNOSTI	82
	ZÁVĚR	85
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	87
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	91
	SEZNAM OBRÁZKŮ	92
	SEZNAM TABULEK.....	94
	SEZNAM PŘÍLOH.....	95

ÚVOD

Snahou dnešní doby je hledat neustále nové a nové možnosti ve všech oblastech, které si člověk umí představit. Pozornost se věnuje objevování nových materiálů, ale i znovu objevení již zapomenutých materiálů i postupů výroby. Nebo také novým způsobem využití stávajících materiálů i odpadních produktů. Nové materiály a metody však poskytují nejen možnost rozvoje, ale mohou být také potenciálním zdrojem nebezpečí pro člověka, ať již přímo nebo nepřímo, ale také pro vlastní životní prostředí. Z tohoto důvodu je velmi důležité jejich podrobné studium.

Jednou skupinou z mnoha takovýchto potenciálně velmi široce využitelných materiálů jsou hlinito-křemičitanové materiály. K nejvyužívanějším hlinito-křemičitanovým látkám patří zeolity, které se nachází v různých přírodních i syntetických modifikacích a jsou používány v mnoha aplikacích, například jako molekulární síta nebo iontoměniče. Jejich využívání je hojně rozšířeno a jejich vlastnosti jsou všeobecně dobře známé. [1]

K dalším dnes hojně sledovaným hlinito-křemičitanovým materiálům patří geopolymery. Geopolymery byly pojmenovány prof. Davidovitem, v roce 1978, který se věnuje jejich podrobné studii již několik desítek let, stejně jako mnoho jiných vědců. [2-4] Jedná se o materiály s velkým potenciálem pro různá průmyslová využití a to vzhledem k jejich velmi dobrým vlastnostem, jako například mechanická a chemická odolnost nebo záruvdornost. Jejich využití je velmi široké a v dnešní době jsou velmi slibným materiálem i pro stabilizaci/solidifikaci nebezpečných odpadů, kde se uplatňuje jejich schopnost imobilizovat nebezpečné látky, jako například těžké kovy (Hg, Pb, Sr, Cu, Ba, a jiné) nebo lehce radioaktivní odpady. [2]

Hlinito-křemičitanové materiály jsou zařazovány mezi takzvané anorganické polymery a jejich vznik je založený na polykondenzačních reakcích. A pro jejich bezproblémové používání je vzhledem k jejich již zmiňované široké využitelnosti důležité znát nejen jejich vlastnosti, ale je také mimo jiné důležité znát i vlivy na jejich vlastní vznik a potažmo tedy i výrobu, protože tyto materiály jsou získávány nejen přírodní, ale především v případě geopolimerů i syntetickou cestou.

Tato práce se zabývá studiem vlivu několika aniontů na polykondenzační reakci hlinitanu a křemičitanu za různých podmínek a následnou analýzou vzniklých polymerních produktů. Sledování těchto vlivů je důležité vzhledem ke zmiňovaným možnostem využití vznikajících geopolimerů pro stabilizaci/solidifikaci. Materiály, jako například nebezpeč-

né odpady, které je nutno stabilizovat/solidifikovat obsahují různé kontaminanty v různých koncentracích a je tedy velmi vhodné znát vliv právě těchto kontaminantů na vlastní geopolymerizační reakci, ale i na výsledný pevný produkt. Dalším důvodem, pro sledování vlivu různých kontaminantů na polykondenzaci křemičitanu s hydroxohlinitanem, je možnost využívat, jako výchozí materiály, odpadní produkty jako například strusku či popílek. Vybrané anionty v této práci byly voleny z důvodu možnosti jejich výskytu v různých odpadních materiálech a také z důvodu, že doposud byla věnována v různých studiích pozornost především kationtům.

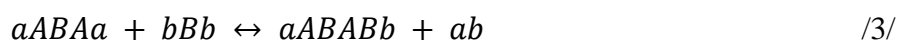
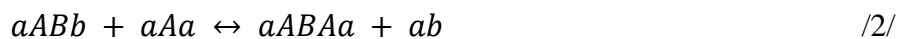
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYKONDENZAČNÍ REAKCE

Polykondenzační reakce patří, obdobně jako polyadice, k reakcím stupňovitým, při nichž dochází k reakci monomerů se dvěma nebo více funkčními skupinami schopnými této reakce. Následně také dochází k reakcím vznikajících řetězců. [5-9] Polykondenzace je v praxi ceněnou reakcí z důvodu možnosti jejího přerušení a následně možnosti pokračování v reakci, čímž lze dosáhnout různých polymeračních stupňů. [5,7] Možnost polykondenzaci řídit také usnadňuje laboratorní sledování tohoto procesu. [5] Při vlastní reakci pak na rozdíl od polyadice dochází ke vzniku vedlejšího nízkomolekulárního produktu, kterým je nejčastěji voda, případně metanol či jiný alkohol nebo jiné jednoduché látky v závislosti na typu reagujících monomerů. [5-9]

1.1 Průběh a mechanismus polykondenzačních reakcí

Zjednodušené schéma polykondenzačních reakcí lze vyjádřit rovnicemi /1-3/ [7,9]:



Kde: A,B – monomery

a,b – funkční skupiny

ab – nízkomolekulární produkt

Vlastní průběh polykondenzační reakce je podmíněn přítomností alespoň dvou funkčních skupin na molekule monomeru případně přítomností reaktivního místa, někdy mohou být tyto reakce katalyzovány přítomností třetí látky. [5,7] Ke skupinám nejčastěji podléhajícím polykondenzaci patří hydroxylová skupina, karboxylová skupina, estery nebo soli karboxylových kyselin, dále pak aldehydy. [8,9]

Během reakce nedochází k okamžitému reagování všech monomerů, ale dochází k reakcím v několika stupních. V reakční směsi dochází k postupnému ubývání monomerů, z nichž v průběhu reakce vznikají dimery, trimery, oligomery, atd., které pak následně dále reagují mezi sebou. [5]

1.2 Kinetika polykondenzačních reakcí

Všeobecné schéma, které by popisovalo kinetiku polykondenzační reakcí, dosud nebylo vytvořeno a to především z důvodu velké rozmanitosti těchto reakcí. [5,6,8] Možnost použití monomerů s různým počtem funkčních skupin při vlastní polykondenzační reakci a následný vznik různých polymerů i nízkomolekulárního produktu, ztěžuje obecný popis reakcí. Vznikající polymery mají také v závislosti na čase různorodou molekulovou hmotnost a i to velmi ztěžuje tvorbu všeobecného schématu popisujícího kinetiku polykondenzací. Nejlépe popsatelné jsou polykondenzační reakce probíhající mezi dvěma funkčními skupinami. Jedná se o nejjednodušší polykondenzace popsatelné rovnicí druhého řádu /4/ [5,8]:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad /4/$$

Kde: t – čas

k – rychlostní konstanta pro reakci druhého řádu

$[A],[B]$ – molární koncentrace funkčních skupin

Kinetika složitějších reakcí se potom popisuje individuálně v závislosti na typu reagujících monomerů. [5]

1.3 Vznik gelů v důsledku polykondenzace a určení bodu gelace

Vznik gelu je z teoretického hlediska podmíněn vznikem jedné nekonečné makromolekuly, kdy se předpokládá vznik nekonečné trojrozměrné sítě. U látek majících dvě funkční skupiny se předpokládá, že k tomuto jevu dochází při úplném zreagování přítomných skupin. [5]

Při reakci troj- a vícefunkčních monomerů dochází k postupnému větvení a síťování vznikajících řetězců. V určitém bodě dochází ke vzniku gelu a tento bod je pak nazýván bodem gelace p_{gel} , jeho hodnota je dle Carothese dána rovnicí /5/ [10]:

$$p_{gel} = \frac{2}{\bar{f}} \quad /5/$$

Kde: \bar{f} – průměrná funkčnost použitých monomerů která je dána rovnicí /6/

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad /6/$$

Kde: N_i je počet molekul monomeru i

f_i je funkčnost daného monomeru

Dle Carothresovy rovnice pak pro stupeň konverze p platí rovnice /7/ z níž lze odvodit rovnici /8/ pro výpočet polymeračního stupně \bar{P}_n . Pro vlastní bod gelace je potom charakteristický vznik makromolekuly předpokládající, že $\bar{P}_n \rightarrow \infty$. Z těchto rovnic /6/-/8/ je poté odvozen již zmíněný vztah pro výpočet bodu gelace p_{gel} rovnice /5/. [10]

$$p = \frac{2(N_0 - N_t)}{\bar{f}N_0} \quad /7/$$

Kde: N_0 – počet všech molekul monomerů o funkčnosti \bar{f}

N_t – počet molekul monomerů, které zůstaly ve směsi v čase t

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad /8/$$

Flory však udává bod gelace jako konverzi funkčních skupin, při níž koeficient větvení α nabývá kritických hodnot, odpovídá tedy hodnotě α_0 . Koeficient větvení je Florym definován jako pravděpodobnost, že se funkční skupina jedné větve lineárně spojí s funkční skupinou na jiné větvi. Tento koeficient je určen rovnicí /9/ [10]:

$$\alpha = \frac{p^2 r \beta}{1 - p^2 r (1 - \beta)} \quad /9/$$

Kde: p – stupeň konverze

r – stechiometrický poměr funkčních skupin, které se účastní reakce

β – poměr počtu funkčních skupin větvičícího monomeru a počtu funkčních skupin všech molekul na počátku reakce

Kritická hodnota koeficientu větvení α_0 je hodnotou, při které dochází ke gelaci a je dána rovnicí /10/ [10]:

$$\alpha_0 = \frac{1}{\bar{f} - 1} \quad /10/$$

Z Floryho rovnic /9/ a /10/ a z rovnice /8/ lze pak odvodit vztah pro výpočet bodu gelace p_{gel} dle rovnice /11/ [10]:

$$p_{gel} = \sqrt{\frac{1}{\bar{f}-1}} \quad /11/$$

Výpočty doby gelace bývají však značně nepřesné a v praxi se stává, že ke zgelování systému dochází dříve nebo později, než je vypočítaná hodnota. Neshoda praxe s výpočty je dána tím, že nebývá ve výpočtu zahrnuta rozdílná reaktivnost různých funkčních skupin a také možnost tvorby cyklů. V praxi tedy leží bod gelace p_{gel} mezi hodnotami vypočtenými dle Carotherese a Floryho. Proto se v praxi pro určení doby zgelování používají spíše statistické metody hodnocení, než teoreticky odvozené vzorce, případně praktické měření. [5]

1.4 Typy polykondenzačních reakcí

V závislosti na prostředí, ve kterém polykondenzace probíhá, lze tyto reakce rozdělit na polykondenzaci v roztoku, polykondenzaci v tavenině, případně se využívá mezifázová polykondenzace a další méně využívané metody polykondenzace jako například polykondenzace v suspenzi. [5,8]

1.4.1 Polykondenzace v tavenině

Někdy také nazývána jako polykondenzace v bloku je z technologického hlediska nejvýhodnější, jedná se o relativně jednoduchou metodu. Použity jsou zde pro reakci pouze monomery, popřípadě je přidáván katalyzátor. Reakce jsou prováděny za podmínek vysokých teplot a za sníženého tlaku. Teplota nastavená při reakci musí být vyšší než teplota tání vznikajícího polymeru. Nastavení vhodné teploty při tavení je důležité z důvodu nebezpečí odbourávání monomerů i vznikajícího polymeru, vysoká teplota je však nutná pro urychlení reakce a usnadnění odstranění vznikajícího meziprojektu. Způsobem polykondenzace v tavenině je připravován například polyamid 66. [5]

1.4.2 Polykondenzace v roztoku

Pod tímto pojmem jsou rozuměny reakce, kdy je v reakční směsi navíc přítomno rozpouštědlo. Toto rozpouštědlo slouží v systému také jako regulační prostředek,

v závislosti na jeho povaze a koncentraci, kterým se zabezpečuje určitá rychlost reakce a výše dosažené molekulární hmotnosti výsledného polymeru. [5]

Rozpouštědlo v reakci může plnit funkci média urychlujícího reakci rozpuštěním monomerů, také může pomáhat tvorbě delšího molekulového řetězce rozpouštěním vznikajícího polymeru. Další možností využití rozpouštědla může být jeho schopnost reagovat určitým způsobem se vznikajícím nízkomolekulárním produktem a tak jej odstraňovat ze systému (př. azeotropická polykondenzace), případně lze vlivem vhodného rozpouštědla vznik vedlejších produktů potlačit. V neposlední řadě slouží rozpouštědlo k urychlení polykondenzace a také k potlačení vzniku cyklických produktů. [5]

Polymerace v roztoku je v praxi hojně rozšířená. Způsobem polykondenzace v roztoku se připravují také geopolymery, kdy jsou oba monomery rozpuštěny v reakčním vodném roztoku, který je silně alkalický. [8]

2 GEOPOLYMERY

Jako geopolymery jsou nazývány hlinito-křemičitanové anorganické polymery, které jsou vytvářeny polykondenzační reakcí křemičitých a hlinitých materiálů. [3,4,8,11-15] Vlastního názvu geopolymer poprvé užil profesor J. Davidovits, který takto nazval syntetický anorganický polymer vytvořený alkalickou reakcí metakaolinu. [3,8,12] V současnosti je však vyvíjena snaha metakaolin, jako výchozí látku, nahrazovat nebo doplňovat jinými materiály jako je popílek nebo struska. [2]

Geopolymerními materiály se v době před Davidovitsem zabývali také jiní vědci například Victor Glukhovskiy, který tyto materiály nazýval jako gruntosilikáty nebo Pavel Krivenko. [8,11,15] Právě Glukhovskiy jako první předpokládal, že lze provádět řízenou syntézu hlinito-křemičitanových materiálů v alkalickém prostředí, vedoucí ke vzniku cementových systémů s vlastnostmi podobnými kamenům. [15]

Geopolymery a geopolymerní nebo alkalicky aktivované hlinito-křemičitanové materiály se v dnešní době jeví jako velmi dobrý průmyslový materiál doplňující a v některých případech i nahrazující např. portlandský cement. Problémem však stále je neochota průmyslu tento materiál přijmout, a hlavně malé množství dostupných a dosud získaných dat z výzkumů vlastností a interakcí těchto materiálů. [15]

2.1 Vlastnosti a využití geopolymerů

Technické vlastnosti geopolymerů jsou v mnoha směrech lepší než vlastnosti běžně používaného portlandského cementu. Na rozdíl od cementů mají geopolymery lepší chemickou odolnost, především odolnost v kyselém prostředí, velmi dobrou mechanickou odolnost při vysokém tlakovém zatížení a vysokou tepelnou odolnost. [3,4,9,11-15]

Pevnost v tlaku může u geopolymerů dosahovat až 100 MPa, zatímco u cementů je to kolem 30-60 MPa v závislosti na typu. [11,13,14] K tvrdnutí geopolymerních směsí dochází při pokojových teplotách a již po 4 dnech tvrdnutí dosahují geopolymery pevnosti kolem 20 MPa. S postupující dobou tvrdnutí se pak pevnost zvyšuje k již zmíněné hodnotě okolo 100 MPa. [15]

Velkou výhodou geopolymerů je také jejich značná tepelná odolnost. Jsou schopné odolávat teplotám kolem 1000-1400 °C a tím se z nich stávají potenciálně velmi vhodné

materiály pro výrobu technických konstrukcí, u nichž je právě nutná tepelná odolnost. [8,14,15]

Velmi ceněnou vlastností geopolymérů je jejich schopnost imobilizovat nebezpečné látky a proto jsou využívány při procesech stabilizace/solidifikace. [13-15] Jedná se o procesy, ve kterých jsou v současnosti geopolymery využívány nejvíce a při kterém dochází ke stabilizaci a zneškodnění nebezpečných látek. [12,15] Jeden z důvodů, jejich využití při solidifikaci, je možnost použít jako jeden z materiálů pro vlastní syntézu geopolyméru například i popílek nebo vysokopecní strusku, čímž dochází nejen ke zneškodnění nebezpečných odpadů, ale také k využití těchto odpadů jako druhotné suroviny. [2,12,15] Geopolymery jsou využívány k imobilizaci nebezpečných odpadů obsahujících těžké kovy jako je rtuť, olovo, měď nebo například arsen a mnoho jiných. Mimoto je lze použít také k imobilizaci odpadů s nízkou radioaktivitou. [15,16]

Své využití nacházejí geopolymery také ve stavebnictví. V roce 1981 byl právě z geopolymérů postaven na Ukrajině vícepodlažní dům. [12] Dalším příkladem uplatnění geopolymérů je také letištní dráha v Los Angeles. [13] Mimo toto novodobé využití lze nalézt geopolymerní materiály i v historických stavbách, dle Davidovitsovi teorie byly tyto materiály využity při stavbě pyramid, podobná pojiva pak využívali také Římané nebo je můžeme nalézt u staveb v Mezopotámii. [2,3,11,13,14]

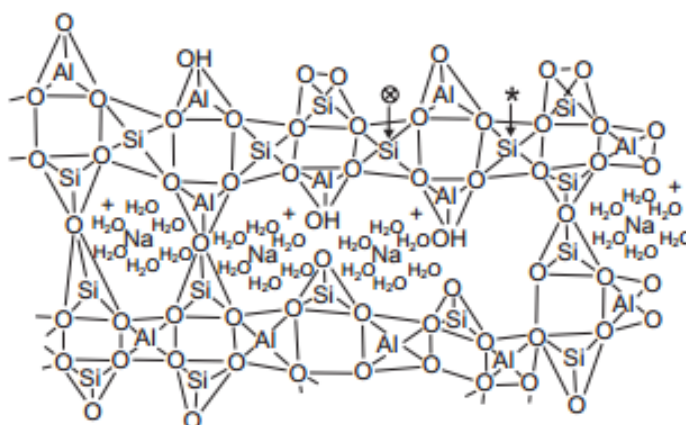
Ke způsobům využití ve stavebnictví pak patří možnost výroby umělého kamene, dlaždic, vlnolamů, lze je využít při stavbě silnic nebo například v sochařství při restaurování kamenných památek. [12] Svě potenciální uplatnění nalézají geopolymery také ve zdravotnictví, a to v podobě kompozitu s fosforečnanem vápenatým. Tyto kompozity jsou navrhovány jako velmi vhodná náhrada kostí, v jejichž prospěch jsou i dosavadní studie, které ukazují, že nedochází k uvolňování hliníku v simulovaných tělních tekutinách. Problémem těchto kompozitů jsou především přísné požadavky na výchozí materiály. Jako vhodný materiál se jeví synteticky připravený kaolín, který byl připravován a zkoumán ve studii Provisse a Van Deventera. [18]

Shrneme-li tedy vlastnosti geopolymérů jedná se o pevný materiál, ve vodě nerozpustný, schopný odolávat vysokým teplotám, kyselinám i zásadám, s výbornými mechanickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti lze upravovat použitím různorodých surovin, pro vlastní syntézu. [8] Navíc se jedná o materiál, který je podle všeho šetrný k životnímu pro-

středí, protože při jeho výrobě dochází ke značně nižší produkci oxidu uhličitého než při výrobě portlandského cementu. [11,13,15,18]

2.2 Struktura geopolymérů

Geopolymery jsou umělé hlinito-křemičitanové anorganické polymery s amorfni až semikrystalickou strukturou vznikající alkalickou polykondenzací, jejichž síť se skládá z navzájem propojených tetraedrů SiO_4 a AlO_4 . Propojení je provedeno sdílením atomů kyslíku. Al v těchto systémech je v čtyřnásobné koordinaci s kyslíkem a vyrovnání záporného náboje je prováděno prostřednictvím Na^+ , K^+ iontů. [2,4,12,15,19] Předpokládaný vzhled struktury geopolymery je uveden na **Obr. 1**.



Obr. 1 Předpokládaný vzhled struktury geopolymery [2,20]

Obecný empirický vzorec pro vyjádření chemického složení geopolymerních systémů je $M_n(-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, kde M je kladný ion (Na , K), z udává poměr Si/Al nabývající hodnot 1-3, a n je stupeň polykondenzace. V závislosti na poměru Si/Al mohou být děleny do tří skupin: polysialáty (poměr Si/Al je 1), poly-siloxo-sialáty (poměr $\text{Si}/\text{Al} = 2$) a poly-disiloxo-sialáty (poměr $\text{Si}/\text{Al} = 3$). [2,4,12,15,21]

Z tohoto tedy vyplývá, že poměr Si/Al je při geopolymeryzaci důležitým faktorem, který je také sledován v mnoha různých studiích. Z dosud provedených výzkumů mimo jiné vyplývá, že na poměru Si/Al silně závisí pevnost výsledného produktu. Sledováním poměru Si/Al se zabývají například Provis a van Deventer ve svých společných pracích. [16,18]

Geopolymery jsou strukturně velmi podobné zeolitům, od kterých se liší přítomností amorfni a semikrystalické fáze. Vznik krystalické fáze v geopolymery závisí vedle teploty při syntéze také na Si/Al poměru. V trojrozměrné síti při vyrovnávání náboje na Al není u geopolymery, na rozdíl od zeolitů, nutné aby byl kladný ion přiřazen ke každému zápornému. Vzhledem k podobnosti geopolymery a zeolitů je možné v geopolymerních systémech nalézt zeolitické krystalické struktury. [2]

2.3 Průběh geopolymery

Proces geopolymery probíhá v silně zásaditém prostředí, které je zabezpečováno přidáním hydroxidu (NaOH nebo KOH). Mimo to je do reakčního systému přidáváno vodní sklo sloužící jako zdroj křemíku a iontů alkalických kovů vyrovnávajících náboj v geopolymerní síti. A samozřejmě je do geopolymeryzačního systému přidán vlastní zdroj hlinito-křemičitanů, kterým může být přírodní jílovitý materiál jako je kalcinovaný kaolin (metakaolin), dále lze využít odpadních produktů jako je popílek, struska. [3]

Při vlastní syntéze je alkalický roztok smíchaný s roztokem vodního skla přidáván za stálého míchání k pevnému výchozímu materiálu a následně probíhá proces geopolymeryzace, který lze shrnout do tří základních kroků. [3,8,14,16,19] Nejprve dochází k rozpuštění Si a Al komplexů, které je usnadněno právě přítomností hydroxylových iontů. [12,15] Vlastní rozpouštění je závislé na rychlosti míchání, silně závisí také na složení výchozího materiálu a především na koncentraci alkalického roztoku a přítomného alkalického kovu. [12] Druh alkalického kovu je také důležitý vzhledem k různé velikosti, kationty Na^+ mají menší iontový poloměr a důsledkem toho dochází k lepšímu rozpouštění hlinito-křemičitanových materiálů. Ale i přes tento fakt tvoří systémy obsahující K^+ kationty mnohem pevnější produkty, než jsou ty s obsahem Na^+ kationtů. Rozpustnost je také ovlivněna velikostí částic výchozího hlinito-křemičitanového materiálu. [2]

Druhým krokem geopolymeryzace je tvorba gelu kdy dochází k difúzi rozpuštěných komplexů Si a Al, přítomných ve výchozím materiálu, z povrchu částic dovnitř částic. [12,15] Třetím krokem je pak vlastní polykondenzace vazeb Al-O-Si vedoucí ke vzniku amorfni nebo částečně krystalických polymerů. [12,19] Po proběhnutí těchto kroků dochází k vlastnímu tuhnutí a tvrdnutí geopolymery. Protože je geopolymeryzační reakce reakcí polykondenzační dochází při jejím průběhu k tvorbě vedlejšího produktu, kterým je

voda. [12] Voda se pak z vlastního geopolymery odstraňuje při tvrdnutí, kdy dochází k jejímu vypařování. Současně s odstraňováním vody ze systému je ze vzniklého produktu vytěšňován i zbytek alkalického aktivátoru a při jeho kontaktu se vzduchem (konkrétně s oxidem uhličitým) může docházet k tvorbě tzv. výkvětů tvořených alkalickými uhličitany. Přítomnost vody v reakčním systému usnadňuje míchání a tím napomáhá k lepšímu zpracování výchozího materiálu, také slouží jako vhodný nosič vodíkových a hydroxylových iontů v průběhu reakce. [2,12]

3 ZEOLITY

Jedná se o další typ anorganických hlinito-křemičitanových polymerů obdobně, jako jsou geopolymery. Přírodní zeolity byly objeveny a jsou sledovány nejspíše již od 18. století, do bližšího vědeckého povědomí však přišli až v 19. století a v první polovině 20. století pak byly poprvé syntetizovány. V dnešní době je tak známo přibližně 40 přírodních a okolo 200 syntetických zeolitů. [2,23]

3.1 Vlastnosti a využití

Zeolity se vyznačují velmi dobrou tepelnou stabilitou a také vysokou schopností adsorpce. [23] Jedná se o materiály střední až nízké tvrdosti, které mají malou hustotu. Vzhledově se jedná o materiály průhledné případně průsvitné a mají nízký index lomu světla. Neodolávají kyselinám tak dobře jako jiné křemičité materiály, a při kontaktu s kyselinou dochází k uvolňování kyseliny křemičité. [24]

Využití nacházejí zeolity v mnoha oblastech, lze je nalézt například ve stavebnictví v podobě tzv. lehčeného kameniva. Mimoto se používají jako adsorbenty, iontoměniče, katalyzátory uplatňující se v chemickém průmyslu. Dále se využívají v již zmíněném stavebnictví, při odstraňování vlhkosti a různých plynů nebo nežádoucích látek například z vod, při zpracování ropy, při výrobě papíru a v mnoha jiných průmyslových odvětvích. [2,25]

V zemědělství jsou zeolity využívány například jako nosiče hnojiv, také se přidávají do krmiv pro zvyšování váhového přírůstku, nebo slouží k neutralizaci kyselých půd a při odstraňování zápachu v ustájení zvířat. [25]

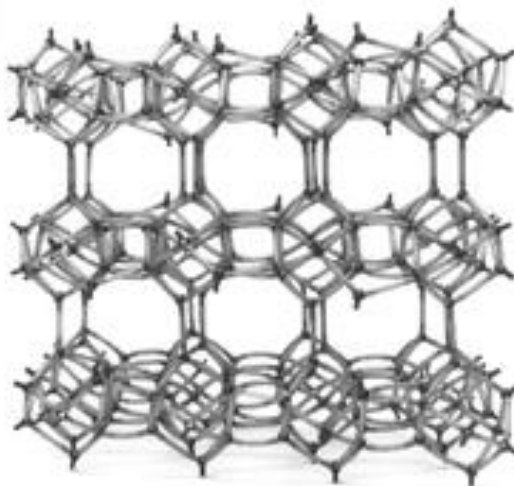
Průmyslové využití pak také nacházejí v plastikářském průmyslu, kde slouží jako plniva například při výrobě polyamidů, polyuretanů, polyethylenu a jiných. [25]

3.2 Struktura zeolitů

Zeolity jsou známy svojí krystalickou pravidelně uspořádanou strukturou a jsou hojně rozšířeným přirozeně se vyskytujícím materiálem. Stejně jako geopolymery jsou zeolity tvořeny tetraedry SiO_4 a AlO_4 . [1,2, 23] Vedle těchto základních stavebních jednotek zeoli-

tů mohou být ve struktuře začleněny, přes vazbu s kyslíkem, i jiné látky a mohou tak vznikat různé skupiny zeolitů (např. hlinito-fosforečnanové, zinko-fosforečnanové). K vlastní vazbě Si a Al do výsledné struktury dochází opět přes kyslíkový atom a i zde (stejně jako u geopolymerů) výsledné vlastnosti závisí na poměru Si/Al. Tento poměr má pak mimo jiné i vliv na množství kationtů, které se reakce musí zúčastnit pro vyrovnání vznikajícího negativního náboje. Obdobně jako u geopolymerů k tomuto vyrovnávání slouží anorganické kationty Na^+ a K^+ , ale například i Mg^+ nebo Li^+ a také organické ionty. [1]

Zeolitická struktura je navíc tvořena pravidelnými kanálky (dutinami), které jsou schopné zadržovat molekuly vody nebo různé ionty a za určitých podmínek je poté uvolňovat. [2] Této vlastnosti je využíváno u molekulových sít, jejichž použití pak závisí na velikosti kanálků. Různorodá velikost zeolitických kanálků je pak dána právě přítomností různých látek začleněných při syntéze do hlinito-křemičité struktury. [1] Běžně se v těchto kanálcích nachází voda, tu lze však velmi snadno odstranit sušením a následně je možné ji znovu navrátit nebo nahradit jinou kapalinou či jinou látkou. Podmínkou pro možnost přenosu jiných látek pomocí zeolitů je, že jejich velikost nesmí být větší, než je velikost kanálků. [24] Schematické znázornění struktury zeolitu je uvedeno na **Obr. 2**.



Obr. 2 Znázornění obecné struktury zeolitu [26]

3.3 Průběh reakcí vedoucích ke vzniku zeolitů

Ke vzniku přírodních zeolitů dochází při kontaktu horké lávy s nezpevněnými materiály (např. sopečný popel) s následným pozvolným chladnutím, kdy se vytváří krystalická

struktura závislá na složení magmatu a reagujících příměsí a dochází tak ke vzniku vulkanických zeolitů. [2]

Příprava syntetických zeolitů je prováděna za specifických podmínek (teplota 80-200°C, zvýšený tlak, alkalické prostředí, hydrotermální podmínky). Vedle hlavních surovin obsahujících zdroj Si, Al a zabezpečujících alkalické prostředí, se při syntéze zeolitů používají i tzv. templáty. Templáty (šablony) jsou látky sloužící k ovlivnění výsledné geometrie zeolitů, všeobecně se jedná o organické látky. [1,2] Z různých studií účinku těchto organických látek při syntéze zeolitů vyplívají tři předpokládané úlohy templátů. Těmito úlohami je: (1) vlastní přítomnost organické látky jako šablony; (2) vliv této látky na výslednou strukturu tzn. řízení struktury a (3) vyplnění prostoru v zeolitických strukturách. [1]

Důležitou součástí reakční směsi jsou také různé anorganické kationty, které slouží pro vyrovnávání vznikajícího záporného náboje a také mohou ovlivňovat vznik krystalů. Společně s organickými látkami ovlivňují anorganické kationty typ a strukturu vznikajícího zeolitu. [1]

4 VLIV CIZORODÝCH LÁTEK NA PROCES SYNTÉZY HLINITO-KŘEMIČITANOVÝCH MATERIÁLŮ

Hlinito-křemičitanové materiály a především pak geopolymery jsou v době několika desítek uplynulých let vzhledem ke svým vlastnostem velmi sledovaným a diskutovaným materiálem. Díky potenciálně velmi široké možnosti využití je třeba znát velmi dobře nejen vlastnosti tohoto materiálu, ale i podmínky syntézy. Důležitá je také znalost možných vlivů na reakce vzniku těchto materiálů a to nejen vzhledem k podmínkám, za kterých je syntéza prováděna (teplota, pH reakčního prostředí, doba trvání reakce), ale také vzhledem k možným příměsím různých látek ve výchozích surovinách.

Sledování vlivu těchto různorodých látek na proces geopolymeryzace a na vytvořenou strukturu geopolymery je důležité i vzhledem k možnosti využití odpadních produktů (př. popílek, struska) jako výchozích surovin a také vzhledem k možnosti použití geopolymery, jako solidifikačního média pro imobilizaci těžkých kovů, radioaktivních látek a jiných nebezpečných odpadů. [2]

4.1 Vliv kationtů na procesy syntézy hlinito-křemičitanových materiálů

4.1.1 Vliv Na^+ a K^+ iontů

V případě syntézy geopolymery je hojně sledován rozdílný vliv Na^+ a K^+ iontů. Tyto ionty jsou jednou ze základních surovin pro výrobu geopolymery, jako alkalické aktivátory v podobě hydroxidu sodného nebo draselného, a dále pak také v podobě sodného nebo draselného vodního skla. V několika různých studiích byl sledován vliv Na^+ a K^+ iontů na rozpouštění výchozího materiálu, na výsledné vlastnosti produktu nebo na začlenění Al do geopolymerní struktury. [2,3]

Duxson et al. ve své studii [27] sledovaly, jakým způsobem ovlivňují Na^+ a K^+ ionty v různých koncentracích začlenění hliníku při geopolymeryzaci. Pro své pozorování použily sodný, draselný a smíšený křemičitý alkalický aktivační roztok s různou koncentrací křemíku. Vycházelo se z předpokladu, že Na^+ a také K^+ slouží v geopolymerní směsi k vyrovnání náboje na hliníku začleněném do struktury. Nezačleněný Al je pak pozorován ve formě vodného roztoku $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Touto prací bylo zjištěno, že v případě geopolymery s Si/Al poměrem $\leq 1,40$ byl $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pozorován vždy nezávisle na typu přítomného alkalického iontu. Při Si/Al poměru $\geq 1,60$ již $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pozorován nebyl. Tato pozorování potvrzují předpokládaný vliv složení aktivačního roztoku na začlenění hliníku do systému

geopolymeru. Studie potvrzuje, že Na a také K je ve struktuře geopolymeru začleněn prostřednictvím vyrovnávání náboje. Při použití směsných alkalických aktivačních roztoků bylo pozorováno přednostní začlenění K iontů do struktury vznikajícího produktu. Vedle toho bylo také pozorováno zvyšující se množství nezreagované části výchozího hlinito-křemičitanového materiálu se zvyšujícím se Si/Al a Na/K poměrem. [27]

4.1.2 Vliv radioaktivního materiálu, Cs^+ a Sr^{2+} iontů

Sledování vlivu radioaktivních materiálů na geopolymerizaci bylo prováděno již v počátcích vývoje geopolymerů profesorem Davidovitem. [16,22] Pozorování vlivu iontů cesia a stroncia na fyzikálně chemické vlastnosti geopolymerů a na jejich strukturu prováděl například Blackford z jehož studie bylo vypořádáno, že Cs^+ se pozitivně podílí na geopolymerizaci a napomáhá zde vyrovnávání náboje v polymerní síti, naopak Sr^{2+} se projevilo negativně vysrážením nerozpustných solí, které narušovali strukturu a vlastnosti výsledného produktu. [22]

V další studii [16] vedené Provisem et al., byl také sledován vliv solí stroncia a cesia na geopolymerizaci. Jednalo se zde o sledování vlivu dusičnanů, síranů a hydroxidů těchto látek. Výsledkem studie bylo zjištění, že dusičnany a sírany cesia měly na geopolymerizaci velmi podobný vliv, mírně zpomalovaly proces vzniku gelu a následně došlo k narušení struktury geopolymeru, vedle toho hydroxid cesia tvorbu gelu výrazně urychlil. Narušení vývoje struktury a pórů geopolymeru pak způsobovala přítomnost dusičnanů stroncia, zatím co sírany měly tendenci reagovat se vzdušným oxidem uhličitým. Bezvodý hydroxid stroncia měl pak tendenci odstraňovat z geopolymerační směsi vodu. Otázkou u této práce však je zda popisovaný vliv na výsledné vlastnosti geopolymeru nebyly závislé spíše na přítomnosti konkrétních aniontů než na vlastních sledovaných kationtech Cs^+ a Sr^{2+} . [16]

4.2 Vliv aniontů na syntézu hlinito-křemičitanových materiálů

Criado et al. ve své studii [21] sledovali vliv síranu sodného přítomného v popílku na proces alkalické aktivace hlinito-křemičitanových systémů. Výsledky tohoto výzkumu říkají, že sírany při alkalické aktivaci napomáhají tvorbě krystalických zeolitů. Také bylo zjištěno, že dochází ke zpomalení reakce alkalické aktivace a také k poklesu pevnosti produktu vyrobeného z tohoto popílku. [21]

Ve studii [28] Desbats-LeChequera a Frizona byl sledován vliv dusičnanů a síranů na geopolymery na sodné i draselné bázi. Bylo zjištěno, že dusičnanové ionty zpomalují geopolymerizaci a následné tvrdnutí v sodných geopolymerech, u draselných geopolymerů bylo naopak zaznamenáno urychlení procesu. V případě síranů nebyl účinek zcela objasněn, u draselných geopolymerů však došlo k výraznému urychlení tuhnutí výsledného produktu. [28]

Dále byl sledován vliv těchto aniontů na konečnou pevnost produktu, v případě síranů byl pozorován pozitivní vliv na sodné geopolymery, kde došlo ke zlepšení pevnosti, naopak u draselných geopolymerů došlo k mírnému zhoršení pevnosti produktu. I přes tato pozorování však zůstávaly draselné geopolymery pevnější než sodné. V případě dusičnanových iontů bylo pozorováno v případě sodných geopolymerů snížení pevnosti se zvyšující se koncentrací dusičnanů. V případě draselných geopolymerů jsou uváděny nejasné výsledky, kdy po 7 dnech tvrdnutí těchto geopolymerů docházelo k poklesu pevnosti, ale u geopolymerů testovaných po 28 dech byla pozorována obdobná pevnost jako u materiálů bez kontaminujících solí. [28]

Mimo to byl ve studii [28] také sledován vliv síranů a dusičnanů na sekundární přeměnu geopolymerů na zeolity. Při tvorbě geopolymerů bez vlivů okolí byly pozorovány pouze nezreagované částice metakaolinu bez ohledu na to zda byl geopolymer kontaminován nebo ne. Při tvorbě geopolymerů za mírných hydrotermálních podmínek však byl pozorován vznik různých zeolitických struktur. V případě sodných geopolymerů se objevilo více druhů zeolitů u sírany obsahujících systémů, které tedy více podporují přeměnu geopolymeru v zeolit. U draselných geopolymerů se v případě síranů neobjevily ve výsledném produktu žádné zeolity. Při použití dusičnanů došlo v draselných geopolymerech ke tvorbě zeolitů, ale stále při tom zůstávala přítomna amorfní fáze. Studií bylo také zjištěno, že při velmi vysoké koncentraci aniontů ke geopolymerizaci nedochází. [28]

4.3 Možnost využití alternativních výchozích zdrojů křemíku a hliníku pro syntézu anorganických polymerů

Původní název geopolymer, tak jak jej zavedl profesor Davidovits, označoval produkt, pro jehož výrobu byl jako hlinito-křemičitanový zdroj použit metakaolin. Dnes je tento název rozšířen i pro materiály pro něž je jako výchozí látka použito jiného zdroje Si a

Al, než je právě metakaolin. Nejčastěji je používán popílek, ale také struska nebo červený kal. Tyto materiály jsou odpadními produkty ve většině případů označené jako nebezpečný odpad. Výhodou využití těchto materiálů jako výchozí látky je tedy i jejich odstraňování případně i zneškodňování formou imobilizace nebezpečných látek. Z těchto důvodů je však důležité studium geopolymerizačních reakcí těchto materiálů, studium vlivu kontaminujících příměsí, vzájemného vlivu při jejich kombinaci, studium podmínek reakce a moha dalších faktorů. [2,3]

Kalina [3] se ve své práci zabýval možností využití různých odpadních materiálů pro výrobu geopolymerů v průmyslu, pro snížení objemu alkalického aktivátoru byly použity cementářské odprašky jako doplňující alkalický reakční materiál. Jako výchozí materiál pro tvorbu geopolymeru zde byla použita vysokopecní struska, dále různé popílky (z vysokoteplotního nebo fluidního spalování). Závěrem této práce je mimo jiné zjištění, že vhodnějším materiálem pro výrobu geopolymerů jsou popílky z vysokoteplotního spalování, a dále pak bylo zjištěno, že vlastní tvorba geopolymeru je negativně ovlivněna přítomností krystalické fáze. [3]

Songpiriyakij et al. [29] prováděli studii geopolymerů vyrobených z popílku s příměsí popelu vzniklého spálením rýžových slupek a kůry. Popel z kůry a slupek zde má teoreticky sloužit jako dobrý zdroj Si, což bylo také ve výsledcích potvrzeno. Tento popel je však méně reaktivní než popílek a proto je při syntéze používán ve směsi s popílkem. Výsledný produkt této studie vykazoval poměrně dobrou pevnost do poměru Si/Al odpovídající 15,9 a tento poměr byl vyhodnocen jako optimální poměr pro získání relativně dobré pevnosti v tlaku kolem 73 MPa. Při příliš vysokých poměrech Si/Al bylo pozorováno narušování struktury a tím pevnosti výsledného produktu. Příprava geopolymerů byla prováděna za přítomnosti sodného alkalického aktivátoru a bylo také pozorováno, že dochází ke snižování pevnosti výsledného produktu, jestliže se snižuje poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ případně poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. [29]

Ve studii Yousefa et al. [30] bylo použito jako doplňujícího materiálu pro geopolymerní syntézu zeolitické tufy a křemičitého písku. Bylo zjištěno, že pro vlastní geopolymerizaci je výhodnější a účinnější použít zeolitické tufy. Výsledný produkt pak odpovídal předpokladům a požadavkům pro geopolymerní systém a byla tak potvrzena možnost využití zeolitické tufy a křemičitého písku jako příměsí pro výrobu geopolymerů. [30]

Možnost využití červeného kalu z výroby hliníku, jako doplňkového materiálu pro geopolymerizaci byla sledována ve studii He et al. [19]. V tomto pozorování byl porovnáván produkt vzniklý použitím metakaolinu jako výchozí suroviny při vysokém pH (přes 14) s produktem, pro jehož výrobu byla jako výchozí materiál použita směs popílku a červeného kalu s hodnotou pH 11,9. Nižší hodnota pH v geopolymerizačním systému s obsahem červeného bahna měla za následek pomalejší tuhnutí produktu, které bylo 21 dní, zatím co u geopolymeru na bázi metakaolinu byla doba tuhnutí 9 dní. Výhodou, umožňující metakaolinovým geopolymerům rychleji tvrdnout, je vyšší reaktivnost metakaolinu a menší částice. Výsledné produkty byly podrobeny tlakovým zkouškám a bylo zjištěno, že geopolymery s obsahem červeného kalu mají nižší pevnost v tlaku než metakaolinové geopolymery o stejném Si/Al poměru. V porovnání se stupnicí pro hodnocení tříd pevnosti cementů metakaolinový geopolymer značně převyšoval portlandský cement. Geopolymer vytvořený ze směsi popílku a červeného kalu pak hodnotami pevnosti v tlaku odpovídal cementům třídy IIA a I, a jeví se tak jako využitelný ve stavebnictví. [19]

4.4 Imobilizace těžkých kovů

Geopolymery jsou materiálem, který je dlouhodobě studován mimo jiné i vzhledem k možnosti imobilizace těžkých kovů z nebezpečných odpadů. Tato možnost zneškodňování odpadu je velmi nadějnou technologií, a proto je také často studována. Mechanismus, jak dochází k vlastní imobilizaci v geopolymerech, není doposud zcela znám, předpokládá se, že látky jsou v geopolymeru imobilizovány chemicky a fyzikálně, a také je předpokládáno, že dochází k jejich adsorpci. To, jak bude látka imobilizována, nejspíše závisí na typu látky, na její struktuře, na podmínkách reakce, na vlastnostech výchozího materiálu a dalším. Je-li imobilizovaná látka v systému nerozpustná, případně tvoří-li nerozpustné sloučeniny, bude s největší pravděpodobností imobilizována fyzikálně, tedy tzv. „zapouzdřena“. Fyzikální znehybnění těžkých kovů pak nejvíce ovlivňuje pevnost výsledného produktu a je ovlivněno velikostí a množstvím pórů v geopolymeru. [2]

Během chemické imobilizace pak dochází ke vzniku chemické vazby ve výsledném produktu. Může docházet k nahrazování iontů sodíků případně draslíku, také se některé látky mohou navazovat na vlastní hlinito-křemičitanové fáze vznikající během geopolymerizace, může docházet ke vzniku chelátů nebo jen může docházet vlivem reakčních podmínek (především vysoká alkalita) ke změně formy a tím ke snížení rozpustnosti přítomné

nebezpečné látky. Všeobecně se pak předpokládá, že k vlastnímu zneškodnění nebezpečné látky dochází kombinací chemické a fyzikální imobilizace během procesu tvorby geopolymeru. [2]

Jako příklad studie imobilizace nebezpečných látek lze uvést Koplíkovu práci [2], která se zabývá přípravou geopolymery vhodného právě pro imobilizaci nebezpečných kovů a sledováním zvolených těžkých kovů v připraveném materiálu. Geopolymerní systémy zde byly připravovány z vysokopecního popílku a ocelářské strusky, jako nebezpečné látky pak byly použity slévárenské a cementářské odprašky a vlastní sledované těžké kovy (Cu, Ba a Pb) ve formě solí. Bylo pozorováno, že připravované směsi byly schopné velmi dobře imobilizovat nebezpečné kovy a přítomnost olova, barya, mědi, niklu a zinku ve výluhu se velmi výrazně snížila. Jako problémový se v této práci projevil arsen, který byl ve výluhu stále detekován ve velkém množství. Koplík ve své práci však poukazuje na možnost použití cementářských odprašek do základní směsi, čímž došlo i k imobilizaci arsenu. K imobilizaci těžkých kovů došlo i v případě, že byla do základní směsi přidána ocelářská struska případně slévárenské odprašky. [2]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

MATERIÁL A METODY

5 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE

Síran draselno-hlinitý dodekahydrát p. a. - $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

Hydroxid draselný p.a.– KOH

Hydrogenftalát draselný p.a. – $C_8H_5KO_4$

Vodní sklo draselné - složení: K_2O – 14,7%; SiO_2 – 27,1% ; Vodní sklo Brno a.s.

Síran draselný p.a. – K_2SO_4

Chlorid draselný p.a. - KCl

Bromid draselný čistý – KBr

Jodid draselný p.a.- KI

Dusitan draselný p.a. - KNO_2

Dusičnan draselný p.a. – KNO_3

Dihydrogenfosforečnan draselný čistý – KH_2PO_4

Metakaolin – Kaolin Sedlec Ia kalcinovaný při 750°C po dobu 6 hodin

Bromid draselný for IR spektroskopie – KBr

Kyselina dusičná – 1M roztok HNO_3

Fenolftalein – 0,1% roztok v etanolu

Dusičnan stříbrný – 0,05 M roztok $AgNO_3$

Chlorid sodný p.a. – NaCl

Chroman draselný – 5% vodní roztok K_2CrO_4

Kyselina sulfanilová p.a. – 4-aminobenzensulfonová kyselina

Hydrogensíran draselný p.a. – $KHSO_4$

N-(1-naftyl)-ethylendiamin dihydrochlorid - $C_{12}H_{16}Cl_2N_2$

Dusitan sodný p.a. – $NaNO_2$

6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Termostat U1

- VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medingen, Německá demokratická republika

Centrifuga

- Rotana 460 R, Hettich zentrifugen, Schoeller; Německo

Oscilační mlýn

- Retsch MM 301, Německo

Kuchyňský robot

- KitchenAid ARTISAN, USA

Hydraulický lis

- TRYSTOM H62, Olomouc; Česká republika

Iontově selektivní elektroda ISE

- Mettler Toledo, Švýcarsko
- Iontově selektivní NO_3^- elektroda s BNC konektorem

Conduktometr 730

- WTW inoLab Cond 730, Německo

Spektrofotometr

- Spektrofotometr VIS Helios Epsilon, USA

FTIR analyzátor

- Nicolet IS10, USA
- Rozsah měření od 400 do 4000 cm^{-1}

XRD analyzátor

- PANalytical B.V., X'Pert PRO, Holandsko
- Goniometr theta-theta, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), detektor PIXcel

Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

- TESCAN, VEGA II LMU, USA
- s energo-disperzním rentgenem (EDS)

Termogravimetrická analýza (TGA)

- TA INSTRUMENTS Q500, USA
- lineární ohřev 10°C/min do 900°C, atmosféra N₂ (50ml/min)

XRF spektrometr

- ElvaX, Elvatech Ltd.; Ukrajina

Dále pak běžné vybavení analytické laboratoře: Analytické váhy, předvážky, míchadla, pipety, dávkovače, kádinky, atd.

7 POUŽITÉ METODY

7.1 Příprava zásobního roztoku hydroxidu draselného

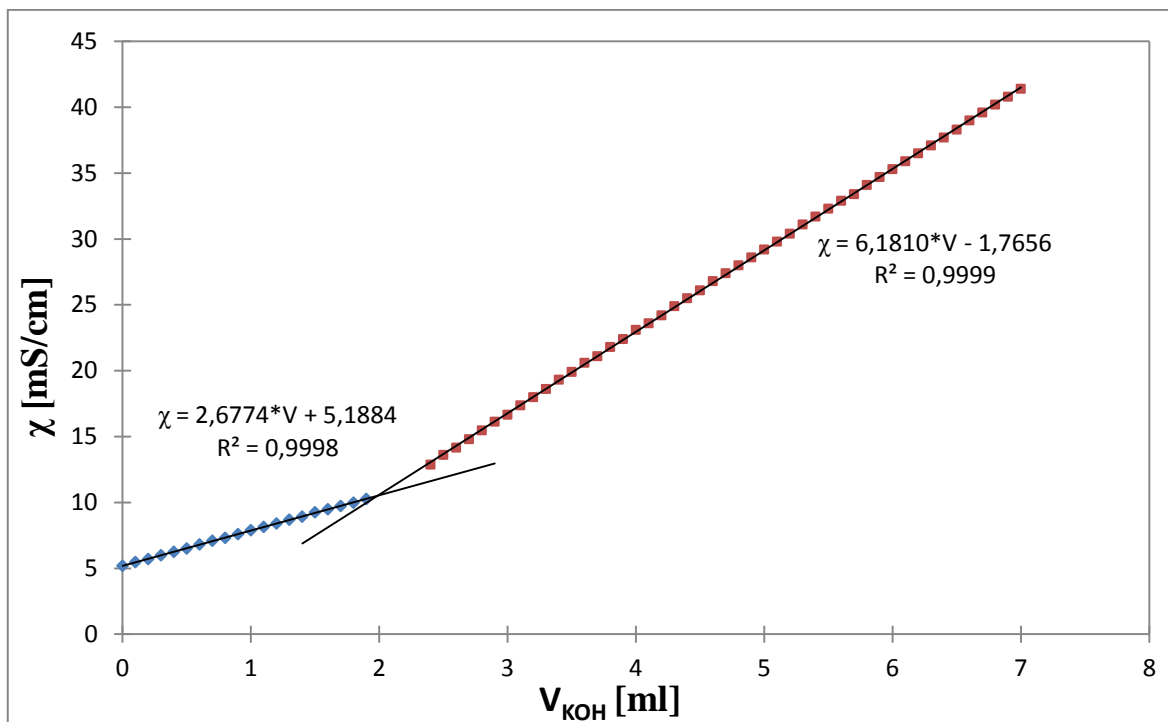
Před vlastním měřením rychlosti gelovatění sledovaného systému byl připraven hydroxid draselný o dostatečně vysoké koncentraci. Tento hydroxid draselný je během měření používán jako základní složka sledovaného systému. Zde byl připravován asi 7M roztok hydroxidu draselného a to rozpuštěním 196 g hydroxidu draselného v 500ml převařené destilované vody. Tento roztok byl připravován během stanovení vícekrát, ale vždy v objemu 500 ml a to z důvodu jeho dlouhodobé nestálosti.

Před vlastní měření pak byla stanovována přesná koncentrace takto připraveného hydroxidu draselného. Toto stanovení přesné koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného bylo provedeno konduktometrickou titrací. Jako standard při titraci byl použit hydrogenftalát draselný, jehož navážka 2,45 g ($\pm 0,001$ g) byla rozpuštěna pro stanovení ve 200ml destilované vody a bylo titrováno připraveným hydroxidem draselným.

Konduktometrická titrace je metoda založená na konduktometrii tedy na měření vodivosti roztoku. Během této titrace dochází ke změně vodivosti v závislosti na objemu přidávaného titračního činidla. Výsledkem titrace je křivka skládající se většinou ze dvou větví, které se protínají v bodě ekvivalence. [31]

Skutečná koncentrace připraveného zásobního roztoku hydroxidu draselného byla počítána z titrační křivky tak, že byly vyneseny do grafu naměřené hodnoty vodivosti měřeného roztoku χ (osa y) v závislosti na objemu přidávaného zásobního roztoku hydroxidu draselného V (osa x). Získaná křivka měla dvě větve, kdy u každé větve byla zobrazena křivka a rovnice lineární regrese. Z těchto rovnic poté byl matematicky vypočten průnik těchto dvou větví, který udává hodnotu objemu hydroxidu draselného spotřebovaného v bodě ekvivalence.

Příklad jedné z titračních křivek vidíme na **Obr. 3**. Dále je pak uvedena ukázka řešení výpočtu spotřeby zásobního roztoku hydroxidu draselného v bodě ekvivalence řešením soustavy rovnic o dvou neznámých a rovnice /12/ pak udává vzorec pro výpočet skutečné koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného.



Obr. 3 Příklad konduktometrické titrační křivky pro stanovení přesné koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného

Příklad výpočtu skutečné koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného pomocí titrační křivky **Obr. 3**:

Rovnice první větve titrační křivky: $\chi = 2,6774 \cdot V + 5,1884$

Rovnice druhé větve titrační křivky: $\chi = 6,1810 \cdot V - 1,7656$

$$0 = -3,5171 \cdot V + 7,0275$$

$$V_{ek} = 1,9981 \text{ ml}$$

Takto vypočtený objem V_{ek} odpovídá objemu zásobního roztoku hydroxidu draselného spotřebovaného v bodě ekvivalence.

Výpočet koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného je poté dán rovnicí /12/:

$$C_{KOH} = \frac{m_{st}}{V_{ek} \cdot M_{st}} \quad /12/$$

Kde: C_{KOH} - je přesná koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného [mol/l]

m_{st} - navážka standardu hydrogenftalátu draselného [g]

V_{ek} - objem zásobního roztoku hydroxidu draselného spotřebovaného v bodě ekvivalence [l]

M_{st} - molární hmotnost standardu hydrogenftalátu draselného [g/mol]

7.2 Měření rychlosti gelovatění

Vzhledem k tomu, že přechod sol-gel reakčního systému je náhlý a velmi dobře pozorovatelný pouhým okem, je toto měření prováděno vizuálním pozorováním tohoto přechodu. Při pozorování je používána skleněná tyčinka k nanášení reagujícího roztoku na stěny kádinky, ve které je systém nepřetržitě míchán a pozoruje se první zřetelný vznik zrn gelu. [8] Obdobně to bylo prováděno v předchozích pracích Filáka [7] a Melara [8].

Vlastní měření bylo prováděno smícháním dvou roztoků vytemperovaných na stejnou požadovanou teplotu. Do dvou kádinek o objemu 100 ml bylo odměřeno 25 ml 1M roztoku hydroxidu draselného, připraveného smícháním asi 7M roztoku hydroxidu draselného, který byl připraven v kapitole 7.1, s příslušným množstvím destilované vody. Výpočet potřebného množství roztoku přibližně 7M hydroxidu draselného pro přípravu 25 ml 1M roztoku hydroxidu draselného pro přípravu gelu je dán rovnicí /13/. Množství dávkované vody potom odpovídá hodnotě $25 - V_{ZR}$.

$$V_{ZR} = \frac{V_{PR} \cdot c_{PR}}{c_{ZR}} \quad /13/$$

Kde: V_{ZR} – je objem zásobního roztoku asi 7M hydroxidu draselného [ml]

V_{PR} – požadovaný objem pracovního roztoku hydroxidu draselného (25ml) [ml]

c_{PR} – koncentrace pracovního roztoku hydroxidu draselného pro přípravu gelu (1 mol.l^{-1}) [mol.l^{-1}]

c_{ZR} – skutečná koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného stanovená konduktometrickou titrací viz kapitola 7.1 [mol.l^{-1}]

Dále byly do kádinek obsahujících 1M roztok hydroxidu draselného přidávány další reaktanty. Do první kádinky byl dále navážen 1 g ($\pm 0,0005$ g) síranu draselno-hlinitého dodekahydrát. Do roztoku 1M hydroxidu draselného v druhé kádince byl přidán 1ml draselného vodního skla a dále zde byly rozpuštěny sledované draselné soli (KCl, KI, KBr,

KNO_2 , KNO_3 , KH_2PO_4) v množství uvedeném dále v kapitole **7.2.1** a **7.2.2** **Tab. 1** Vypočtené navážky sledovaných kontaminantů pro přípravu gelů **Tab. 1-Tab. 4**. Dávkované množství síranu draselno-hlinitého a draselného vodního skla bylo voleno tak, aby odpovídalo poměru Si/Al 2:1. Tento poměr byl v pracích [7,8] ověřen jako nejvhodnější.

Roztoky v obou kádinkách byly po rozpuštění reaktantů temperovány na požadovanou teplotu po dobu 15 minut. Poté byl roztok obsahující draselné vodní sklo a sledovaný kontaminant vlit do roztoku s obsahem síranu draselno-hlinitého, čímž bylo započato měření času a pomocí výše zmiňované skleněné tyčinky a postupného nanášení reagujícího roztoku na stěny kádinky byl sledován vznik gelu. Při prvních známkách vzniku gelu bylo měření času zastaveno a hodnota byla zapsána.

7.2.1 Měření rychlosti gelovatění v závislosti na množství přidaného kontaminantu při konstantní teplotě

Roztoky pro sledování rychlosti gelovatění systému za konstantní teploty byly připraveny výše popsaným způsobem viz kapitola **7.2**. Teplota roztoků použitých při vlastním měření pro všechny sledované soli byla 30 °C.

Jako prvotní sledovaná kontaminující sůl byl použit chlorid draselný, jehož první navážka byla 1 g a dále se navážka navyšovala o 1 g do doby, kdy se ještě zcela rozpouštěl v připraveném roztoku 1M hydroxidu draselného s obsahem draselného vodního skla. Navážky ostatních solí se pak volily tak, aby látkové množství soli odpovídalo látkovému množství použitého KCl (**Tab. 1**, **Tab. 2**).

Navážky solí KBr, KI a KNO_2 z **Tab. 1**, byly počítány pomocí, v této tabulce uvedených, hodnot látkového množství KCl viz rovnice /14/:

$$m_s = M_s \cdot n_{\text{KCl}} \quad /14/$$

Kde: m_s – požadovaná teoretická hmotnost sledované soli [g]

M_s – molární hmotnost sledované soli [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

n_{KCl} – požadované látkové množství přidávané soli odpovídající látkovému množství chloridu draselného [mol]

Tab. 1 Vypočtené navážky sledovaných kontaminantů pro přípravu gelů

m_1 [g]	n_1 [mol]	m_2 [g]	m_3 [g]	m_4 [g]
1	0,01341	1,5963	2,2268	1,1416
2	0,02683	3,1925	4,4534	2,2831
3	0,04024	4,7888	6,6801	3,4247
4	0,05366	6,3851	8,9069	4,5662
5	0,06707	7,9813	11,1335	5,7077
6	0,08048	9,5775	13,3602	6,8493
7	0,09390	11,1737	15,5868	7,9908
8	0,10731	12,7700	17,8136	9,1324

Kde: m_1 – navážka KCl [g]

n_1 – látkové množství použitého KCl [mol]

m_2 – předpokládaná navážka použitého KBr [g]

m_3 – předpokládaná navážka KI [g]

m_4 – předpokládaná navážka použitého KNO_2 [g]

Vzhledem k odlišným výsledkům měření doby gelovatění při přidavku dusičnanu draselného byly v tomto případě použity i navážky odpovídající nižšímu látkovému množství viz **Tab. 2**. Navážky odpovídající 0,01341 – 0,09390 mol dusičnanu draselného byly počítány obdobně jako v předchozím případě pomocí výše uvedené rovnice /14/.

Tab. 2 Vypočtené navážky dusičnanu draselného

m_5 [g]	n_2 [mol]
0,1000	0,00099
0,2500	0,00247
0,500	0,00495
0,7500	0,00742
1,0000	0,00989
1,3562	0,01341
2,7122	0,02683
4,0684	0,04024
5,4245	0,05366
6,7806	0,06707
8,1367	0,08048
9,4928	0,09390

Kde: m_5 - je teoretická navážka přidávaného KNO_3 [g]

n_2 - je látkové množství přidávaného KNO_3 odpovídající látkovému množství použitého KCl [mol]

Navážka odpovídající nejvyššímu látkovému množství KCl (0,10731 mol), použitá u ostatních solí, se v případě dusičnanu draselného nerozpouštěla, a proto není v **Tab. 2** uvedena. Nižší použité navážky dusičnanu draselného byly voleny náhodně.

Jako poslední sledovaná draselná kontaminující sůl, pro sledování ovlivnění doby gelovatění, byl použit dihydrogenfosforečnan draselný. Zde byla použita pouze navážka 1,8257 g KH_2PO_4 odpovídající látkovému množství 0,01341 mol. Vyšší navážky nebylo možné rozpustit, vzhledem ke kyselému charakteru této soli, docházelo ke gelovatění již v prvotním roztoku 1M hydroxidu draselného a vodního skla. Tento vznik gelu byl dán snížením pH roztoku v závislosti na kyselém charakteru dihydrogenfosforečnanu draselného, čímž došlo k vysrážení kyseliny křemičité z přítomného draselného vodního skla.

Navazování kontaminantů bylo prováděno na analytických vahách s přesností $\pm 0,0005$ g navažovaného vzorku.

Výsledky měření pak byly zpracovávány formou grafů závislosti doby, za kterou došlo ke zgelovatění systému τ_{gel} na koncentraci dávkovaného kontaminantu c_{kont} . viz kapitola **8.1.1**.

7.2.2 Měření závislosti doby gelovatění na teplotě při konstantním množství kontaminantu

V dalším kroku bylo sledováno ovlivnění doby gelovatění hlinito-křemičitanového systému přidávkem kontaminující soli v závislosti na různých teplotách v rozsahu od 20 °C do 50 °C. Navyšování teploty bylo prováděno po 5 °C. Vlastní roztoky byly připravovány opět postupem popsáním výše v kapitole **7.2**.

Navážky jednotlivých použitých kontaminantů jsou uvedeny v **Tab. 3**. Měření nebylo prováděno pro dihydrogenfosforečnan draselný, a to opět z důvodu tvorby gelu již před smícháním reakčních roztoků.

Tab. 3 Navážky použitých draselných solí pro sledování vlivu na dobu gelovatění za různých teplot

Typ soli	m_s [g]	n_s [mol]
KCl	5,0000	0,06707
KI	11,1339	0,06707
KBr	8,0000	0,06723
KNO ₂	5,7078	0,06707
KNO ₃	6,7806	0,06707

Kde: m_s – je předpokládaná navážka přidávané soli [g]

n_s – látkové množství sledovaných solí

Navazování draselných solí bylo prováděno na analytických vahách s přesností $\pm 0,0005$ g.

Výsledky pak byly zpracovávány formou grafů závislosti doby zgelovatění na reakční době a to tak, že byl vynesena logaritmus doby zgelovatění $\ln \tau_{\text{gel}}$ v závislosti na tisíci násobku převrácené hodnoty absolutní teploty $1000/T$, viz kapitola **8.1.2**. Použití této závislosti vyplývá z Arrheniovy rovnice, jak je ukázáno v již zmíněných pracích Filáka [7] a Melara [8].

7.3 Příprava vzorků gelů pro další analýzu

Pro podrobnější analýzu vznikajících gelů s přídavkem kontaminujících solí bylo nutno vytvořit větší množství těchto gelů s přídavkem jednotlivých solí. Jednotlivé gely byly připravovány tak aby jejich finálním množstvím bylo 500 ml, tedy 10 krát více než bylo použito pro sledování rychlosti gelovatění předchozích hlinito-křemičitanových systémů.

Gely byly připravovány ve dvou kádinkách o objemu 1 litr za stálého míchání, při laboratorní teplotě. Do každé kádinky bylo dávkováno 250 ml 1M hydroxidu draselného připraveného opět ze zásobního roztoku asi 7M roztoku hydroxidu draselného připraveného dle kapitoly **7.1**. Výpočet množství asi 7M hydroxidu draselného pro přípravu 250 ml 1M roztoku hydroxidu draselného byl proveden dle rovnice /14/ kapitola **7.2**. Do jedné

kádinky byl dále přidán síran draselno-hlinitý dodekahydrát o hmotnosti 10 g. Dále bylo do druhé kádinky, ke 250ml 1M roztoku hydroxidu draselného, nepipetováno 10 ml draselného vodního skla a byla přidána odpovídající navážka sledovaného kontaminantu. Navážky kontaminantů byly počítány tak, aby jejich množství odpovídalo nejvyššímu množství soli použitému při sledování závislosti doby gelovatění na různých teplotách a byly pouze vynásobeny deseti. Použité navážky jsou uvedeny v **Tab. 4**.

Tab. 4 Navážky draselných solí pro přípravu gelů v objemu 500 ml

Typ soli	KCl	KBr	KI	KNO ₂	KNO ₃	KH ₂ PO ₄
m _s [g]	80,05	111,74	155,86	79,88	67,81	18,26

Kde: m_s je navážka použité draselné soli pro přípravu 500 ml gelu [g]

Takto vytvořené gely byly následně vysušeny a poté několikrát promyty destilovanou vodou a následně odstředěny pomocí centrifugy do neutrální odezvy pH supernatantu. Poté byly vzorky gelů znovu sušeny a následně drceny v třecí misce a připraveny pro další analýzu.

Část vzorků byla použita pro XRD analýzu, kterou bylo sledováno, zda došlo k vytvoření krystalických fází ve struktuře výsledného produktu. Dále byly připraveny tablety pro FTIR analýzu. Tyto tablety byly připravovány rozetřením 1,5 mg (\pm 0,1 mg) vzorku se 150 mg (\pm 0,2mg) KBr pro IR analýzu. Prášková směs byla vložena do formy a při tlaku 50 kN po dobu 3 minuty byly lisovány tablety.

Některé vzorky pak byly použity pro SEM-EDS analýzu a pro TGA analýzu.

7.4 Příprava pevných geopolymérů s kontaminujícími anionty

Při sledování vlivu vybraných kontaminantů na výsledný pevný geopolymér byly použity stejné kontaminanty, jako při pozorování doby gelovatění. Jednalo se tedy o kontaminanty KCl, KBr, KI, KNO₂, KNO₃, KH₂PO₄ a navíc byl použit K₂SO₄. Množství kontaminantů použitých pro sledování bylo vždy počítáno a navažováno tak, aby látkové množství odpovídalo 0,2685 mol.

Pevné vzorky, tedy pevné geopolymery, byly vytvořeny použitím 76 g ($\pm 0,5$ g) metakaolinu, připraveného z jemně mletého kaolinu kalcinovaného při teplotě 750°C po dobu 6 hodin, 81,32 g ($\pm 0,02$ g) roztoku draselného vodního skla, 18,68 g ($\pm 0,05$ g) hydroxidu draselného a navázkou sledovaného kontaminantu odpovídající látkovému množství 0,2685 mol. Nejprve bylo naváženo potřebné množství draselného vodního skla, poté v něm byla rozpuštěna požadovaná navážka hydroxidu draselného a také sledovaný kontaminant. Takto připravený roztok byl smíchán s navázkou metakaolinu. Navážky použitých solí jsou uvedeny v **Tab. 5**. Směs byla míchána po dobu 10 minut a následně byla rozdělena do plastových forem a ponechána tvrdnutí za laboratorních podmínek po dobu 60 dnů. Formy byly během celého tvrdnutí otevřené.

Tab. 5 Navážky draselných solí použité pro přípravu pevných geopolimerů

Kontaminant	KCl	KI	KBr	KNO ₃	KNO ₂	KH ₂ PO ₄	K ₂ SO ₄
m_s [g]	20,02	44,49	31,97	27,18	23,00	36,52	46,78

Kde: m_s – je navážka draselné soli [g]

V případě použití KH₂PO₄ vznikal problém související opět s kyselým charakterem této soli. Vlivem rozpuštění této soli v draselném vodním skle došlo ke snížení hodnoty pH a během reakce nedocházelo ke vzniku požadovaného produktu. Při tomto postupu nebyl pozorován vznik vody, jež je běžně vedlejším produktem geopolymizační reakce. Nedostatek vody neumožnil míchání směsi a ta se během několika minut začala rozpadat. Nebylo tedy možné připravit dále použitelnou směs, a z toho důvodu byly vytvořeny další dvě směsi s obsahem KH₂PO₄, ke kterým bylo přidáno předem odměřené množství destilované vody. Pro přípravu takovýchto směsí bylo použito 20 a 45 ml destilované vody.

Vedle vzorků s obsahem kontaminujících aniontů byl také připraven vzorek bez přídavku kontaminantů, čili čistý geopolymer. Tento geopolymer byl připravován jako srovnávací a pro jeho výrobu bylo použito poloviční množství jednotlivých reaktantů. Bylo tedy použito 38 g metakaolinu, 40,66 g vodního skla ve kterém bylo rozpuštěno 9,34 g hydroxidu draselného. Směs byla opět míchána po dobu 10 minut a poté byla přelita do forem a ponechána tvrdnutí, v otevřené formě, za laboratorních podmínek po dobu 60 dní.

7.5 Stanovení pevnosti v tlaku vytvořených geopolimerů

Měření pevnosti v tlaku bylo prováděno u každého vzorku pro tři tělesa, která samovolně tvrdla v otevřené plastové vzorkovnici za laboratorních podmínek po dobu 60 dnů. Tělesa byla před vlastní destruktivní zkouškou změřena a zvážena. Výsledná tělesa byla válcového tvaru o průměrné velikosti $2,7 (\pm 0,1) \times 5,6 (\pm 0,2)$ cm.

Měření bylo prováděno na hydraulickém lisu. Pro přesné určení síly potřebné pro destrukci tělesa bylo při měření využito kamery. Vzorky pak byly rozemlety v oscilačním mlýnu a použity dále pro vodný výluh.

7.6 Příprava vodných výluhů geopolimerů

Část vzorků po tlakové zkoušce byla rozemleta, v oscilačním mlýnu po dobu 5 minut při frekvenci 15 s^{-1} , a vyluhována v destilované vodě v poměru 1:10 po dobu 24 hodin na rotační třepačce za konstantní rychlosti 7 ot/min. Navážky jednotlivých geopolimerů pro výluh jsou uvedeny v **Tab. 6**.

Následně byl výluh zfiltrován, přes filtrační papír se skleněnými vlákny typ Z7, a byla stanovena jeho vodivost. A poté bylo provedeno analytické stanovení jednotlivých předpokládaných aniontů. Vyluhovací test byl prováděn dvakrát nejprve po 60 dnech tvrdnutí geopolimerů a následně pak po 120 dnech. Výluh po 120 dnech byl prováděn s drtí vzorků, které byly ponechány, po zkoušce pevnosti v tlaku po 60 dnech, v uzavíratelných PE-sáčcích.

U jednotlivých připravených výluhů byla stanovována přítomnost aniontů, v závislosti na typu kontaminantu použitého při výrobě geopolimeru z něhož byl výluh připraven. Test vyluhovatelnosti slouží k ověření schopnosti geopolimeru imobilizovat sledovaný kontaminant. A tím odhaluje možnost či nemožnost využití geopolimerů, pro zneškodnění odpadů s obsahem těchto sledovaných kontaminantů.

Tab. 6 Navážky geopolymérů pro test vyluhovatelnosti po 60 nebo 120 dnech a na nich závislé objemy vody použité pro tyto výluhy

Kontaminant	m_{60} [g]	V_{60} [ml]	m_{120} [g]	V_{120} [ml]
-	16,84	168	-	-
KCl	22,06	221	19,27	193
KI	29,02	290	23,81	238
KBr	28,09	281	12,84	128
KNO ₃	28,48	285	18,75	188
KNO ₂	25,6	256	15,63	156
K ₂ SO ₄	18,77	188	-	-

Kde: m_{60} – hmotnost pomletého kontaminovaného geopolyméru po 60 dnech [g]

V_{60} – objem vody použitý pro výluh daného geopolyméru po 60 dnech [ml]

m_{120} – hmotnost pomletého kontaminovaného geopolyméru po 120 dnech [g]

V_{120} – objem vody použitý pro výluh daného geopolyméru po 120 dnech [ml]

7.7 Stanovení halogenidů ve vodných výluzích

Halogenidy byly stanovovány u výluhů, kde byla předpokládána jejich přítomnost, tedy u výluhů GP vytvořených s přidavkem KI, KCl a KBr, a také pro výluh geopolyméru bez kontaminantu jako slepého vzorku.

Stanovení bylo prováděno titrací asi 0,05M dusičnanem stříbrným. Nejprve byla provedena standardizace dusičnanu stříbrného. To bylo provedeno pomocí roztoku standardu chloridu sodného o koncentraci 0,05 mol.l⁻¹. Tento roztok byl připraven rozpuštěním 0,2922 g chloridu sodného ve 100ml destilované vody. Pro vlastní standardizace pak bylo odměřeno 10 ml roztoku standardu NaCl do titrační baňky. Tento roztok byl zředěn na objem asi 25 ml a byly k němu přidány 3-4 kapky 5% vodného roztoku K₂CrO₄. Takto připravený roztok byl třikrát vedle sebe titrován asi 0,05M AgNO₃ do trvale červenohnědého zbarvení. Z výsledků poté byla stanovena přesná koncentrace dusičnanu stříbrného, která byla počítána pomocí rovnice /15/.

$$c_{AgNO_3} = \frac{V_{NaCl} \cdot c_{NaCl}}{V_{AgNO_3}} \quad /15/$$

Kde: c_{AgNO_3} – koncentrace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného [mol.l⁻¹]

V_{NaCl} – objem roztoku chloridu sodného pro stanovení (10 ml) [ml]

c_{NaCl} – skutečná koncentrace odměrného roztoku NaCl [mol.l⁻¹]

V_{AgNO_3} – průměrná spotřeba roztoku dusičnanu stříbrného při titraci [ml]

Pro vlastní stanovení vzorků bylo použito 5 ml výluhu geopolymerů s obsahem kontaminantů a 10 ml výluhu geopolymeru bez kontaminantu. Tyto objemy byly pipetovány do titračních baněk, pro každý výluh geopolymeru třikrát vedle sebe, a byly doplněny na celkový objem přibližně 25 ml. Poté bylo nutné takto připravené vzorky neutralizovat. Pro neutralizaci byly k výluhům přidány 2-3 kapky fenolftaleinu a následně několik kapek 1M kyseliny dusičné do odbarvení roztoku. Po neutralizaci roztoku byly přidány 3-4 kapky 5% vodného roztoku chromanu draselného a vzorky byly titrovány 0,05M dusičnanem stříbrným do trvale hnědočerveného zbarvení. Hmotnost sledovaného halogenidu přítomného ve výluhu byla poté počítána dle rovnice /16/ a následně pak pomocí rovnice /17/ byla spočítána koncentrace soli na 1 litr výluhu.

$$m_{hal.} = M_{hal.} \cdot V_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3} \cdot V_v / V_{st} \quad /16/$$

Kde: $m_{hal.}$ – hmotnost sledovaného halogenidu [mg]

$M_{hal.}$ – molární hmotnost sledovaného halogenidu [g.mol⁻¹]

V_{AgNO_3} – průměrná spotřeba dusičnanu stříbrného při titraci vzorku [ml]

c_{AgNO_3} – koncentrace odměrného roztoku AgNO₃ vypočtená rovnicí /9/ [mol.l⁻¹]

V_v – celkový objem připraveného výluhu [ml]

V_{st} – objem výluhu použitý pro stanovení [ml]

$$c_{kont.} = m_{hal.} \cdot 1000 / V_v \cdot M_{kont.} / M_{hal.} \quad /17/$$

Kde: $c_{kont.}$ – koncentrace sledovaného kontaminantu, která byla vyluhována [g.l⁻¹]

$M_{hal.}$ – molární hmotnost sledovaného kontaminantu [g.mol⁻¹]

7.8 Spektrofotometrické stanovení dusitanů ve vodných výluhách

Pro stanovení byly použity výluhy geopolymerů s předpokládaným obsahem dusitanů, ale i dusičnanů a výluh geopolymeru připraveného bez kontaminantu.

Nejprve byl připraven zásobní roztok dusitanu sodného o koncentraci cca $100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_2^-$ rozpuštěním navážky 0,14996 g dusitanu sodného ve 1000ml destilované vody. Protože byl roztok používán pro stanovení výluhů po 60 i po 120 dnech bylo nutné zásobní roztok dusitanu sodného konzervovat 1 ml chloroformu na 1000 ml roztoku. Z takto připraveného zásobního roztoku byl připraven pracovní roztok o koncentraci cca $1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_2^-$, který byl použit k přípravě kalibračních roztoků, viz **Tab. 7**.

Tab. 7 Objemy pracovního roztoku pro přípravu kalibračních roztoků

V_{PR} [ml]	20	15	10	5	3	2	1	0
$c_{\text{NO}_2^-}$ [mg.l^{-1}]	0,8	0,6	0,4	0,2	0,12	0,08	0,04	0,00

Kde: V_{PR} – je objem pracovního roztoku dusitanu o koncentraci 1 mg.l^{-1} [ml]

$c_{\text{NO}_2^-}$ - koncentrace dusitanů v kalibračním roztoku [mg.l^{-1}]

Dále byl před stanovením připraven diazotační a kopulační roztok, sloužící k vybarvení měřených vzorků i kalibračních roztoků. Diazotační roztok byl připraven rozpuštěním 0,865 g kyseliny sulfanilové a 6,8 g hydrogensíranu draselného ve 250ml destilované vody. K přípravě kopulačního roztoku bylo naváženo 0,040 g dihydrochloridu N-(1-naftyl)-ethylendiaminu a rozpuštěno ve 100ml destilované vody. Oba roztoky, diazotační i kopulační, byly uchovávány v tmavých lahvích, kde jsou stále asi 1 měsíc.

Před vlastním stanovením bylo nutné výluh vzorku geopolymeru s přidavkem dusitanu, vzhledem k předpokládanému vysokému obsahu dusitanů, vhodně naředit. Výsledné ředění bylo 29 090 krát.

Stanovení bylo prováděno tak, že k 15 ml výluhu nebo kalibračního roztoku bylo přidáno 1,5 ml diazotačního roztoku, roztok se po promíchání nechal stát po dobu 10 minut. Následně bylo přidáno 1,5 ml kopulačního roztoku a vzorek se nechal vybarvovat po

dobu 20 minut. Poté byly vzorky doplněny na 25 ml a následně byla měřena absorbance na VIS spektrofotometru při 550 nm.

Výsledná koncentrace sledovaného kontaminantu byla počítána pomocí rovnice příslušné kalibrační křivky, tedy křivky při měření výluhů po 60 nebo 120 dnech. V případě výluhů geopolymeru s obsahem KNO_2 byly získané hodnoty násobené hodnotou ředění.

7.9 Stanovení dusičnanů ve vodných výluzech

Stanovení dusičnanů bylo prováděno pomocí iontově selektivní elektrody (ISE). Tímto způsobem byly měřeny výluhy geopolymerů s předpokládaným obsahem dusičnanů, ale i výluh geopolymeru kontaminovaného dusitany a výluh geopolymeru bez kontaminující látky.

Nejprve byl připraven zásobní roztok dusičnanu o koncentraci $1000 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$, a to rozpuštěním 1,63057 g dusičnanu draselného ve 1000ml destilované vody. Použitý dusičnan draselný byl předem vysušen při $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní teploty. K zásobnímu roztoku byl přidán 1 ml chloroformu na 1000 ml zásobního roztoku pro jeho stabilizaci. Z takto připraveného roztoku byl poté připraven pracovní roztok o koncentraci dusičnanů 200 mg.l^{-1} , a to tak, že bylo odpipetováno 20 ml roztoku o koncentraci $1000 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ a v odměrné baňce doplněno na objem 100 ml. Pracovní roztok sloužil k přípravě kalibračních roztoků o celkovém objemu 100 ml připravovaných dle **Tab. 8**.

Tab. 8 Objem pracovního roztoku dusičnanu pro přípravu kalibračních roztoků

$c_{\text{NO}_3^-} [\text{mg.l}^{-1}]$	1	2	5	10	20	50	100
$V_{\text{PR}} [\text{ml}]$	0,5	1	2,5	5	10	25	50

Kde: V_{PR} – je objem pracovního roztoku dusičnanů o koncentraci 200 mg.l^{-1} [ml]

$c_{\text{NO}_3^-}$ - koncentrace dusičnanů v kalibračním roztoku [mg.l^{-1}]

Výluhy geopolymerů s obsahem dusičnanů, bylo třeba pro vlastní měření, vzhledem k předpokládané vysoké koncentraci, vhodně naředit. V případě výluhů geopolymerů

s přidavkem dusičnanu bylo provedeno ředění 800krát. Dle výsledků měření pak bylo zjištěno, že je nutné naředit i ostatní vzorky, výluh geopolymery s obsahem dusitanů byl naředěn 50krát a výluh geopolymery bez kontaminantů byl ředěn 5krát. Ředění výluhů a kalibračních roztoků byly prováděno do objemu 100 ml.

Před doplněním kalibračních roztoků i měřených vzorků na požadovaný objem 100 ml byl do roztoků přidán chlorid sodný pro úpravu iontové síly těchto roztoků. Množství přidaného chloridu sodného bylo 0,093397 g na 100 ml, toto množství bylo počítáno jako odpovídající deseti násobku koncentrace dusičnanů nejvíce koncentrovaného kalibračního roztoku.

Vlastní měření pak bylo prováděno ponořením ISE do trvale míchaného měřeného roztoku. Po ustálení měřené hodnoty byla tato zapsána a měřený roztok vyměněn. Vyhodnocení a určení koncentrace kontaminantu ve výluhu bylo prováděno pomocí rovnice příslušné kalibrační křivky. Kalibrace byla měřena společně s roztoky po 60 i po 120 dnech.

7.10 Stanovení síranů ve vodných výluzích

Stanovení bylo prováděno pomocí XRF spektrometru. Z časových důvod byl měřen výluh s předpokládaným obsahem síranů pouze po 60 dnech tvrdnutí geopolymery. Podmínky měření byly proud 16 mA, napětí 10 kV a doba akumulace spektra 100 s. Kalibrace byla provedena pomocí vodných roztoků síranu amonného s koncentracemi síranů 3 - 30 g.l⁻¹. Výsledek analýzy vzorku byl počítán na základě provedené kalibrace pomocí obslužného softwaru spektrometru.

7.11 Příprava vzorků pevných produktů pro další analýzy

Část pevných vzorků po stanovení mezi pevnosti v tlaku po 60 dnech byla jemně rozemleta a poté byly vzorky vyluhovány viz kapitola 7.6. Po výluhu byly vzorky několikrát promyty na filtru ze skleněných vláken typ Z7 a poté byly vzorky sušeny při laboratorní teplotě. Takto připravené vysušené a promyté vzorky byly dále použity pro další analýzu.

Analýzy použité v případě sledování vzniklých geopolymerních produktů byly obdobné, jako v případě sledování produktu gelů. Jednalo se o FTIR spektroskopii, XRD,

SEM-EDS a TGA analýzu. Těmito analytickými metodami byl sledován vliv použitých kontaminantů na výslednou strukturu geopolymery.

V případě FTIR analýzy bylo nutné připravit tablety vhodné pro měření. Tyto tablety byly připraveny navážením 150 mg ($\pm 0,1$ mg) KBr pro IR spektroskopii sloužící jako základ tablety. K tomuto bromidu bylo naváženo 1 mg ($\pm 0,1$ mg) promytého a vysušeného vzorku. Tyto dvě navážky byly smíchány a jemně rozetřeny v achátové třecí misce. Vlastní tablety poté byly připravovány v příslušné formě v tlakovém lisu při tlaku 50 kN po dobu 3 minuty.

VÝSLEDKY A DISKUZE

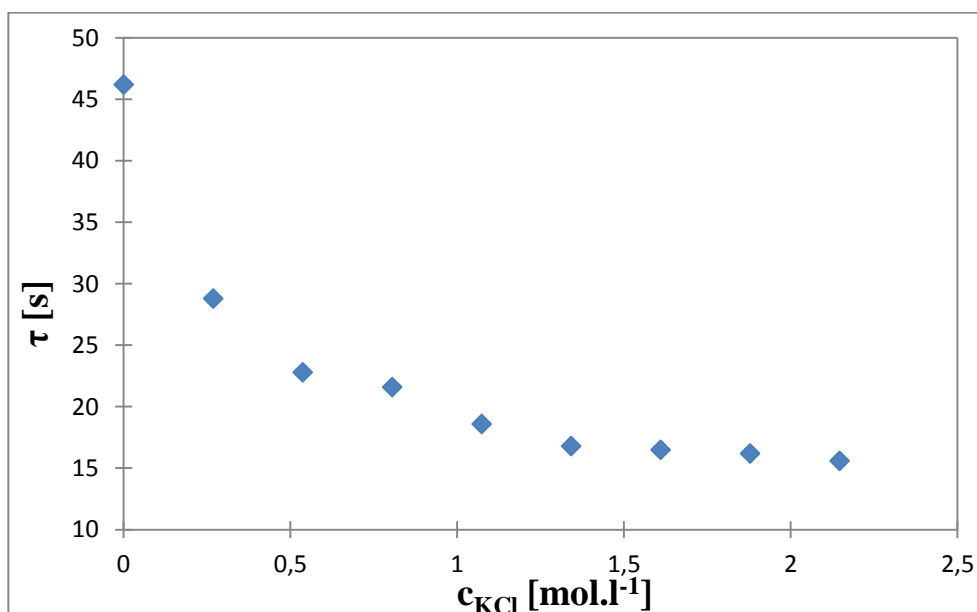
8 VÝSLEDKY SLEDOVÁNÍ POLYKONDENZACE V ROZTOKU

8.1 Měření rychlosti gelovatění

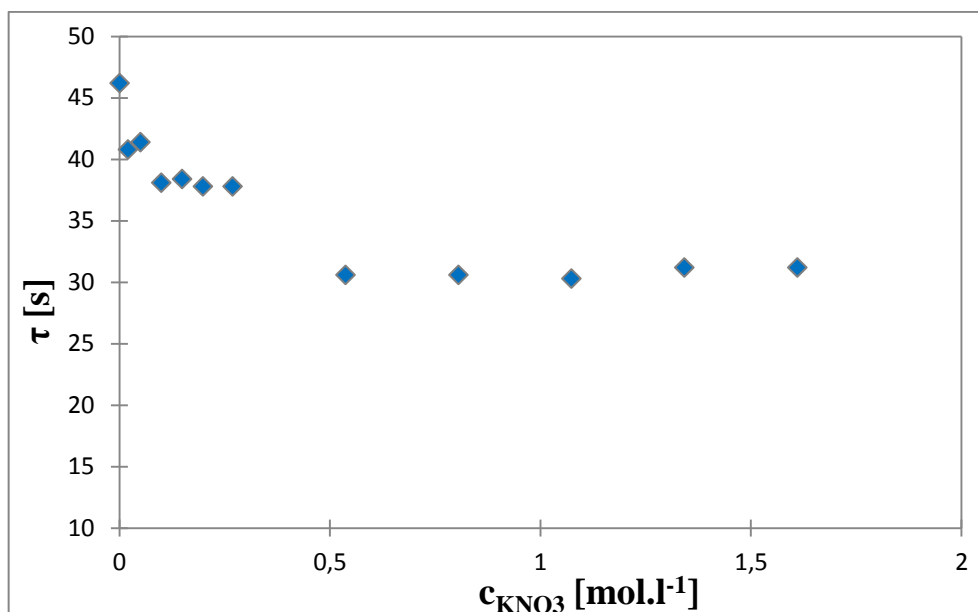
Měření rychlosti gelovatění hlinito-křemičitanového systému po přidání vybraného kontaminantu bylo prováděno za účelem zjištění, zda přidaný kontaminant nějakým způsobem ovlivňuje rychlost reakce mezi křemičitanem a hlinitanem. Úkolem bylo sledovat kontaminanty a jejich možný vliv na polykondenzační reakci křemičitanu s hlinitanem v závislosti na teplotě reakčního systému a také v závislosti na množství přidaného kontaminantu. Veškerá stanovení byla prováděna dle kapitoly 7.2.

8.1.1 Měření za konstantní teploty

Měření bylo prováděno za konstantní teploty 30 °C dle postupu blíže popsáném výše v kapitole 7.2, s navážkami kontaminantů uvedenými v kapitole 7.2.1. Na základě změřených dat byly vytvořeny grafy závislosti doby, během které došlo ke vzniku gelu τ_{gel} , na koncentraci použitého kontaminantu c_{kont} .



Obr. 4 Závislost doby vzniku gelu na koncentraci kontaminantu KCl



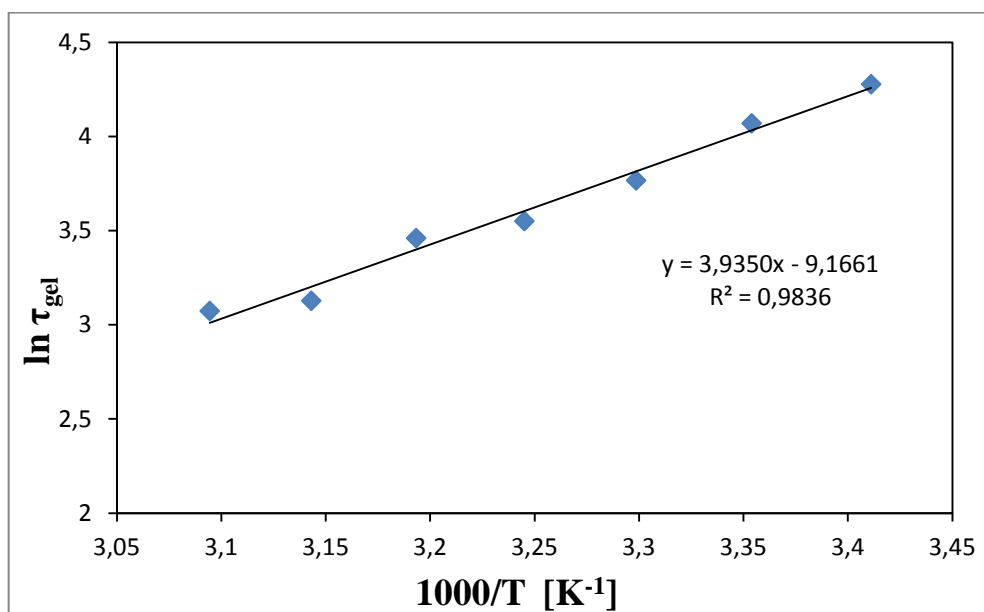
Obr. 5 Závislost doby gelovatění na koncentraci kontaminantu KNO_3

Z naměřených hodnot vyplývá, že se zvyšujícím se množstvím přidaného kontaminantu dochází ke zrychlování reakce. Na **Obr. 4** je uvedena závislost při přidavku KCl , přidavek KBr , KI a KNO_2 se projevil téměř totožnou závislostí, a proto je zde neuvádím. K nahlédnutí jsou tyto závislosti v příloze I a II. Rychlosti gelovatění systému byly u těchto čtyř kontaminantů naměřeny rámcově v oblasti 30 s při nejnižším látkovém množství a 10 s při nejvyšším látkovém množství.

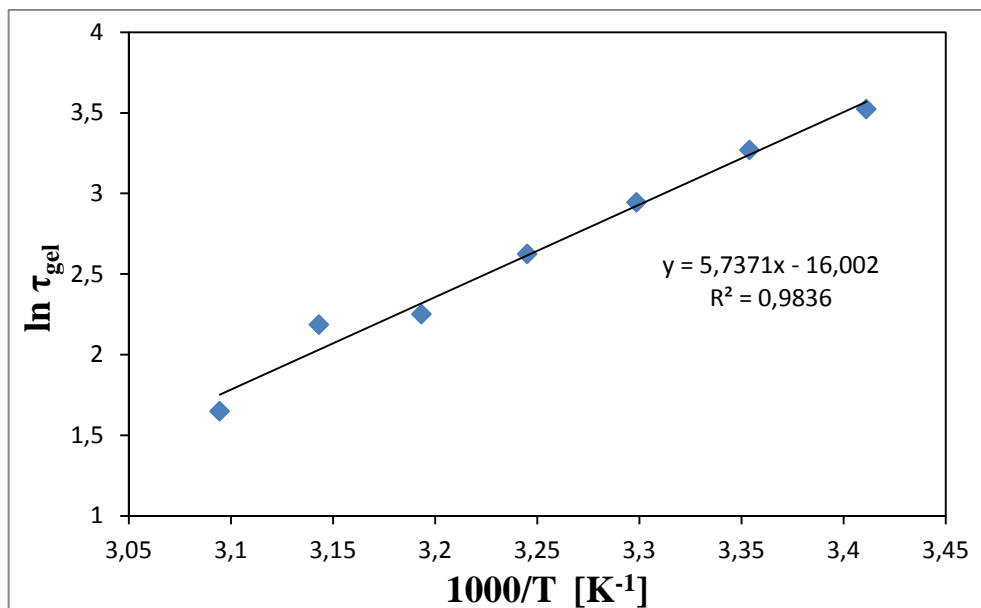
V případě přidavku KNO_3 byla nejprve měřena závislost v rozpětí látkového množství stejném, jako u ostatních kontaminantů viz **Tab. 2** Vypočtené navážky dusičnanu draselného **Tab. 2**, tedy přibližně v rozmezí 0,013 - 0,107 mol, což odpovídá koncentraci přibližně 0,268 – 2,146 mol.l⁻¹ viz **Obr. 5**. Zde byla pozorována skoková změna rychlosti a poté se vliv kontaminantu na rychlost reakce projevoval téměř konstantně **Obr. 5** a při nejvyšším sledovaném množství (cca 0,1 mol = koncentrace cca 2,1 mol.l⁻¹) kontaminantu nedošlo k jeho úplnému rozpuštění a tedy ani k měření. Následně byly měřeny i koncentrace KNO_3 nižší než koncentrace sledované u ostatních kontaminantů **Tab. 2**, i v tomto případě je na **Obr. 5** patrná skoková závislost. Při porovnání s ostatními závislostmi, pro gely s přidavkem KCl , KBr , KI a KNO_2 , je patrné, že došlo k prodloužení času reakce, protože jak je vidět na **Obr. 5** nejnižší naměřený čas v případě přidavku dusičnanu rámcově odpovídá nejvyššímu naměřenému času ostatních kontaminantů, tedy přibližně 30 s.

8.1.2 Měření s konstantním látkovým množstvím kontaminantu

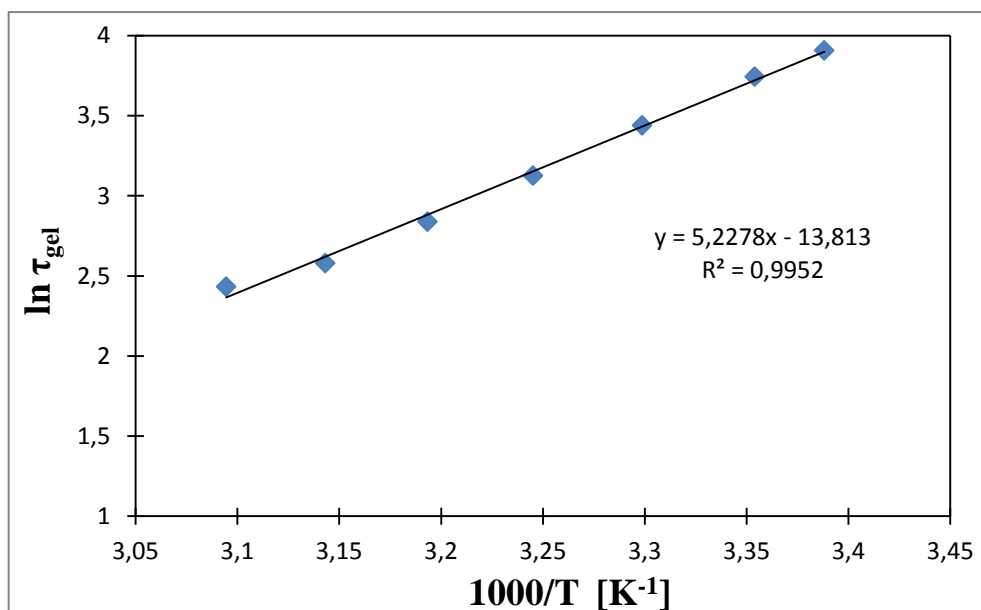
Měření bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 7.2, s navážkami a teplotním rozmezím 20 - 50 °C blíže uvedeným v kapitole 7.2.2. Z takto naměřených dat pak byly vyneseny závislosti (viz dále) logaritmu doby, během které došlo ke zgelovatění systému, $\ln \tau_{\text{gel}}$ na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty, při které bylo měřeno $1000/T$. Takto počítané hodnoty jsou odvozeny z Arrheniovy rovnice, aby byla potvrzena linearita naměřených dat.



Obr. 6 Závislost logaritmu doby gelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel bez přídavku kontaminantu



Obr. 7 Závislost přirozeného logaritmu doby zgelovatění na tisícinásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s přídavkem KCl



Obr. 8 Závislost přirozeného logaritmu doby zgelovatění na tisícinásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s přídavkem KNO₃

Závislosti doby gelovatění na teplotě, při které reakce probíhá, jsou ve všech případech lineární a je zde patrné zvyšování rychlosti reakce se zvyšující se teplotou **Obr. 6 – Obr. 8**. Pro srovnání slouží závislost naměřená pro systém bez přídavku kontaminantu **Obr. 6**. Odlišně se zde opět projevila přítomnost dusičnanu **Obr. 8**, u nichž je rychlost reakce vyšší než v ostatních případech. A přibližují se hodnotám, naměřeným pro systém bez přídavku kontaminantu. Závislost rychlosti reakce na teplotě při kontaminaci halogenidy, konkrétně chloridy, bromidy a jodidy, se navzájem velmi podobají, proto je zde na **Obr. 7** uvedena pouze závislost pro chlorid. Obdobně tomu pak je i v případě přídavku dusitanů. Tyto závislosti poukazují na zrychlení vlastní reakce ve srovnání s dusičnanem nebo s čistým systémem. Závislost pro přídavek KBr, KI a KNO_2 jsou uvedeny v příloze III a IV.

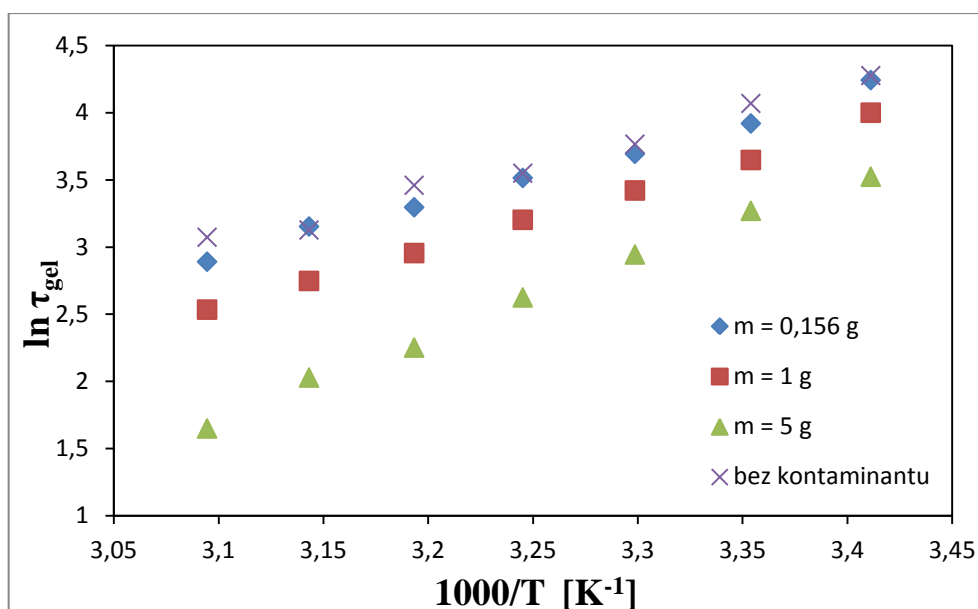
Všeobecně lze tedy z tohoto měření říci, že dochází ke zvyšování rychlosti reakce se zvyšující se teplotou reakčního prostředí. Měření opět nebylo možné provést s dihydrogenfosforečnanem, který vytvářel gel již po přídavku sledovaného látkového množství kontaminantu k roztoku 1M KOH a draselného vodního skla.

Srovnáme-li směrnice lineárních regresí pro jednotlivé gely s přídavkem kontaminantu s údaji pro gel bez přídavku kontaminantu, jsou zde patrné odlišnosti, viz **Tab. 9**. Směrnice těchto závislostí poukazují na velikost aktivační energie, a se zvyšující se hodnotou směrnice se zvyšuje i hodnota energie nutné pro vlastní reakci, což znamená, že dochází ke zpomalování reakce. Z měření však vyplývá, že s narůstající hodnotou směrnice docházelo naopak ke zrychlení reakce. Předpoklad souvislosti velikosti aktivační energie se směrnici je pak nejvíce sporný srovnáme-li hodnoty pro systém bez přídavku kontaminantu se systémem s přídavkem dusitanu. Zde je rozdíl směrnic nejnižší a ze změřených závislostí je patrné, že naopak rozdíl rychlostí reakcí je nejvyšší. Reakce za přítomnosti dusitanu probíhala až třikrát rychleji než reakce nekontaminovaného systému.

Vlastní rychlost reakce je tedy ovlivněna spíše typem a především množstvím kontaminantu. Což potvrzuje měření provedená pro tři různé navážky KCl měřené v rozmezí teplot 20-50°C. Závislosti logaritmu doby gelovatění na převrácené hodnotě absolutní teploty násobené tisícem pro tato měření jsou uvedena na **Obr. 9**, kde je patrné, že s rostoucím množstvím přidaného kontaminantu se snižuje reakční doba.

Tab. 9 Hodnoty směrnic lineárních regresí závislostí logaritmu doby gelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty

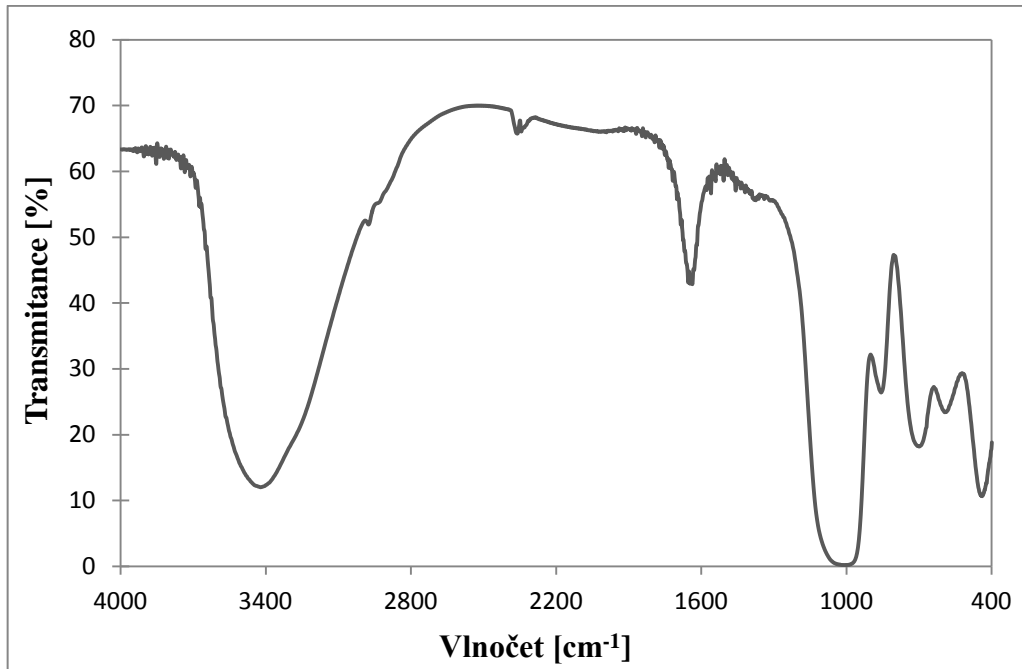
Kontaminant	Směrnice lineární regrese
bez kontaminantu	3,935
KCl	5,737
KBr	5,058
KI	5,825
KNO ₂	4,841
KNO ₃	5,227



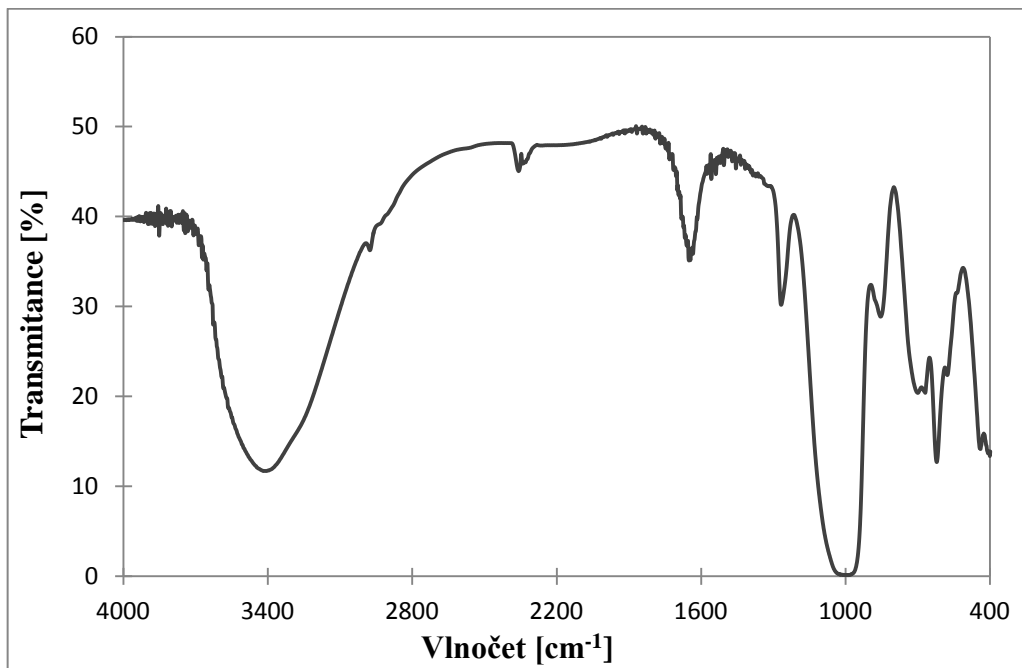
Obr. 9 Závislost logaritmu doby gelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro sledované systémy bez přidavku kontaminantu a s různým přidavkem KCl

8.2 FTIR spektroskopie

Pro FTIR analýzu byly použity promyté a vysušené gely s obsahem sledovaných kontaminantů získané postupem uvedeným v kapitole 7.3. Toto měření sloužilo ke zjištění, zda nedošlo ke změnám ve struktuře výsledného produktu.



Obr. 10 FTIR spektrum promytého gelu s obsahem KCl



Obr. 11 FTIR spektrum promytého gelu s obsahem KNO₂

Jednotlivá spektra pro gely s přidavkem kontaminantů se od sebe navzájem příliš nelišila. Charakteristické píky odpovídaly vždy stejným vlnočetům, pouze se zde projevovala různá intenzita vazeb. Tento fakt poukazoval na vznik stejného výsledného produktu, který

odpovídá geopolymerním hlinito-křemičitanovým materiálům. Obdobné charakteristiky byly získány i pro gel bez přídavku kontaminantu v práci A. Filáka [7].

Na **Obr. 10** je znázorněno spektrum promytého gelu s přídavkem KCl. Toto spektrum se shodovalo se spektry gelů s přídavkem KI, KBr i KH_2PO_4 . Z tohoto důvodu je zde uvedeno pouze spektrum pro gel s přídavkem KCl, ostatní FTIR spektra jsou uvedena v příloze V a VI. Odlišnosti ve srovnání s těmito spektry se projeví v případě gelů s přídavkem KNO_2 a KNO_3 . Zde je opět uvedeno pouze jedno z těchto FTIR spekter a to spektrum gelu s přídavkem KNO_2 , spektrum pro gel s přídavkem KNO_3 je uvedeno v příloze VI. Charakteristiky, jednotlivých naměřených vlnočtů, pro tyto měřené gely s přídavkem kontaminantů jsou uvedeny v **Tab. 10**.

Tab. 10 Vibrační pásy charakteristické pro sledované promyté gely s přídavkem kontaminantů

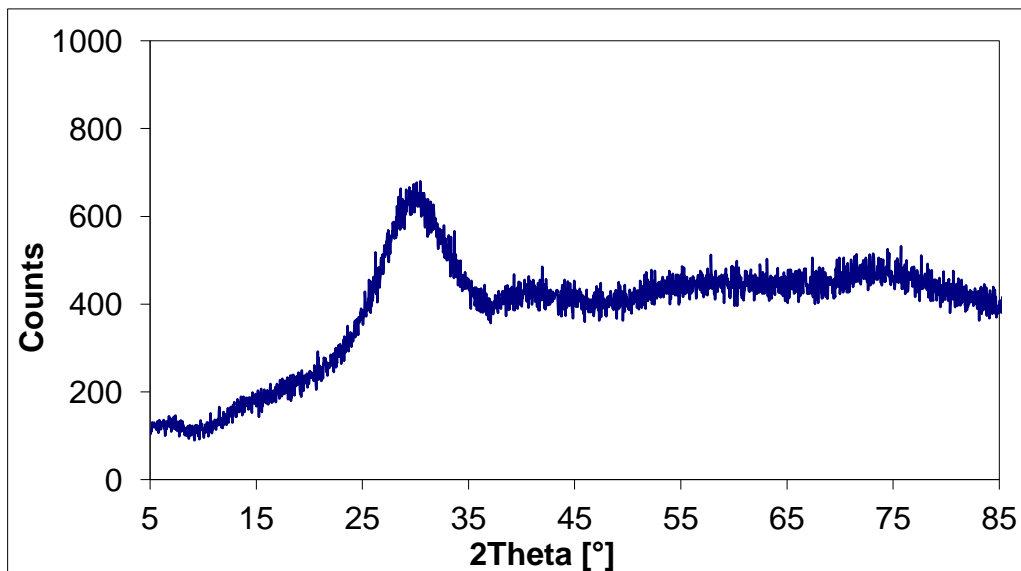
Vlnočť cm^{-1}	Charakteristika
3475-3450	M-OH a voda
1660-1645	vibrace vazby H-O-H
1100-980	silikáty, asymetrické TO_4
880-870	Al-O-H
730-720	meta-silikáty
630-610	silikáty
460-440	voda

Kde: TO_4 – jsou tetraedry Si nebo Al

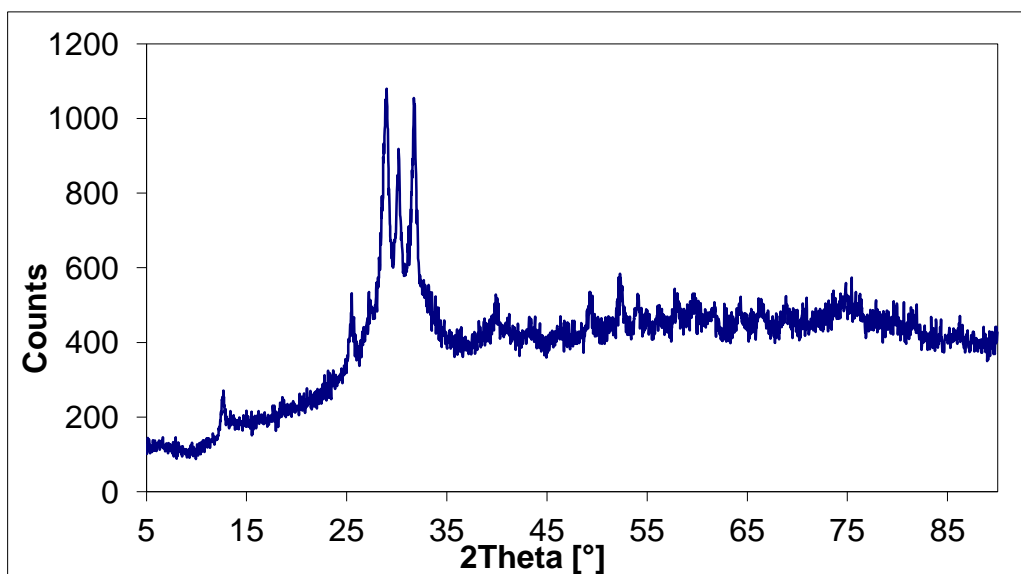
Odlišností v těchto spektrech je, v případě gelů s obsahem dusičnanů, pík odpovídající hodnotě 1385 cm^{-1} , který odpovídá vibracím dusičnanů. V případě gelů s obsahem dusitanů **Obr. 11** se pak ve spektru objevily dva odlišné píky, první odpovídající hodnotě 1270 cm^{-1} odpovídá vibracím dusitanů a druhý s vrcholem v hodnotě 590 cm^{-1} odpovídá vibracím vody.

8.3 XRD analýza

XRD analýza byla provedena pro všechny připravené gely dle kapitoly 7.3. Účelem této analýzy bylo především ověřit, zda nedochází ke vzniku krystalických fází ve výsledném produktu.



Obr. 12 XRD spektrum vysušeného gelu po přidavku KCl



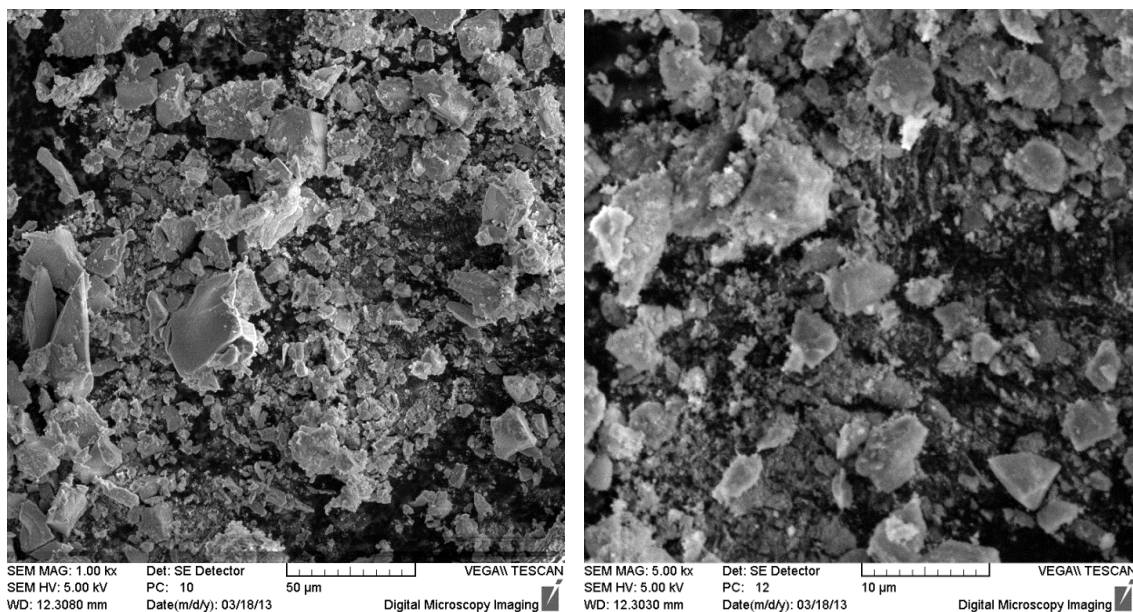
Obr. 13 XRD spektrum vysušeného gelu po přidavku KNO₃

Naměřená spektra pro hlinito-křemičitanové gely s přidavkem KCl, KBr, KI, KNO₃ a KH₂PO₄ jsou totožná a nepoukazují na vznik krystalické fáze. Právě z tohoto důvodu je

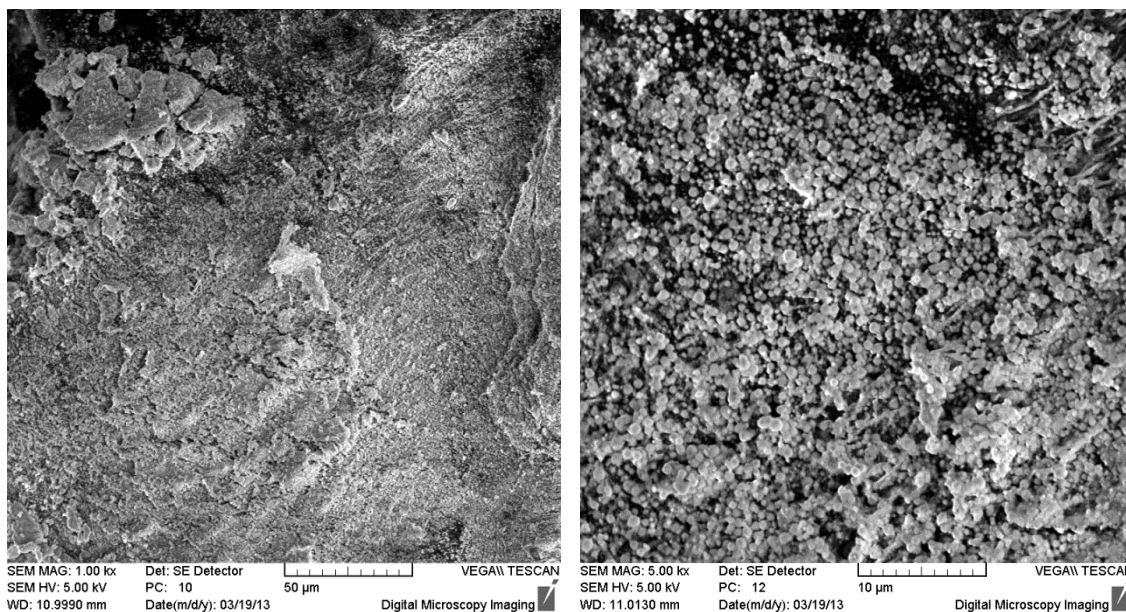
zde uvedeno pouze XRD spektrum pro gel s přidavkem KCl **Obr. 12**. Ostatní XRD spektra, tedy spektra pro gely s přidavkem KBr, KI, KNO_3 a KH_2PO_4 , jsou uvedena v příloze VII a VIII. V případě gelu s přidavkem KNO_2 je pak na příslušném XRD spektru **Obr. 13** patrné, že zde došlo ke vzniku krystalických fází.

8.4 SEM analýza

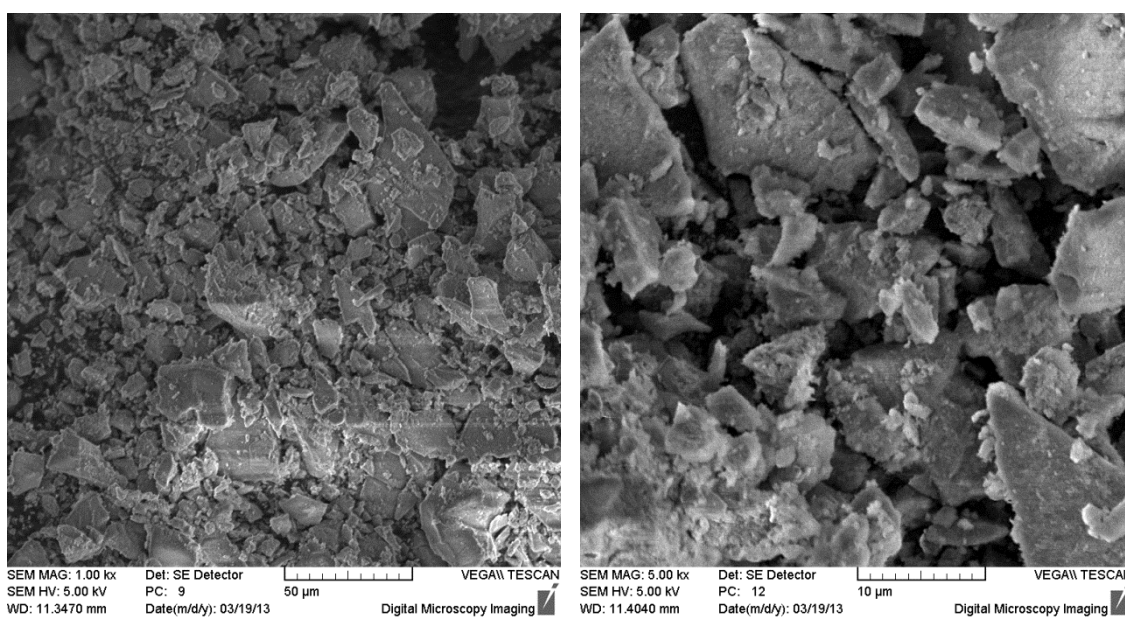
Pro tuto analýzu byly vybrány pouze vzorky gelu s obsahem KNO_2 , KNO_3 a KH_2PO_4 . Vzorky byly před měřením promyty a vysušeny, jak je uvedeno v kapitole 7.3. Účelem této analýzy bylo zjištění, zda nedošlo ke změně struktury a vzhledu zrn vzniklého produktu v závislosti na přidavku kontaminantu.



Obr. 14 SEM snímky promytého gelu s přidavkem KNO_3



Obr. 15 SEM snímky promytého gelu s přidavkem KNO_2



Obr. 16 SEM snímky promytého gelu s přidavkem KH_2PO_4

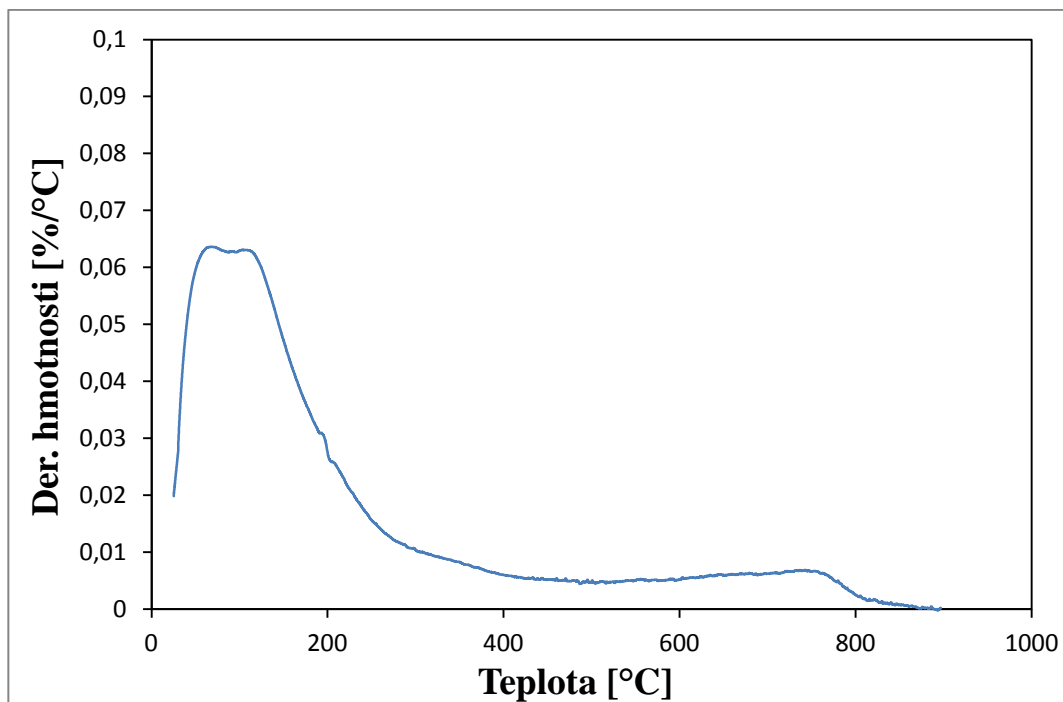
Při pohledu na jednotlivé snímky **Obr. 14 - Obr. 16** je patrné, že přítomnost různých kontaminantů má za následek různý tvar částic vznikajících produktů. Nejvíce se odlišuje vzhled částic gelu připraveného za přítomnosti KNO_2 viz **Obr. 15**. Na těchto snímcích je patrné, že vznikající produkt je velmi jemný a částice mají kulovitý tvar o velikosti cca $1\mu\text{m}$. Zatím co produkt vzniklý po přidavku KNO_3 k reakční směsi je tvořen částicemi o

různém tvaru a různé velikosti viz **Obr. 14**. Z těchto snímků je patrné, že vzniklé částice mají zřetelné hrany, které se však nejeví ostré a pevné, jako tomu je u vzorku gelu s přídatkem KH_2PO_4 viz **Obr. 16**.

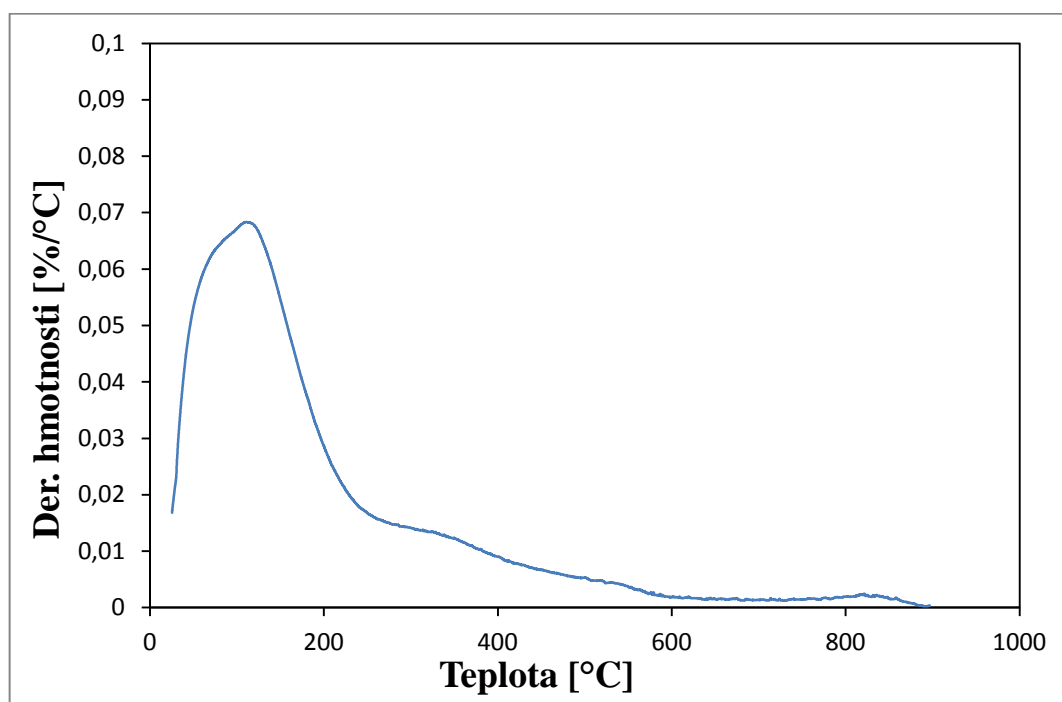
Společně se SEM analýzou byla provedena analýza na EDS analyzátoru, který umožňuje stanovení procentuálního zastoupení prvků obsažených ve sledovaném vzorku. Touto analýzou nebyla v žádném vzorku potvrzena přítomnost kteréhokoliv sledovaného kontaminantu. Vzhledem k tomu, že vzorky byly před analýzou promyty, znamená to, že sledované kontaminanty byly ze vzorků gelu vymyty. Všechna sledovaná a vybraná zrna vzorku obsahovala různý hmotnostní poměr Si a Al, dále pak byla sledována přítomnost O a v malém množství i K.

8.5 TGA analýza

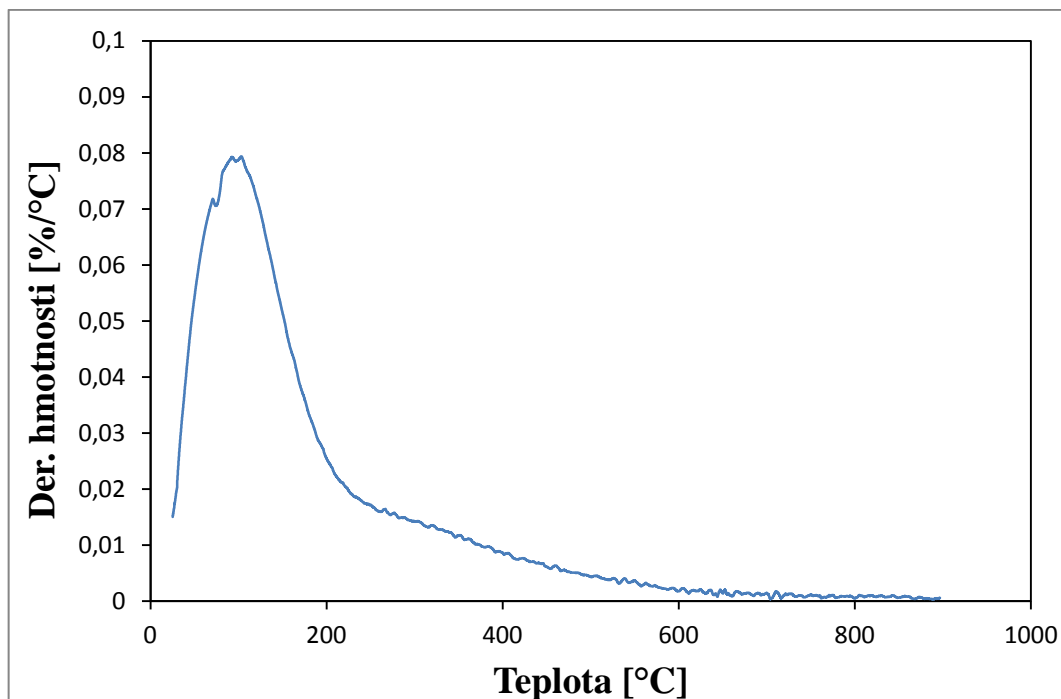
Termo-gravimetrická analýza sloužila ke sledování tepelného rozkladu sledovaného vzorku. V rozmezí teplot 25 - 900 °C bylo sledováno, zda se během reakce vzniku gelu nevytvořily ve vzorku sloučeniny, které by se tepelně rozkládaly. Pro měření byly v případě gelů použity opět pouze vzorky s obsahem KNO_2 , KNO_3 a KH_2PO_4 . Měřená data jsou vynášena jako závislosti derivace hmotnostního procenta vzorku na teplotě měření.



Obr. 17 DTG křivka pro vzorek s obsahem KNO_2



Obr. 18 DTG křivka pro vzorek gelu s obsahem KNO_3



Obr. 19 DTG křivka pro vzorek s obsahem KH_2PO_4

Na **Obr. 18** pro vzorek gelu s obsahem KNO_3 je patrný vznik jednoho maxima při teplotě 105 °C , což odpovídá odpařující se vodě. U vzorku gelu s přídavkem KNO_2 se na získané DTG křivce na **Obr. 17** objevují dva vrcholy, při 55 a 105 °C , což poukazuje na vznik vedlejších produktů, které jsou tepelně rozložitelné při nižší teplotě, než při které se vypařuje voda. Také v případě vzorku s obsahem KH_2PO_4 na **Obr. 19** objevují vedlejší vrcholy, při 60 a 105 °C , které by mohly naznačovat vznik jiných produktů.

Z tohoto důvodu, tedy z důvodu vzniku dalších vrcholů ve výsledné závislosti derivace hmotnostního procenta na teplotě měření, byly tyto vzorky znovu podrobeny působení teploty 300 °C po dobu 3 hodin a poté byla změřena jejich FTIR spektra sloužící k ověření zda došlo po tepelné úpravě ke změnám. Tato FTIR spektra se nijak nelišila od spekter naměřených před tepelnou úpravou a uvedených v kapitole **8.2**, z toho důvodu zde nejsou uvedena.

9 VÝSLEDKY SLEDOVÁNÍ PEVNÝCH GEOPOLYMERŮ

9.1 Mez pevnosti v tlaku získaných produktů

Stanovení mezí pevnosti v tlaku ($\sigma_{\text{kont.}}$) připravených pevných vzorků bylo prováděno za účelem sledování vlivu vybraných kontaminantů na produkty geopolymerizační reakce. Vzorky pro stanovení byly připraveny postupem uvedeným v kapitole 7.4. Stanovení bylo prováděno, jak je výše uvedeno, po 60 dnech tvrdnutí, na hydraulickém lisu. Pro každý vzorek byly použity pro měření 3 tělesa. U každého měřeného tělesa byl změřen průměr, z něhož byl počítán obsah. Z měření byla zaznamenána hodnota síly, nutná k destrukci měřeného tělesa, odečtená z manometru pomocí záznamů kamery. Následně z těchto naměřených dat byla vypočítána mez pevnosti v tlaku ($\sigma_{\text{kont.}}$) pro každý vzorek dle následující rovnice /18/ výsledky jsou pak uvedeny v tabulce **Tab.11**.

Z měření pevnosti těles bylo zjištěno, že pro tělesa obsahující některý ze sledovaných kontaminantů byly naměřeny nižší hodnoty než v případě tělesa bez přítomnosti kontaminantů. Znamená to tedy, že přítomnost kontaminantu ovlivňuje výsledný produkt tak, že snižuje jeho pevnost. K největšímu ovlivnění došlo v případě kontaminace jodidem, kdy se pevnost výsledného tělesa snížila o polovinu, jak je patrné z **Tab.11**. K nejmenšímu ovlivnění naopak došlo v případě kontaminace vzorku dusitanem.

V případě KH_2PO_4 nebylo možné měření provést. Geopolymerizační směs pouze s obsahem KH_2PO_4 nevytvořila pevné celistvé těleso. Směs se vysušovala a drolila, proto byly připraveny další dvě směsi s přídavkem KH_2PO_4 , ke kterým byla přidána voda. V případě těchto směsí, ke kterým bylo přidáno 20 a 45 ml vody, se vytvořila směs, kterou bylo možné míchat a následně vpravit do vzorkovnic. Po uplynutí 60 dnů však tato tělesa opět nebyla měřitelná. Po vytažení těchto těles ze vzorkovnic byla tělesa mazlavá a rozpadala se, na jejich povrchu byla vyloučena vrstvička pravděpodobně hydroxidu nebo vodního skla.

Tab. 11 Hodnoty naměřené u jednotlivých těles bez přítomnosti i s obsahem sledovaných kontaminantů při stanovení mezí pevnosti v tlaku

kontaminant		čistý GP	KCl	KI	KBr	KNO ₃	KNO ₂	K ₂ SO ₄
těleso 1	S ₁ [mm ²]	259,67	610,16	613,23	614,65	607,53	600,78	591,44
	F ₁ [kN]	8	18	10	11	13	18	16
	σ ₁ [MPa]	30,8	29,5	16,3	17,9	21,4	30,0	27,1
těleso 2	S ₂ [mm ²]	267,06	611,25	610,27	614,32	615,31	599,91	595,61
	F ₂ [kN]	9	26	10	15	17	19	16
	σ ₂ [MPa]	33,7	42,5	16,4	24,4	27,6	31,7	26,9
těleso 3	S ₃ [mm ²]	267,26	610,05	615,75	618,17	610,27	600,35	597,78
	F ₃ [kN]	9	15	11	10	10	15	14
	σ ₃ [MPa]	33,7	24,6	17,9	16,2	16,4	25,0	23,4
σ [MPa]		32,7	32,2	16,9	19,5	21,8	28,9	25,8
Odhad směrodatné odchyly +/-		1,7	10,6	0,9	4,9	6,6	3,9	2,1

Kde: S_x – je plocha tělesa na kterou bylo působeno čelistmi hydraulického lisu, kde x udává těleso 1-3 [mm²]

F_x – maximální použitá síla naměřená při destrukci tělesa, přesně stanovená ze záznamu kamery, kde x udává těleso 1-3 [kN]

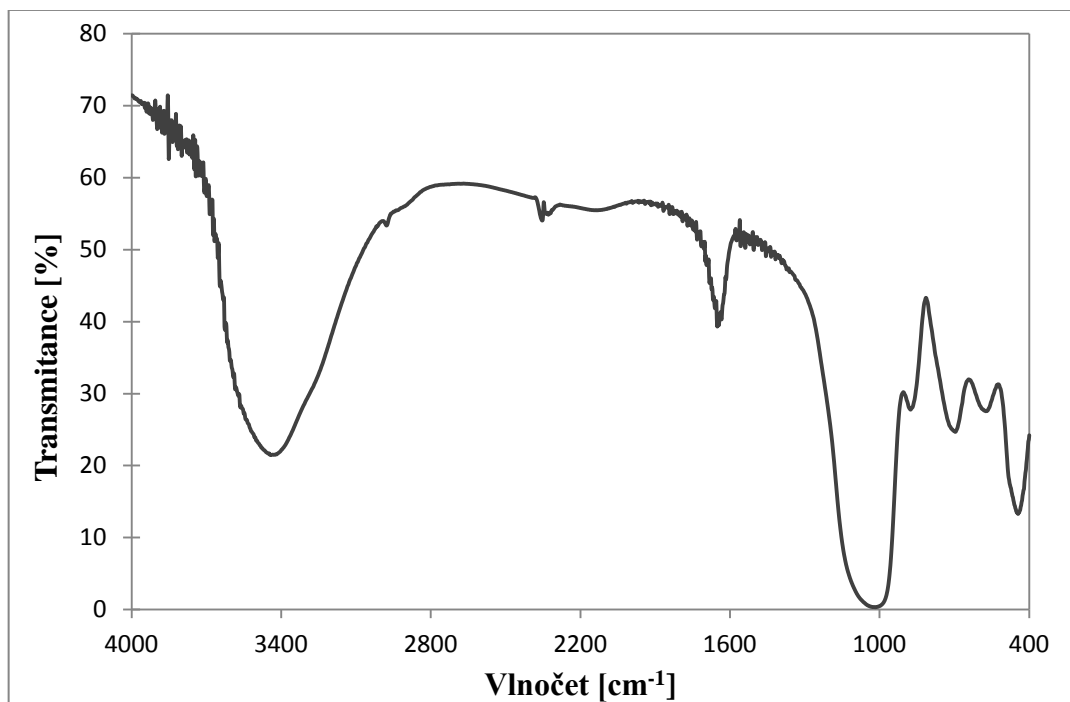
σ_x – mez pevnosti v tlaku pro dané těleso vypočtená dle rovnice /18/ z naměřených dat, kde x udává těleso 1-3 [MPa]

$$\sigma_x = \frac{F_x}{S_x} \quad /18/$$

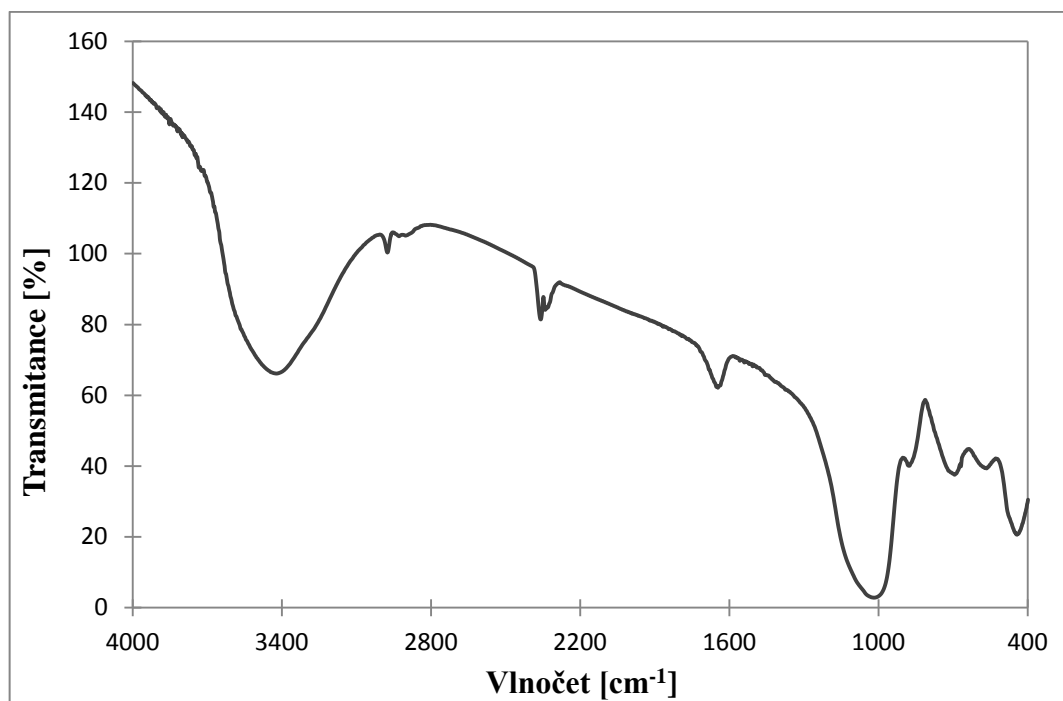
σ – výsledná mez pevnosti v tlaku pro daný vzorek, která je průměrem mezi pevnostmi pro tři sledovaná tělesa [MPa]

9.2 FTIR analýza

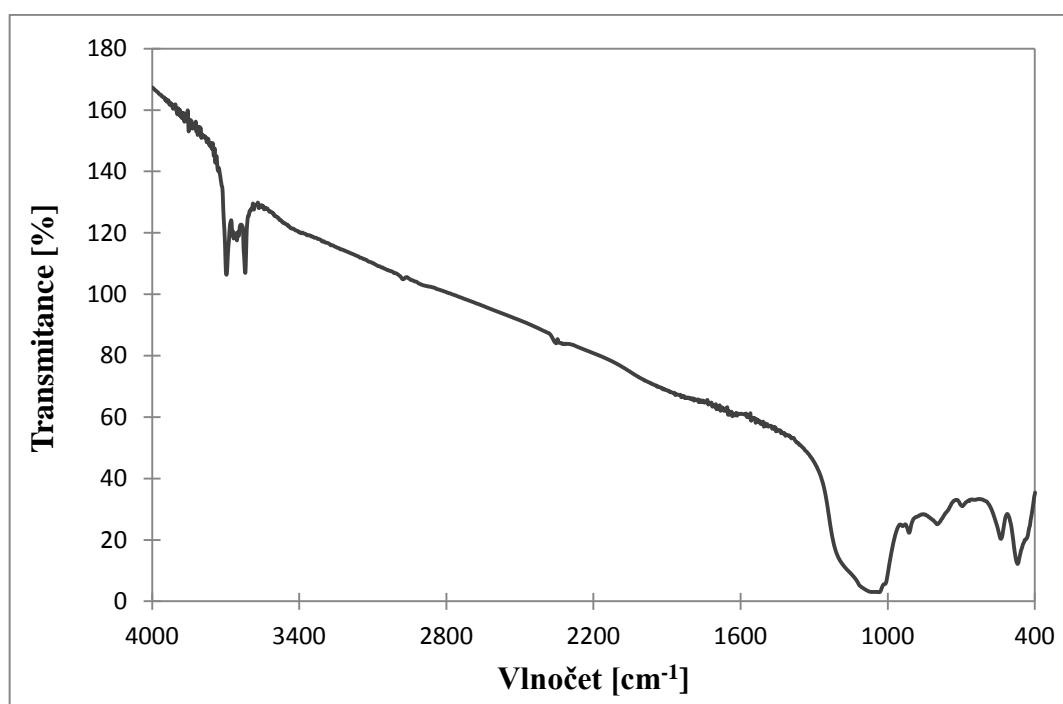
FTIR analýza byla provedena pro jednotlivé vzorky geopolymérů, bez přídavku i s přídavkem sledovaného kontaminantu, připravené dle kapitoly 7.11. Vlastní měření sloužilo k ověření, zda nedošlo ke strukturním změnám výsledného produktu a zda výsledným produktem je geopolymér. Jako kontrolní vzorek byl použit připravený vzorek bez přídavku kontaminantu.



Obr. 20 FTIR spektrum geopolyméru bez přídavku kontaminantu



Obr. 21 FTIR spektrum geopolymery s obsahem KCl



Obr. 22 FTIR spektrum geopolymery s obsahem KH₂PO₄ s přidavkem 20 ml destilované vody

FTIR spektrum geopolymery bez přídavku kontaminantu je uvedeno na **Obr. 20** a slouží jako srovnávací. Vazby odpovídající jednotlivým charakteristickým vlnočtům jsou uvedeny v **Tab. 12**. Spektra naměřená pro geopolymery s přídavkem sledovaných kontaminantů se od sebe navzájem příliš nelišila. Odlišně vypadají tato spektra ve srovnání se spektrem geopolymery bez přídavku kontaminantu. Ovšem jednotlivé charakteristické píky odpovídají vždy stejným vlnočtům v případě geopolymery bez kontaminantu i s kontaminantem, pouze se zde projevovala různá intenzita. Což by mělo poukazovat na vznik stejného výsledného produktu.

Na **Obr. 21** je uvedeno spektrum geopolymery s přídavkem KCl a jednotlivé charakteristické píky odpovídají hodnotám uvedeným v **Tab. 12** obdobně jako v případě geopolymery bez kontaminantu **Obr. 20**. U ostatních vzorků geopolymery obsahující jednotlivé sledované kontaminanty, tedy KBr, KI, KNO₂, KNO₃, byla naměřena obdobná FTIR spektra o proto jsou uvedena v příloze IX-XI. Rozdíly těchto spekter ve srovnání se spektrem geopolymery bez přídavku kontaminantu jsou na ose y tedy v hodnotách procenta transmittance, což znamená, že je zde odlišná intenzita jednotlivých vazeb. Například je u kontaminovaných geopolymery patrné snížení množství obsahu přítomné vody. Dle hodnot transmittance nad 100 % lze pak usuzovat na přítomnost nějaké vazby, jež zesiluje procházející záření. V žádném ze spekter pak nebyla prokázána přítomnost sledovaného kontaminantu, toto však není jednoznačné z důvodu překrývání spekter, kdy vlnočty charakteristické pro jednotlivé kontaminanty se většinou překrývají s vlnočty silikátů případně s vlnočty charakteristickými pro vodu.

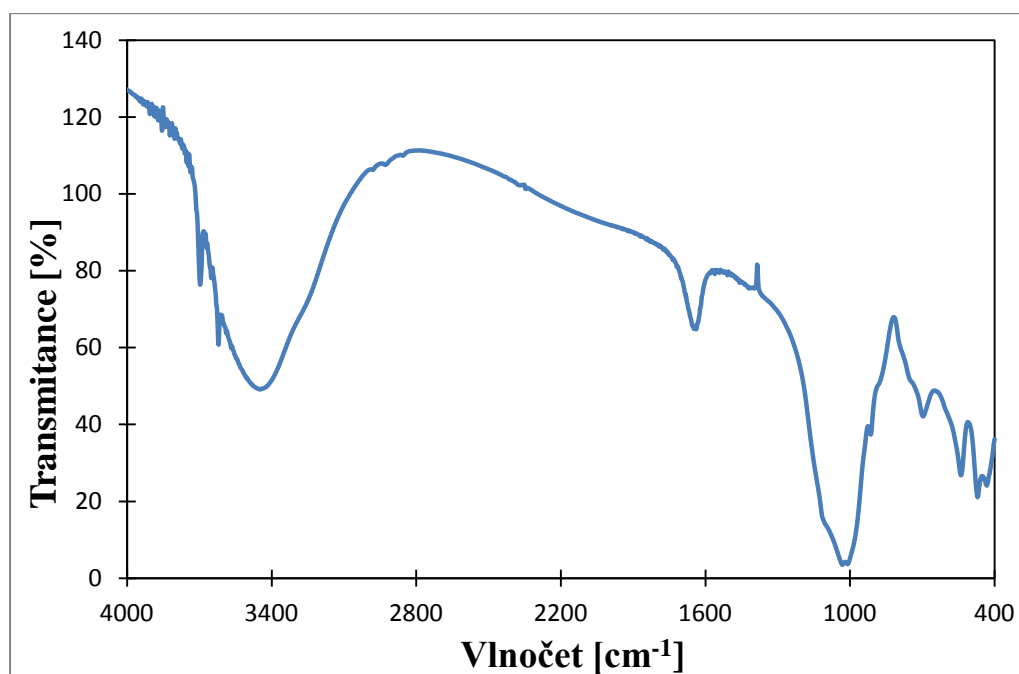
Tab. 12 Vibrační pásy charakteristické pro sledované geopolymery s přídavkem i bez přídavku kontaminantu

Vlnočť cm ⁻¹	Charakteristika
3700-3450	M-OH a voda
1680-1645	vibrace vazby H-O-H
1100-980	silikáty, asymetrické TO ₄
920-890	vazba Si-H, Al-O-H
735-720	meta-silikáty
610-590	silikáty
475-455	voda, SiO ₃ ⁻ , M-OH

Kde: TO₄ – jsou tetraedry Si nebo Al

Spektrum KH_2PO_4 s přidavkem 20 ml destilované vody **Obr. 22** a s přidavkem 45 ml vody viz příloha XI, se na první pohled jeví odlišně. Jednotlivé píky mají však obdobné charakteristiky, což by mohlo poukazovat na počáteční vznikající geopolymerní strukturu, k jejímuž úplnému vytvoření, jak je patrné, nedošlo. V případě přítomnosti kontaminantů je na spektrech patrný úbytek, čili snížení píky, v oblasti $3700 - 3450 \text{ cm}^{-1}$. Tento vlnočet odpovídá vazbám vody nebo hydroxidu a mohlo by to poukazovat na snižování produkce vody během reakce. Typické a charakteristické píky pro geopolymer v oblasti $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou zde poměrně dost odlišné, což potvrzuje, že nebyla vytvořena struktura geopolymery.

V případě kontaminace síranem draselným, viz **Obr. 23**, jsou jednotlivé vlnočty oproti ostatním posunuty, a to zejména vlnočty nacházející se v oblasti $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, kdy tato oblast určuje základní charakteristiku sledovaného vzorku. V oblasti 1010 cm^{-1} je patrný vznik rozdvojeného vrcholu píky, tomuto vlnočtu odpovídají nejen vazby uvedené v **Tab. 12** pro silikáty, ale i vazby odpovídající síranům. Síraný tedy nejspíše mají mírný deformační vliv na výsledný produkt a také se navazují do výsledné struktury.

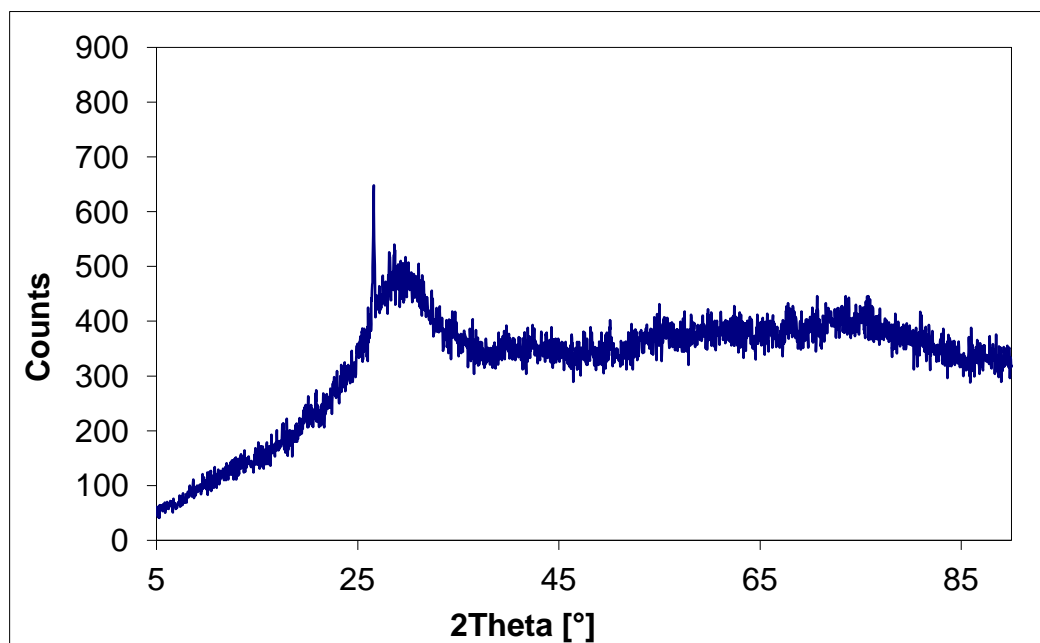


Obr. 23 FTIR spektrum geopolymery s obsahem K_2SO_4

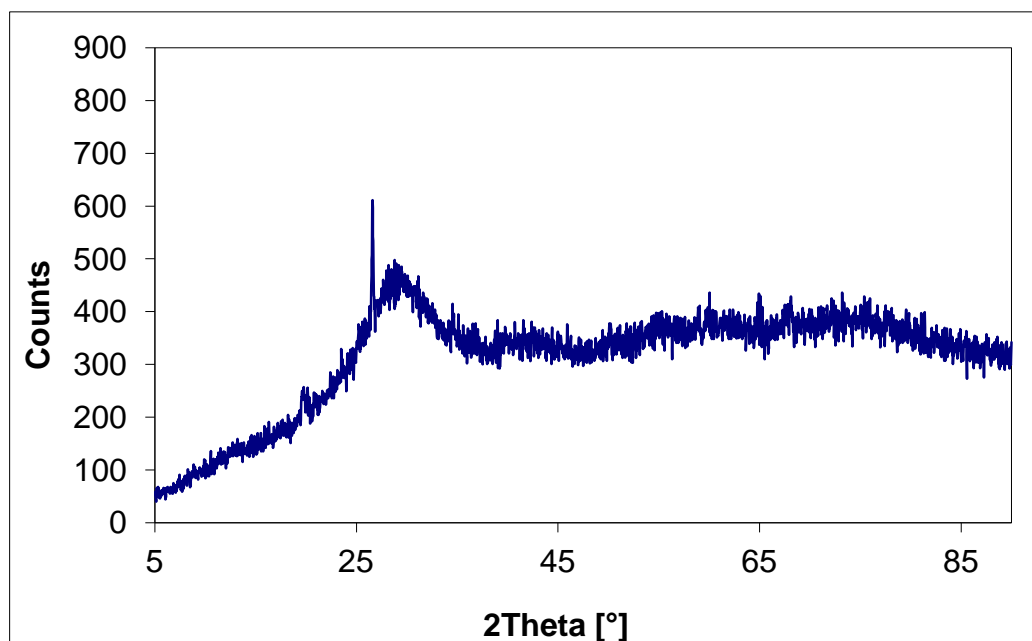
9.3 XRD analýza

XRD analýza byla prováděna pro všechny připravené vzorky geopolymérů s přídavkem i bez přídavku kontaminantu. Z těchto vzorků byla vždy použita část, která byla po rozemletí a promytí vysušena za laboratorních podmínek viz kapitola 7.11.

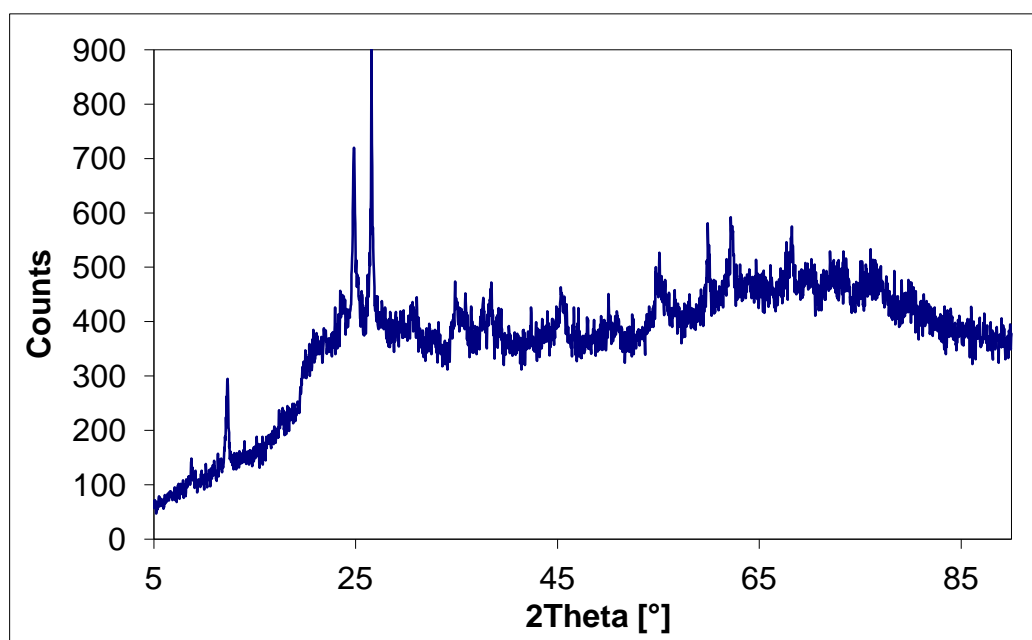
Tato analýza sloužila především k ověření, zda ve výsledných produktech nedošlo ke vzniku krystalických fází, které by mohli naznačovat vznik zeolitických struktur v tělese.



Obr. 24 Naměřené XRD spektrum pro geopolymér bez přídavku kontaminantu



Obr. 25 Naměřené XRD spektrum pro geopolymer s obsahem KCl



Obr. 26 Naměřené XRD spektrum pro geopolymer s obsahem KH_2PO_4 s přidavkem 45 ml destilované vody

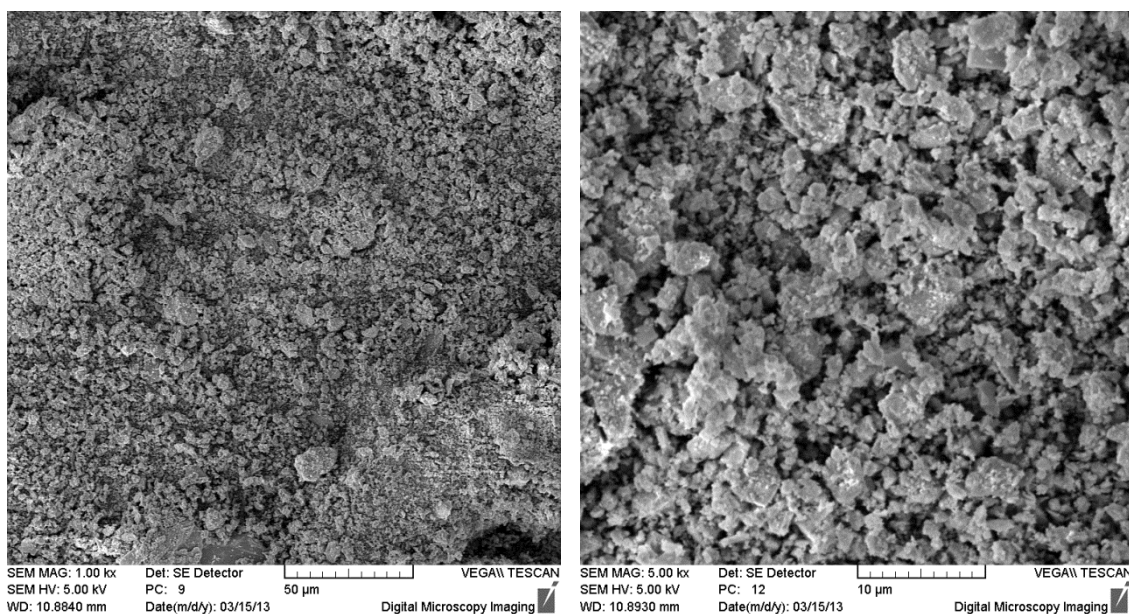
Jako úvodní srovnávací spektrum je zde uvedeno spektrum geopolymery bez přidavku kontaminantu **Obr. 24**, dále je pak uvedeno XRD spektrum geopolymery s přidavkem KCl **Obr. 25** a geopolymery s přidavkem KH_2PO_4 a 45 ml vody **Obr. 26**. Ostatní spektra,

pro geopolymery s přidavkem KBr, KI, KNO_2 a KNO_3 , se podobala spektru geopolymery s přidavkem KCl a jsou uvedeny v příloze XII, XIII. Spektra geopolymery s obsahem K_2SO_4 a KH_2PO_4 s přidavkem 20 ml vody se podobala spektru geopolymery s obsahem KH_2PO_4 s přidavkem 45 ml vody **Obr. 26**, z toho důvodu zde opět nejsou uvedena a lze je nalézt v příloze XIV.

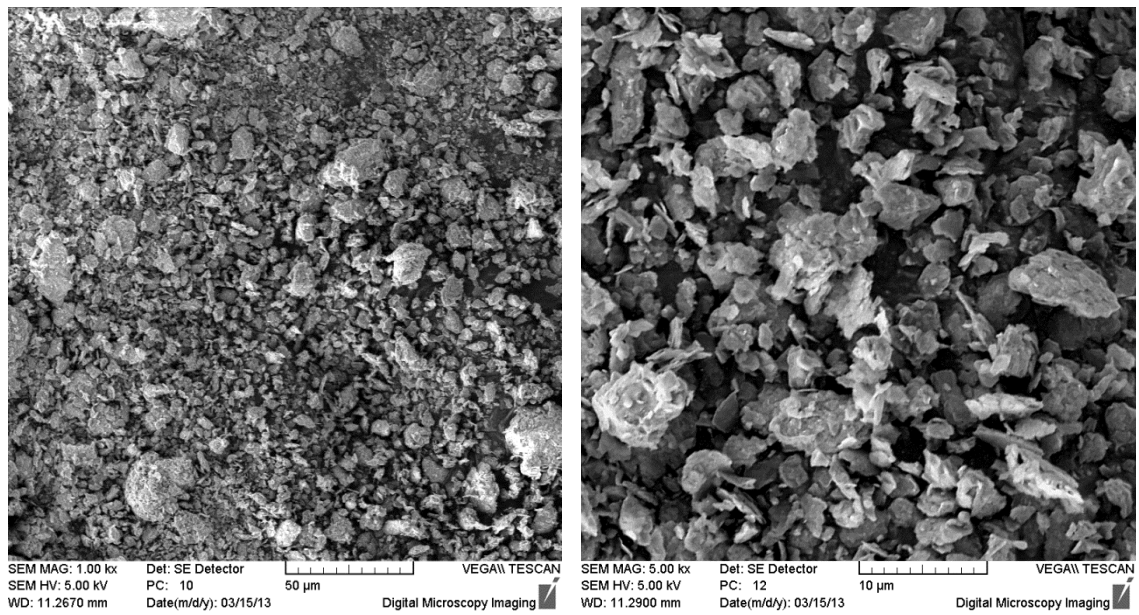
Obr. 24 a **Obr. 25** ukazují spektra typická pro geopolymery. Na **Obr. 26** je potom patrný vznik krystalických fází, na které poukazují výrazné píky vyskytující se v tomto spektru. Ke vzniku krystalických fází pak zřetelně docházelo nejen v případě KH_2PO_4 , ale i v případě použití K_2SO_4 , jako kontaminantu viz příloha XIV.

9.4 SEM analýza

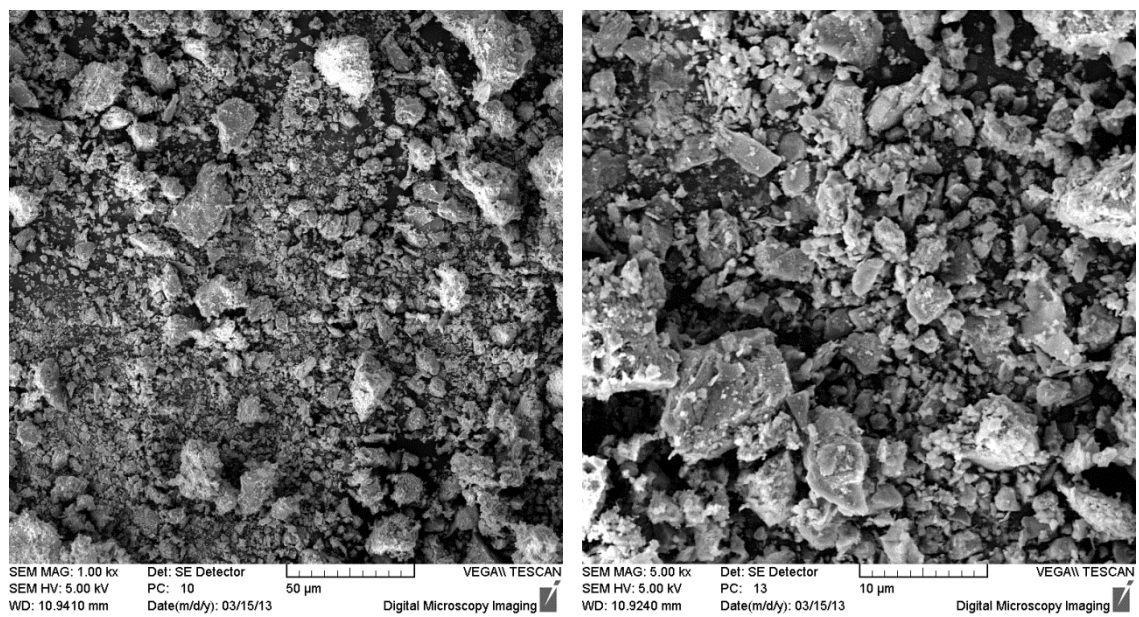
Pro sledování struktury a vzhledu zrn výsledných geopolymery bylo použito SEM analýzy. Analýza byla použita pouze pro vybrané vzorky, jednalo se o geopolymery bez přidavku kontaminantu, který byl opět srovnávacím, dále pak byly použity vzorky s přidavkem kontaminantu KH_2PO_4 , KNO_3 , KNO_2 , K_2SO_4 a KCl.



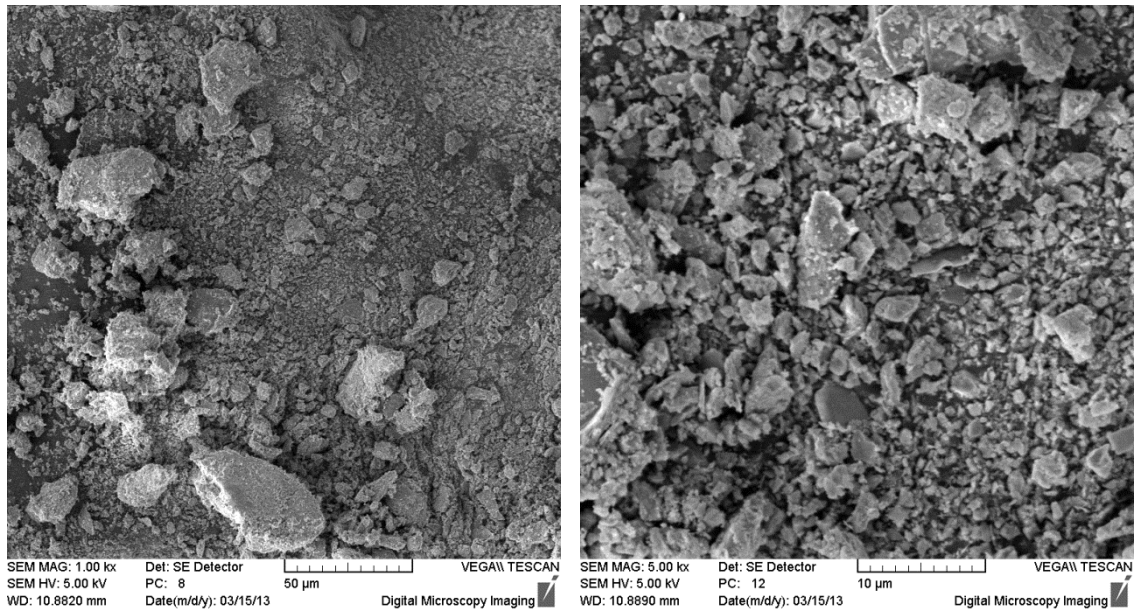
Obr. 27 SEM snímky promytého geopolymery bez přidavku kontaminantu



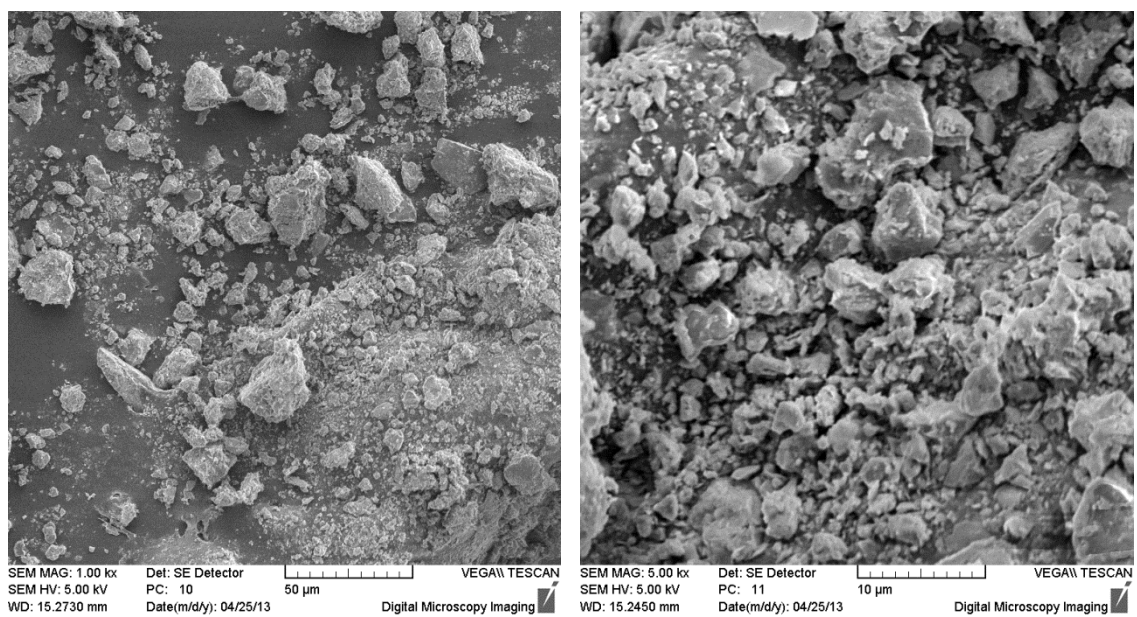
Obr. 28 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem KH_2PO_4



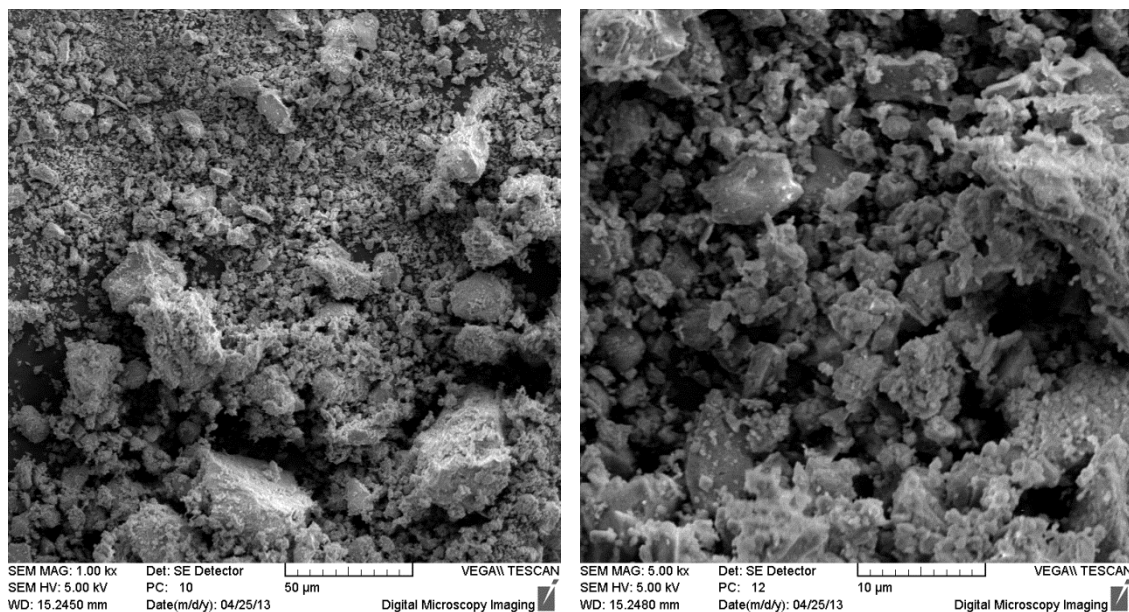
Obr. 29 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem KNO_2



Obr. 30 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem KNO_3



Obr. 31 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem K_2SO_4



Obr. 32 SEM snímky promytého geopolymery s údavkem KCl

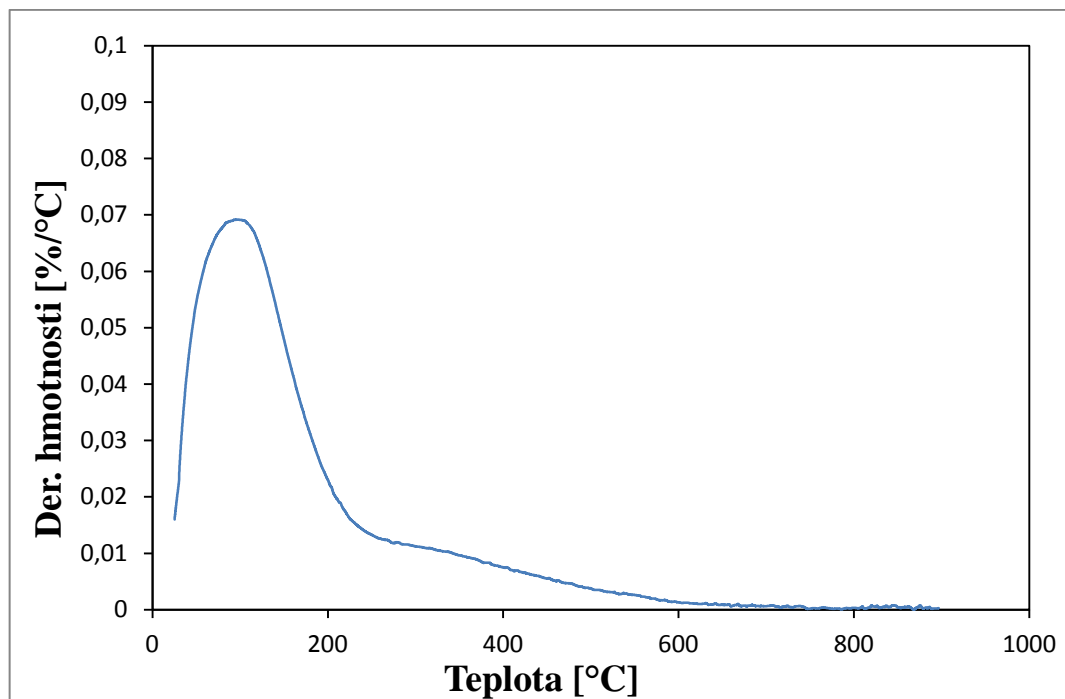
Pro SME analýzu, jak již bylo zmíněno, byly použity vzorky geopolymery s přidavkem KCl, K_2SO_4 , KNO_2 , KNO_3 a KH_2PO_4 a také geopolymer bez přidavku kontaminantu. Na **Obr. 27** je uveden snímek čistého geopolymery, čili geopolymery bez přidavku kontaminantu. Jak je na těchto obrázcích vidět vzniklé částice geopolymery jsou poměrně různorodé. Převážně se jedná o částice s patrnou zakulacenou hranou nepravidelných tvarů. Na **Obr. 28** jsou pak uvedeny snímky geopolymery s přidavkem KH_2PO_4 , zde je patrné, že vzniklý produkt je tvořen celistvými částicemi o relativně jednotné velikosti. **Obr. 29** a **Obr. 30** uvádí snímky pro geopolymery s přidavkem KNO_2 a KNO_3 , ze snímku se tyto produkty nejeví příliš odlišné od geopolymery bez přidavku kontaminantu. Částice jsou nejednotné velikosti i tvaru, hrany jsou u větších částic rozpoznatelné a jeví se zakulacené. V případě geopolymery s přidavkem KNO_2 **Obr. 29** se zdá, že výsledný produkt obsahuje málo velmi jemných frakcí, které by vyplňovaly mezery mezi většími částicemi jako je tomu v případě geopolymery bez přidavku kontaminantu (**Obr. 27**) a geopolymery s přidavkem KNO_3 (**Obr. 30**). V případě snímku geopolymery s přidavkem K_2SO_4 **Obr. 31** je patrný opět vznik různorodých částic s hranami zakulacenými, jsou zde patrné větší částice o velikosti okolo 30 μm a na rozdíl od předchozích vzorků není materiál příliš drobný. V případě geopolymery s přidavkem KCl **Obr. 32** jsou na snímku patrné opět větší částice, ale také jemné frakce. Tvar částic je opět neurčitý s viditelnými oblými hranami.

Všeobecně lze tedy ze snímků jednotlivých vzorků říci, nejsou totožné a jsou zde patrné rozdíly ve srovnání geopolymerů s obsahem kontaminantu a geopolymeru bez kontaminantu. Ve všech případech jsou však částice geopolymerů neurčitého tvaru s oblými hranami různé velikosti.

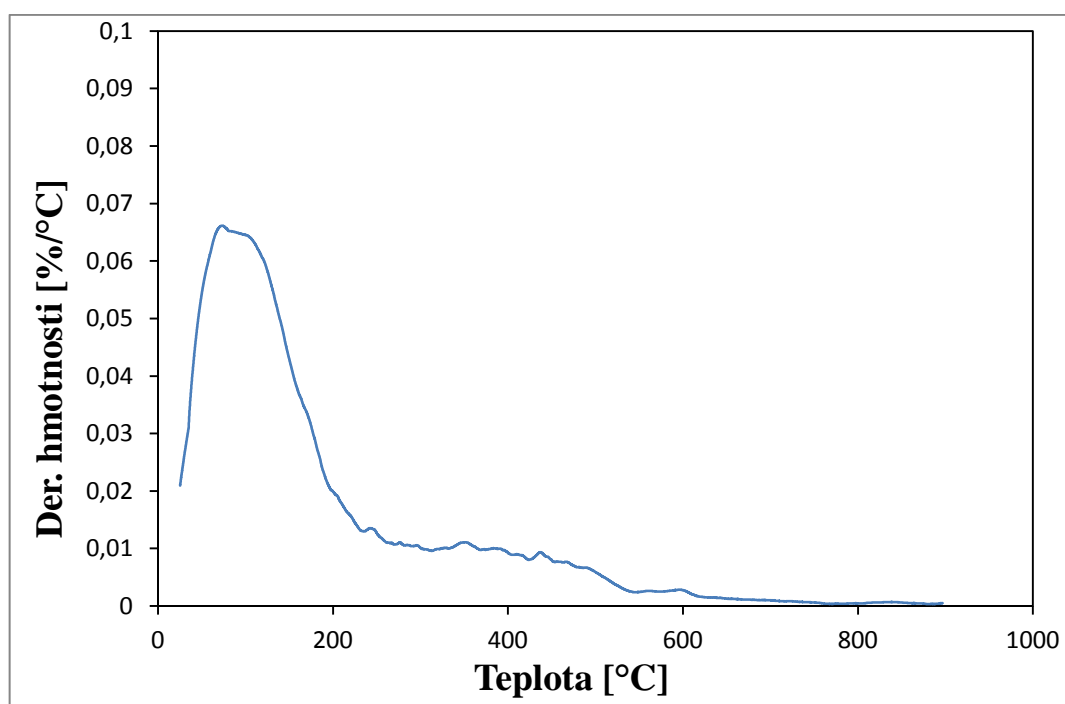
Společně se SEM analýzou bylo možné provést EDS analýzu, která umožňuje stanovení jednotlivých prvků a jejich procentuální zastoupení v pozorovaných vzorcích. Zde obdobně jako v případě gelů nebyla nalezena přítomnost jiných prvků než je Si, Al, K a O, které jsou základní složkou geopolymerů. Znamená to tedy, že nedošlo k imobilizaci sledovaných kontaminantů a ty byly vymyty při přípravě vzorku pro jednotlivé analýzy viz kapitola 7.11.

9.5 TGA analýza

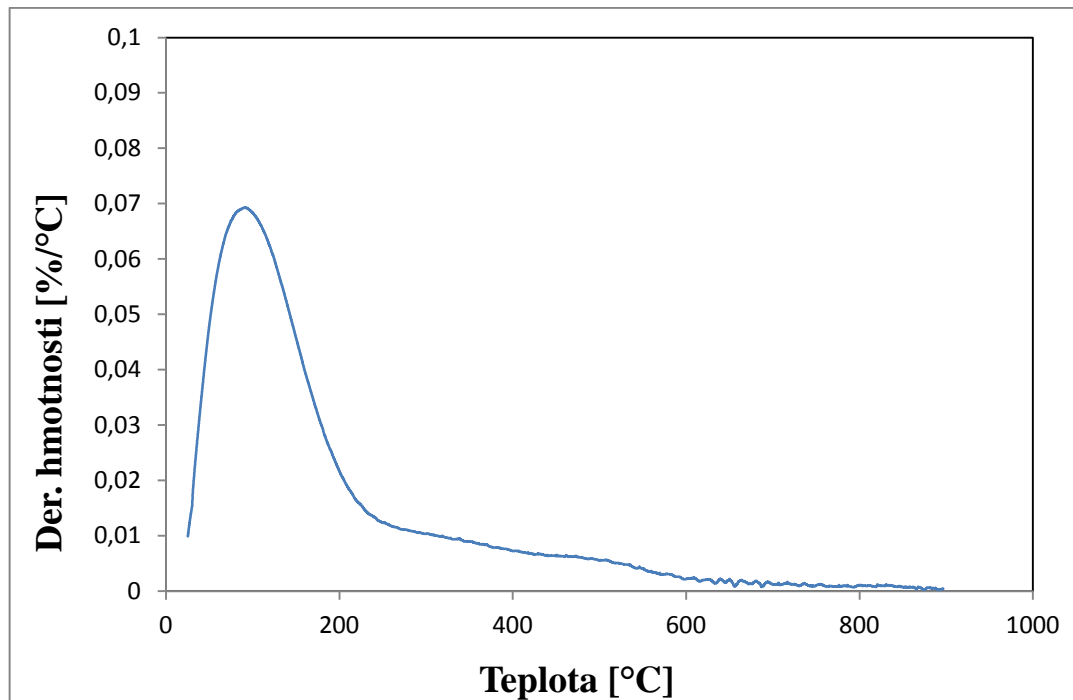
Termo-gravimetrická analýza byla použita pro sledování tepelného rozkladu vybraných vzorků geopolymerů. Tyto vzorky byly sledovány při teplotním rozmezí 25 – 900 °C. Z vlastního měření potom byly vytvořeny závislosti derivace hmotnostního procenta na teplotě prostředí. Vlastním měřením bylo sledováno, zda nedochází ke vzniku různých maxim v této závislosti, což by naznačovalo přítomnost nějaké tepelně rozložitelné látky ve sledovaném materiálu. Pro měření byly v případě gelů použity opět pouze vzorky s obsahem KCl, KNO₂, KNO₃, K₂SO₄ a KH₂PO₄ a vzorek geopolymeru bez přídavku kontaminantů. V případě geopolymeru s obsahem KH₂PO₄ se jednalo o vzorek s přídavkem 45 ml destilované vody.



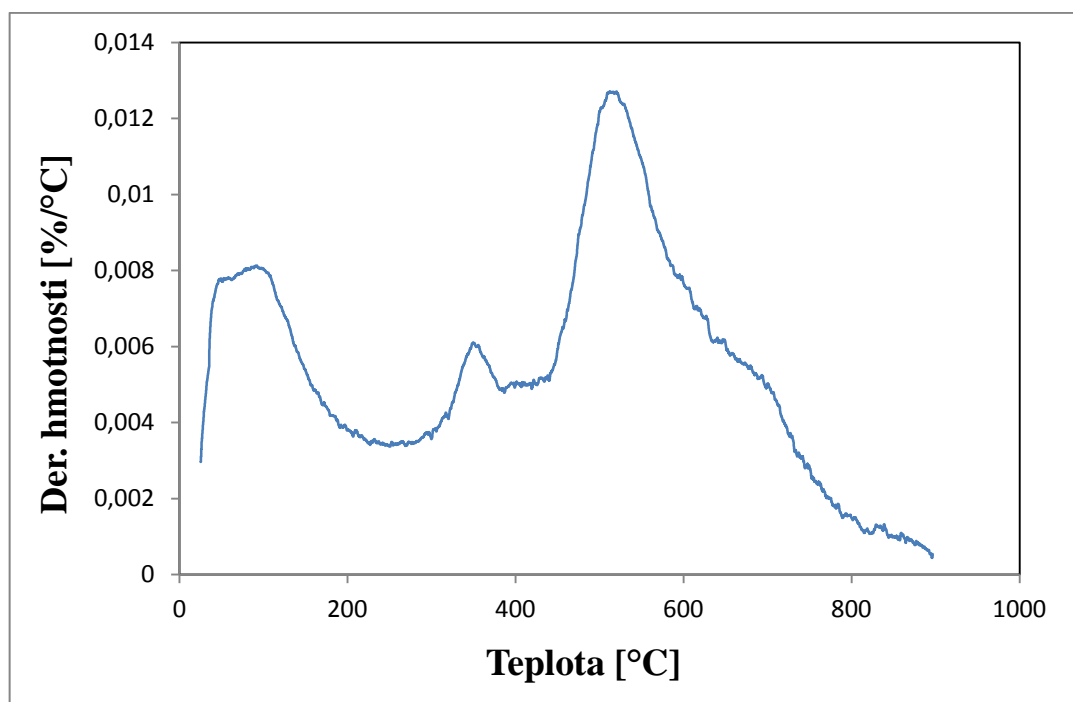
Obr. 33 DTG křivka pro vzorek geopolymery bez přídavku kontaminantu



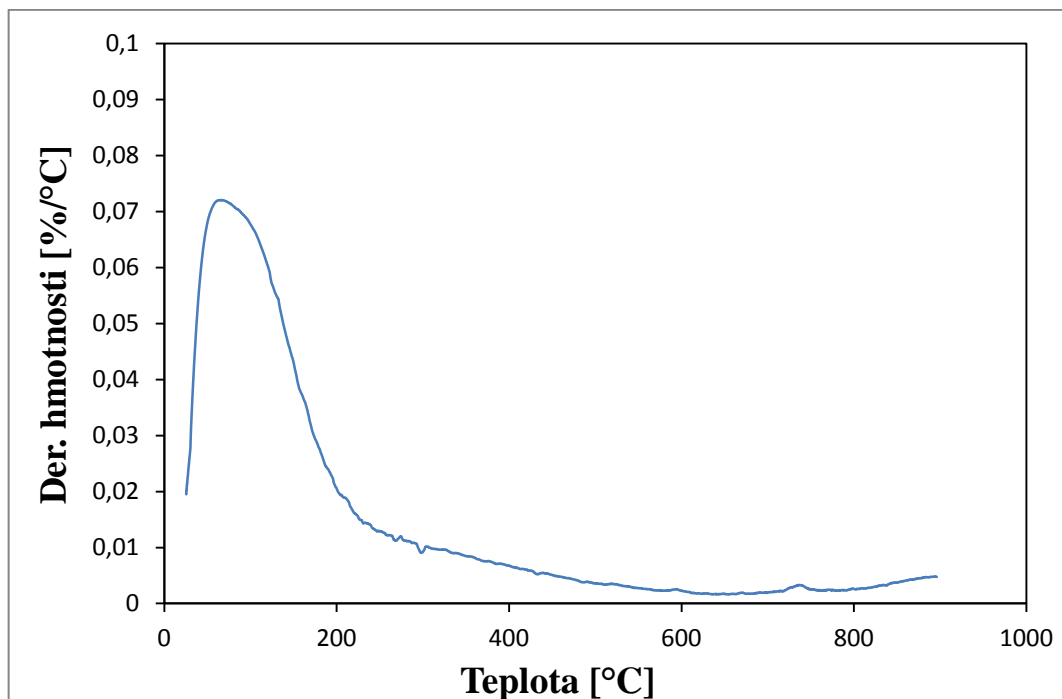
Obr. 34 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KNO_2



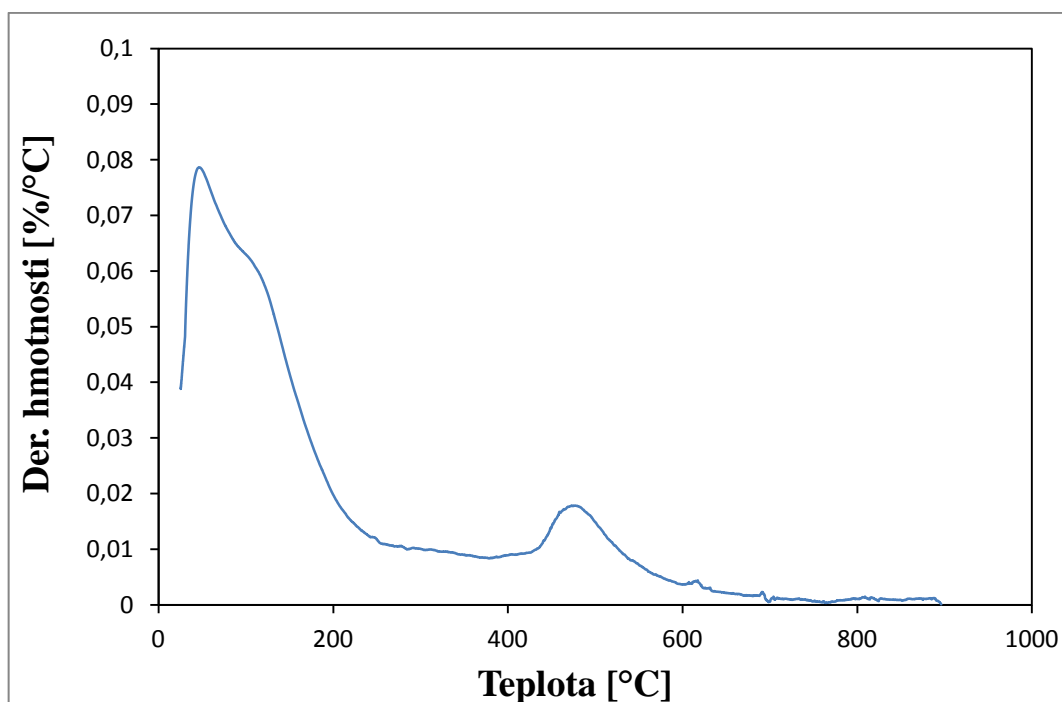
Obr. 35 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KNO_3



Obr. 36 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KH_2PO_4 s přidavkem 45 ml vody



Obr. 37 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KCl



Obr. 38 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem K_2SO_4

V případě vzorku geopolymery bez přídavku kontaminantu pozorujeme na DTG křivce **Obr. 33** vznik jednoho maxima při 105 °C, což by odpovídalo vypařující se vodě.

Tomuto odpovídá také závislost pro vzorek s přídavkem KNO_3 **Obr. 35** a obdobně tomu pak je i v případě vzorku geopolymery s přídavkem KCl **Obr. 37**. V případě závislostí pro vzorky s obsahem KNO_2 (**Obr. 34**), K_2SO_4 (**Obr. 38**) i KH_2PO_4 s přídavkem 45 ml vody (**Obr. 36**) je na příslušných závislostech patrné, že jsou zde přítomné jiné tepelně rozložitelné látky. V případě vzorku s obsahem KH_2PO_4 s přídavkem 45 ml vody je pak ze závislosti **Obr. 36** také patrné, že zde ve srovnání s ostatními vzorky došlo k nejmenšímu hmotnostnímu úbytku, což by potvrzovalo předpoklad, že je zde přítomno velmi málo vody jak ukazovalo příslušné FTIR spektrum v kapitole **9.2**.

Vzhledem k tomu, že se v naměřených závislostech objevily v některých případech vrcholy naznačující přítomnost jiných tepelně rozložitelných látek, byly vzorky geopolymery s přídavkem KNO_2 , KNO_3 a KH_2PO_4 podrobeny působení teploty 300°C po dobu 3 hodin a poté byla změřena jejich FTIR spektra sloužící k ověření zda došlo po tepelné úpravě ke změně struktury. Tato spektra se od předchozích spekter, naměřených a uvedených v kapitole **9.2**, nijak neodlišovala, proto zde nejsou uvedena.

9.6 Stanovení vyluhovatelnosti

Toto měření sloužilo k ověření, zda dochází k imobilizaci sledovaných kontaminantů v tělese geopolymery a zda by bylo možné metodu geopolymeryzace využít při zneškodňování materiálů obsahujících tyto kontaminanty.

Stanovení vyluhovatelnosti bylo prováděno u rozemletých vzorků geopolymery s přídavkem sledovaných kontaminantů i v případě geopolymery bez přídavku kontaminantu, jak je uvedeno v kapitole **7.6 - 7.10**. Výsledky byly porovnány s teoretickou koncentrací, která by byla ve výluhu, kdyby došlo k vyluhování veškeré dávkované soli.

Před vlastním stanovením koncentrací kontaminantů v jednotlivých výluzích byla u výluhů, po 60 i o 120 dnech, stanovena vodivost. Naměřené hodnoty vodivosti jsou uvedeny v **Tab. 13** Vodivost výluhů po 60 a 120 dnech tvrdnutí geopolymery a sloužily k předběžnému určení obsahu solí ve výluzích. V prvním řádku tabulky je uvedena hodnota vodivosti výluhu čistého geopolymery a je patrné, že je výrazně nižší než u ostatních výluhů, což znamená, že je zde přítomno méně rozpuštěných solí.

Tab. 13 Vodivost výluhů po 60 a 120 dnech tvrdnutí geopolymérů

Vzorek	χ_{60} [mS.cm ⁻¹]	χ_{120} [mS.cm ⁻¹]
čistý GP	4,83	-
GP + KCl	19,47	20,6
GP + KI	17,85	19,3
GP + KBr	16,78	16,78
GP + KNO ₃	17,37	18,99
GP + KNO ₂	22,8	22,8

Kde: χ_{60} – je vodivost výluhů geopolymérů po 60 dnech tvrdnutí [mS.cm⁻¹]

χ_{120} – je vodivost výluhů geopolymérů po 120 dnech tvrdnutí [mS.cm⁻¹]

Z naměřených dat pro jednotlivé výluhy byly vypočteny koncentrace kontaminantů ve výluhu v g.l⁻¹ viz **Tab. 14** Výsledné koncentrace kontaminantů stanovené ve výluzích **Tab. 14**. Tyto hodnoty pak byly srovnávány s teoretickou hodnotou, jak je uvedeno v téže tabulce. Teoretické koncentrace kontaminantů byly počítány jako předpoklad, že pro výluh je použita veškerá připravená směs a během výluhu dojde k vyluhování veškerého dávkovaného kontaminantu. Pro výpočet byla použita rovnice /19/:

$$c_x = m_x \cdot \frac{1}{V_V} \quad /19/$$

Kde: c_x – koncentrace kontaminantu x ve výluhu v případě, že by byla vyluhována veškerá dávkovaná sůl [g.l⁻¹]

m_x – hmotnost kontaminantu x použitá pro výrobu směsi [g]

V_V – objem destilované vody, který by byl třeba k vyluhování veškeré připravené směsi, počítaný jako hmotnost směsi násobená 10 [l]

Tab. 14 Výsledné koncentrace kontaminantů stanovené ve výluzech

Vzorek	c_{60} [g.l ⁻¹]	c_{120} [g.l ⁻¹]	$c_{\text{teor.}}$ [g.l ⁻¹]
GP + KCl	10,32	10,71	10,21
GP + KI	18,16	21,68	20,18
GP + KBr	14,35	13,54	15,37
GP + KNO ₃	11,79	12,91	13,38
GP + KNO ₂	10,95	10,28	11,55
GP + K ₂ SO ₄	10,05	-	20,99

Kde: c_{60} – koncentrace kontaminantu ve výluhu ppo 60 dnech tvrdnutí [g.l⁻¹]

c_{120} – koncentrace kontaminantu ve výluhu po 120 dnech tvrdnutí [g.l⁻¹]

Vzhledem k vodivosti výluhů viz **Tab. 13** bylo předpokládáno, že došlo k vyluhování velké části dávkovaného kontaminantu. Odhad teoretické koncentrace je spíše orientační, ale i tak z měření vyplývá, že došlo k vyluhování veškerého dávkovaného kontaminantu. Výjimku tvoří, jak je patrné z **Tab. 14**, přítomnost síranů, kdy po 60 dnech došlo k vyluhování přibližně poloviny dávkované soli. Shrňeme-li zpětně výsledky ostatních analýz, nebylo zde potvrzeno, že by sledované kontaminanty byly chemicky vázány do výsledné struktury nebo jiným způsobem imobilizovány.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo sledování vlivu vybraných aniontů na polykondenzační reakci křemičitanu s hydroxohlinitanem. Vlastní pozorování bylo prováděno ve dvou fázích, nejprve byl sledován vliv kontaminantů na rychlost polykondenzace v roztoku. Poté byl sledován vliv vybraných kontaminantů na vznik pevného geopolymery a na jeho výsledné vlastnosti. Sledovanými kontaminanty byly KCl, KBr, KI, KNO₂, KNO₃, KH₂PO₄ a v případě pevných produktů navíc i K₂SO₄.

V první fázi měření v roztoku bylo zjištěno, že všechny kontaminanty kromě KNO₃ a KH₂PO₄ zrychlují probíhající reakci s rostoucí koncentrací i s rostoucí teplotou reakce. Nejrychleji probíhala reakce při přidavku KNO₂. V případě KNO₃ probíhala reakce nejpomaleji. Měření nebylo možné provést s KH₂PO₄ docházelo k okamžitému gelování v roztoku s obsahem vodního skla.

Podrobnou analýzou vzniklých produktů nebyly pozorovány výrazné odlišnosti mezi jednotlivými produkty s přítomností kontaminantů. FTIR spektra byla naměřena obdobná a ve všech případech byl pozorován vznik geopolymerní hlinito-křemičitanové struktury. Pouze v případě kontaminace KNO₃ a KNO₂ se ve sledovaných spektrech projevila přítomnost dusičnanů a dusitanů ve výsledném spektru.

XRD analýzou byl pozorován vznik krystalické fáze pouze v případě produktu kontaminovaného KNO₂ ostatní vzorky byly amorfni a odpovídaly typickým spektrům pro hlinito-křemičitanové geopolymerní produkty.

U všech vzorků použitých pro SEM analýzu byl pozorován vznik tvarově i velikostně různorodých produktů. Nejodlišněji se projevila přítomnost KNO₂, kdy částice vzniklého produktu byly kulovitěho tvaru. Přítomnost kontaminantu tedy nejspíše ovlivňuje vzhled vznikajících zrn produktu.

EDS analýza nepotvrdila přítomnost sledovaného kontaminantu. Vzhledem k tomu, že vzorky byly před analýzou promyty, došlo nejspíše k plnému vyluhování přítomných kontaminantů.

TGA analýzou byl v případě přítomnosti KNO₂ a KH₂PO₄ pozorován vznik více než jednoho maxima. Což naznačovalo přítomnost i jiných tepelně rozkladných produktů než je voda.

V druhé fázi byly připravovány a měřeny pevné geopolymery. Zde byl pozorován vliv na pevnost výsledného produktu. Všechny kontaminanty snižovaly výslednou pevnost vzniklého geopolymery. Nejméně ve srovnání s geopolymerem bez přídavku kontaminantu byla pevnost snížena v případě přídavku KNO_2 , sporný je zde výsledek v případě přídavku KCl , kdy jedna z měřených hodnot vyšla velmi vysoká a nelze tak zcela jasně říci k jakému snížení pevnosti zde dochází. Nejvíce pak byla pevnost výsledného geopolymery snížena přítomností KI . Jako zcela nevyhovující se projevila přítomnost KH_2PO_4 v geopolymeryzační směsi, kdy v přítomnosti tohoto kontaminantu nebylo možné připravit reprezentativní vzorek pevného geopolymery. Jeho případná přítomnost v reakční směsi je tedy nežádoucí.

FTIR analýza výsledných produktů poukázala na vznik geopolymerní struktury se sníženým množstvím vody ve srovnání s nekontaminovaným geopolymerem. Možný vliv na výslednou strukturu produktu, se projevil v případě kontaminace K_2SO_4 .

V případě XRD analýzy byla ve většině případů prokázána amorfní struktura výsledného produktu. Pouze v případě přídavku K_2SO_4 a KH_2PO_4 byla pozorována krystalická fáze ve vzniklém geopolymery.

SEM analýza pak poukazuje na odlišnost vzniklých částic produktu, u nichž je však vždy patrná hrana, nevznikaly zde tedy kulovité částice.

Testem vyluhovatelnosti bylo zjištěno, že došlo k vyluhování veškerého sledovaného kontaminantu ve všech případech kromě K_2SO_4 , kdy bylo vyluhováno pouze poloviční množství kontaminantu z dávkovaného množství. Nepřítomnost sledovaných kontaminantů byla potvrzena i EDS analýzou, ale i již zmíněnou FTIR analýzou.

Při pozorování vzorků pomocí TGA analýzy se projeví odlišnosti opět v případě KH_2PO_4 ale také i v případě K_2SO_4 a KNO_2 , kdy byl sledován vznik více maxim naznačujících vedle vody přítomnost jiné tepelně rozložitelné látky.

Obecně lze tedy říci, že přítomnost sledovaných aniontů ve většině případů nezabraňuje vzniku geopolymery. Nedochozí však k jejich imobilizaci a dochází ke snížení pevnosti výsledného produktu. Nejvíce ovlivňuje vzniklý produkt přítomnost síranů a dusitanů. Výjimku ve všech měřeních pak tvořil dihydrogenfosforečnan, jehož zvýšená přítomnost je nežádoucí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KOŠOVÁ, G.: *Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů*. Chemické listy, 2005, vol. 99, s. 411-420, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2013-02-24]. Dostupné z WWW: < http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_06_411-420.pdf >
- [2] KOPLÍK, J.: *Inhibice nebezpečných látek v alumináto-silikátový systémech*. Brno, 2012. 99 s. Doktorská práce. VUT v Brně. [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupné z WWW: < http://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=52511 >
- [3] KALINA, L.: *Syntéza aluminosilikátových systémů na bázi geopolymérů orientovaná na využívání sekundárních surovin*. Brno, 2011. 107 s. Doktorská práce. VUT v Brně. [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupné z WWW: < http://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=49244 >
- [4] SLAVÍK, R.: *Studium reakčních podmínek geopolymérace*. Zlín, 2005. 72 s. Diplomová práce. UTB ve Zlíně
- [5] MLEZIVA, J.; KÁLAL, J.: *Základy makromolekulární chemie*. Praha, SNTL / ALFA, 1986. 384 s.
- [6] STOKLASA, K., *Makromolekulární chemie I*, Skripta [online]. [cit. 2013-01-15]. Dostupné z WWW: < http://vitani-prvnacku.ic.cz/podkl/Skripta_MMCH_I.pdf >
- [7] FILÁK, A.: *Studium mechanismu a produktů anorganických polykondenzačních reakcí*. Zlín, 2011. 81 s. Diplomová práce. UTB ve Zlíně
- [8] MELAR, J.: *Studium polykondenzace křemičitanu s hydroxohlinitanem ve vodném roztoku*. Zlín, 2008. 62 s. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.
- [9] KUČERA, M.: *Vznik makromolekul I*. VUT v Brně, VUTIU, 2003. 172 s.
- [10] PROKOPOVÁ, I.: *Makromolekulární chemie*. Skripta VŠCHT Praha, 2007. 207 s.
- [11] *Geopolymery* [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupný z WWW: < http://www.matrix-2012.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=1149:geopolymery >
- [12] OPRAVILOVÁ, J.: *Studium přípravy kopolymeru z ložového produktu fluidního spalování uhlí (FBC-BA)*. Zlín, 2007. 81 s. Diplomová práce. UTB ve Zlíně

- [13] *GeopolymerValley: Nitky směřují do České Republiky* [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupný z WWW: < <http://www.enviweb.cz/find?search=geopolymer> >
- [14] *Egyptské pyramidy - používaly se rampy, zvedací stroje nebo se dělaly z geopolymerů? (1. díl)* [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupný z WWW: < <http://hledani.gnosis9.net/view.php?cislocclanku=2008080010> >
- [15] KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D.: *Geopolymerisation: A reviewanprospects-forthemineralsindustry*. MineralsEngineering. 2007, vol. 20, no. 14, s. 1261-1277. ISSN: 0892-6875. [online]. [cit. 2013-01-20]. Dostupný z WWW: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268750700204X> >
- [16] PROVIS, J.L; WALLS, P.A; VAN DEVENTER, J.S.J.: *GeopolymerisationKinetics. 3. EffectsofCs and SrSalts*. ChemicalEngineering Science. 2008, vol. 63, no. 18 s. 4480-4489. ISSN:0009-2509.[online]. [cit. 2013-01-20]. Dostupné z WWW: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250908003321> >
- [17] TSAI, Y.; a kol.:*Solid-state NMR Study ofGeopolymerPrepared by Sol-gel Chemistry*. Journalof Solid StateChemistry. 2010, vol. 183, no. 12 s. 3017-3022. ISSN:0022-4596.[online]. [cit. 2013-01-20]. Dostupné z WWW: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459610004627> >
- [18] PROVIS, J.L; VAN DEVENTER, J.S.J.:*GeopolymerisationKinetics. 1. in SituEnergy-dispersive X-rayDiffraction*. ChemicalEngineering Science. 2007, vol. 62, no. 9 s. 2309-2317. ISSN:0009-2509.[online]. [cit. 2013-01-23]. Dostupné z WWW: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907000814> >
- [19] HE, J.; a kol.:*TheStrength and MicrostructureofTwoGeopolymersDerivedfromMetakaolin and RedMud-flyAshAdmixture: A Comparative Study*. Construction and BuildingMaterials. 2012, vol. 30, no. 180, p. 80-91. ISSN:0950-0618.[online]. [cit. 2013-01-23]. Dostupné z WWW: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181100688X> >
- [20] ŠKVÁRA, F.: *Alkaliactivatedmaterialsorgeopolymers?*. Intern. Conf. Alkaliactivatedmaterials Praha, 2007, vol. 17, s.185-198.[online]. [cit. 2013-02-27]. Dostupné z WWW: < http://www.geopolymer.eu/aitom/upload/documents/publikace/2007/2007_03_173.pdf >

- [21] CRIADO, M.; CRIADO, M.; JIMENEZ, A. F.; PALOMO, A.: *Effect of Sodium Sulfate on the Alkali Activation of Fly Ash*. Cement and Concrete Composites, Sept, 2010, Vol.32(8), P.589(6). 2010, vol. 32, no. 8589. ISSN:0958-9465.[online]. [cit. 2013-01-23]. Dostupné z WWW: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946510000739> >
- [22] BLACKFORD, M.G.; HANNA, J.V.; PIKE, K.J.; VANCE, E.R.; PERERA, D.S.: *Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization*. Journal of the American Ceramic Society 2007, vol 90 (4), s. 1193–1199. [online]. [cit. 2013-02-23]. Dostupné z WWW: < <http://ehis.ebscohost.com/eds/pdfviewer/pdfviewer?sid=c324d251-1e34-44bd-94b1-563fc7157ce0%40sessionmgr112&vid=2&hid=110> >
- [23] ČAPEK, L.; BOTKOVÁ, Š.; SMOLÁKOVÁ, L.; PRIECEL, P.; BULÁNEK, R.; ČIČMANEC, P.; KUTÁLEK, P.; HÁJEK, M.: *Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích*. Cemagazin, 2011, vol. 4. [online]. [cit. 2013-02-23]. Dostupné z WWW: < [http://www.chemagazin.cz/Archiv-casopisu-H37/4-2011-\(Pevne-a-sypke-latky-nanomaterialy\)-C908/](http://www.chemagazin.cz/Archiv-casopisu-H37/4-2011-(Pevne-a-sypke-latky-nanomaterialy)-C908/) >
- [24] BRYCH, P.: *Zeolity*. [online]. [cit. 2013-03-5]. Dostupný z WWW: < <http://zeolity.brych.cz/index.php> >
- [25] *Zeolity*. [online]. [cit. 2013-03-5]. Dostupný z WWW: < <http://www.zeopol.com/zeolity.htm> >
- [26] *Zeolites structure and types*. [online]. [cit. 2013-03-5]. Dostupný z WWW: < <http://www.lenntech.pl/zeolites-structure-types.htm> >
- [27] DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; SEPAROVIC, F.; VAN DEVENTER, J. S. J.: *Effect of alkali activation on aluminum incorporation in geopolymeric gels*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, vol 44 (4). S. 832-839 [online]. [cit. 2013-02-19]. Dostupný z WWW: < <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ie0494216> >
- [28] DESBATS-LE CHEQUER CH.; FRIZON, F.: *Impact of sulfate and nitrate incorporation on potassium- and sodium-based geopolymers: geopolymerization and materials properties*. Journal of Materials Science, 2011, vol. 46, s. 5657-5664 [online]. [cit. 2013-02-19]. Dostupný z WWW: < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-011-5516-6#page-1> >

- [29] SONGPIRIYAKIJ, S.; KUBPRASIT, T.; JATURAPITAKKUL, CH.; CHINDAPRASIRT, P.: *Compressivestrength and degreeofreactionofbiomass-and flyash-basedgeopolymer*. Construction and BuildingMaterials, 2010, vol. 24, s. 236-240. [online]. [cit. 2013-02-19]. Dostupný z WWW:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061809003109> >
- [30] YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; ALSHAAER, M.; KHALILI, F.; RAHIER, H.: *Degreeofreactivityoftwo kaoliniticminerals in alkalisolutionusingzeolitictufforsilicasandfiller*. Ceramics International, 2012, vol. 38, s. 5061-5067. [online]. [cit. 2013-02-20]. Dostupný z WWW:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212002222> >
- [31] HOLZBECHER, Z.; CHURÁČEK, J. A KOL.: *Analytická chemie*. Praha, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987. 664 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DTG	Diferenciální termo-gravimetrická (křivka)
EDS	Elektronově disperzní spektrometrie
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
IR	Infračervená spektroskopie
ISE	Iontově selektivní elektroda
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TGA	Termo-gravimetrie
VIS	Viditelné spektrum
XRD	Rentgenová difrakční analýza
XRF	Rentgenová fluorescenční analýza

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Předpokládaný vzhled struktury geopolymery [2,20]	20
Obr. 2 Znárodnění obecné struktury zeolitu [26].....	24
Obr. 3 Příklad konduktometrické titrační křivky pro stanovení přesné koncentrace zásobního roztoku hydroxidu draselného.....	37
Obr. 4 Závislost doby vzniku gelu na koncentraci kontaminantu KCl.....	52
Obr. 5 Závislost doby gelovatění na koncentraci kontaminantu KNO ₃	53
Obr. 6 Závislost logaritmu doby gelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel bez přídavku kontaminantu	54
Obr. 7 Závislost přirozeného logaritmu doby zgelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s přídavkem KCl.....	55
Obr. 8 Závislost přirozeného logaritmu doby zgelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s přídavkem KNO ₃	55
Obr. 9 Závislost logaritmu doby gelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro sledované systémy bez přídavku kontaminantu a s různým přídavkem KCl	57
Obr. 10 FTIR spektrum promytého gelu s obsahem KCl	58
Obr. 11 FTIR spektrum promytého gelu s obsahem KNO ₂	58
Obr. 12 XRD spektrum vysušeného gelu po přídavku KCl.....	60
Obr. 13 XRD spektrum vysušeného gelu po přídavku KNO ₂	60
Obr. 14 SEM snímky promytého gelu s přídavkem KNO ₃	61
Obr. 15 SEM snímky promytého gelu s přídavkem KNO ₂	62
Obr. 16 SEM snímky promytého gelu s přídavkem KH ₂ PO ₄	62
Obr. 17 DTG křivka pro vzorek s obsahem KNO ₂	64
Obr. 18 DTG křivka pro vzorek gelu s obsahem KNO ₃	64
Obr. 19 DTG křivka pro vzorek s obsahem KH ₂ PO ₄	65
Obr. 20 FTIR spektrum geopolymery bez přídavku kontaminantu.....	68
Obr. 21 FTIR spektrum geopolymery s obsahem KCl	69
Obr. 22 FTIR spektrum geopolymery s obsahem KH ₂ PO ₄ s přídavkem 20 ml destilované vody.....	69
Obr. 23 FTIR spektrum geopolymery s obsahem K ₂ SO ₄	71
Obr. 24 Naměřené XRD spektrum pro geopolymery bez přídavku kontaminantu	72
Obr. 25 Naměřené XRD spektrum pro geopolymery s obsahem KCl.....	73

Obr. 26 Naměřené XRD spektrum pro geopolymery s obsahem KH_2PO_4 s přidavkem 45 ml destilované vody.....	73
Obr. 27 SEM snímky promytého geopolymery bez přidavku kontaminantu	74
Obr. 28 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem KH_2PO_4	75
Obr. 29 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem KNO_2	75
Obr. 30 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem KNO_3	76
Obr. 31 SEM snímky promytého geopolymery s přidavkem K_2SO_4	76
Obr. 32 SEM snímky promytého geopolymery s údavkem KCl	77
Obr. 33 DTG křivka pro vzorek geopolymery bez přidavku kontaminantu.....	79
Obr. 34 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KNO_2	79
Obr. 35 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KNO_3	80
Obr. 36 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KH_2PO_4 s přidavkem 45 ml vody	80
Obr. 37 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem KCl	81
Obr. 38 DTG křivka pro vzorek geopolymery s obsahem K_2SO_4	81

SEZNAM TABULEK

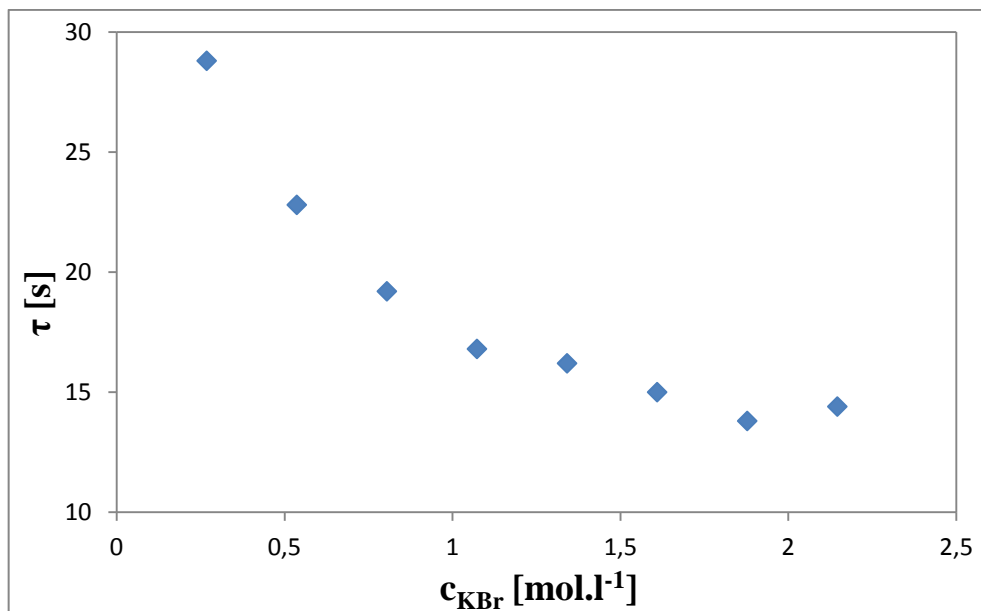
Tab. 1 Vypočtené navážky sledovaných kontaminantů pro přípravu gelů	40
Tab. 2 Vypočtené navážky dusičnanu draselného	40
Tab. 3 Navážky použitých draselných solí pro sledování vlivu na dobu gelovatění za různých teplot	42
Tab. 4 Navážky draselných solí pro přípravu gelů v objemu 500 ml	43
Tab. 5 Navážky draselných solí použité pro přípravu pevných geopolymerů	44
Tab. 6 Navážky geopolymerů pro test vyluhovatelnosti po 60 nebo 120 dnech a na nich závislé objemy vody použité pro tyto výluhy.....	46
Tab. 7 Objemy pracovního roztoku pro přípravu kalibračních roztoků.....	48
Tab. 8 Objem pracovního roztoku dusičnanu pro přípravu kalibračních roztoků	49
Tab. 9 Hodnoty směrnic lineárních regresí závislostí logaritmu doby gelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty	57
Tab. 10 Vibrační pásy charakteristické pro sledované promyté gely s přídavkem kontaminantů	59
Tab. 11 Hodnoty naměřené u jednotlivých těles bez přítomnosti i s obsahem sledovaných kontaminantů při stanovení mezí pevnosti v tlaku.....	67
Tab. 12 Vibrační pásy charakteristické pro sledované geopolymery s přídavkem i bez přídavku kontaminantu	70
Tab. 13 Vodivost výluhů po 60 a 120 dnech tvrdnutí geopolymerů.....	83
Tab. 14 Výsledné koncentrace kontaminantů stanovené ve výluzích.....	84

SEZNAM PŘÍLOH

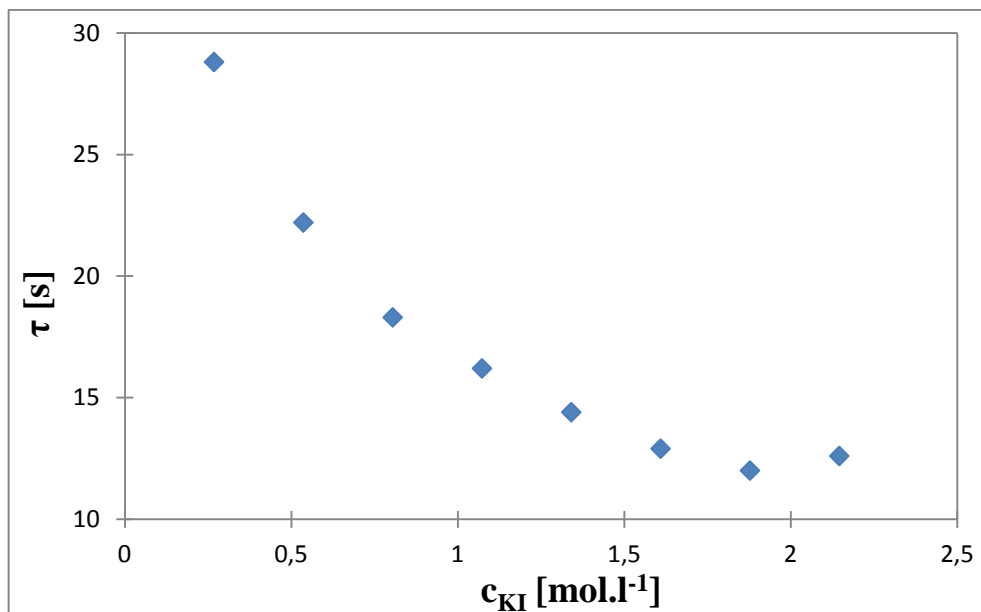
- P I Závislosti doby gelovatění na koncentraci kontaminantu KBr a KI
- P II Závislost doby gelovatění na koncentraci kontaminantu KNO_2
- P III Závislosti logaritmu doby gelovatění na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s obsahem KBr nebo KI
- P IV Závislost logaritmu doby gelovatěné na tisícínásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s obsahem KNO_2
- P V FTIR spektra pro gely s přidavkem KBr a KI
- P VI FTIR spektra pro gely s přidavkem KNO_3 a KH_2PO_4
- P VII XRD spektra pro gely s obsahem KBr a KI
- P VIII XRD spektra pro gely s obsahem KNO_3 a KH_2PO_4
- P IX FTIR spektra pro geopolymery s přidavkem KBr a KI
- P X FTIR spektra pro geopolymery s přidavkem KNO_3 a KNO_2
- P XI FTIR spektrum pro geopolymer s obsahem KH_2PO_4 a přidavkem 45 ml destilované vody
- P XII XRD spektra pro geopolymery s přidavkem KBr a KI
- P XIII XRD spektra pro geopolymery s přidavkem KNO_2 a KNO_3
- P XIV XRD spektra pro geopolymery s přidavkem KH_2PO_4 a 20 ml destilované vody a K_2SO_4

PŘÍLOHA I: Závislosti doby gelovatění na koncentraci kontaminantu KBr a KI

Závislost pro kontaminant KBr:

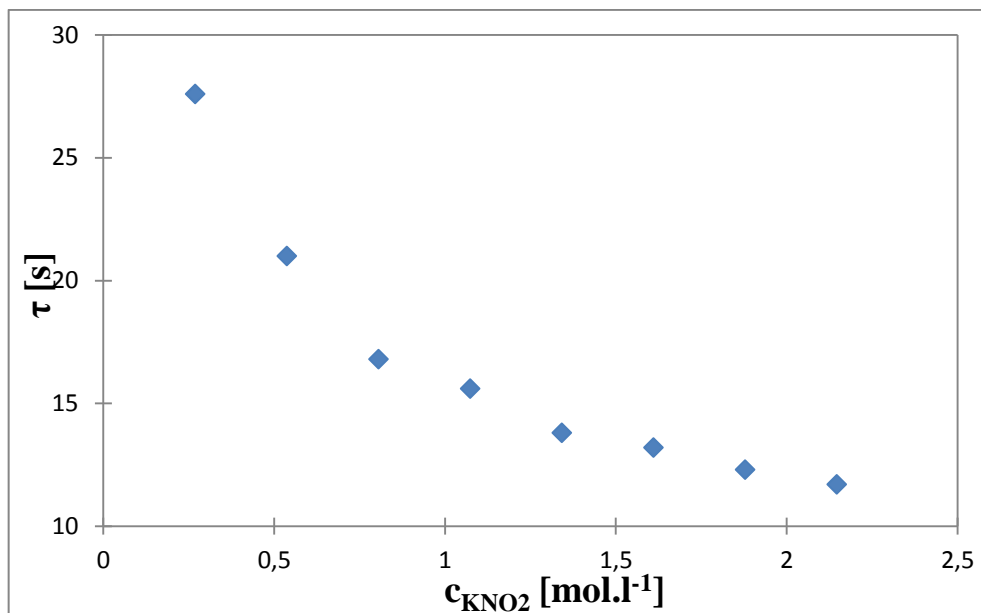


Závislost pro kontaminant KI:



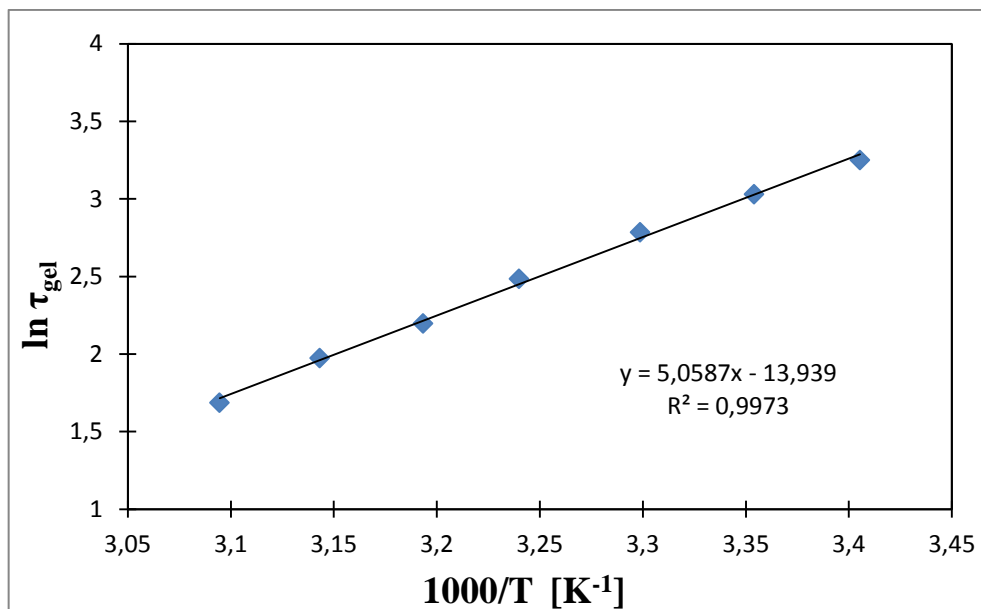
PŘÍLOHA II: Závislost doby gelovatění na koncentraci kontaminantu KNO_2

Závislost pro kontaminant KNO_2 :

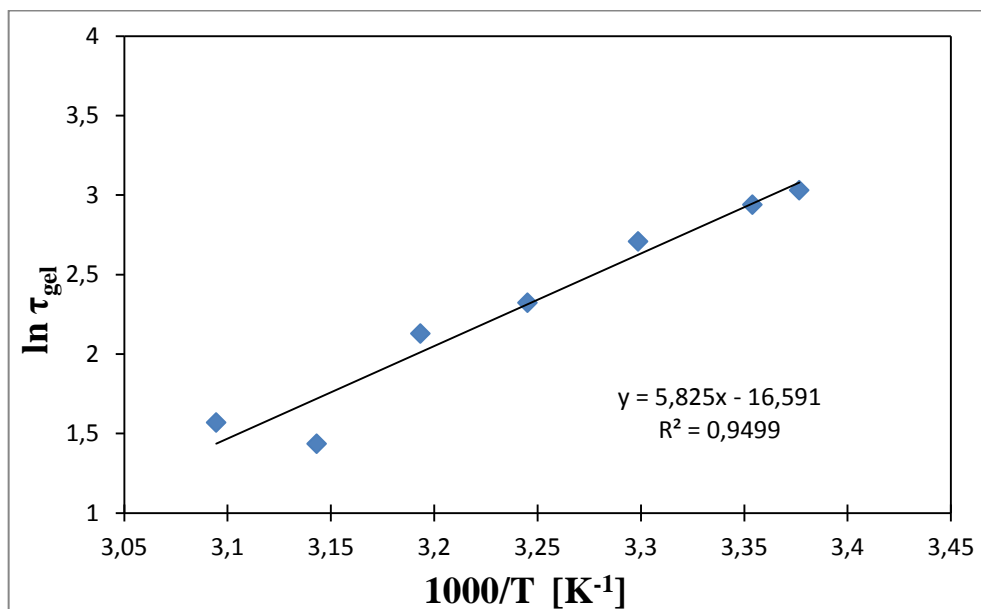


PŘÍLOHA III: Závislosti logaritmu doby gelovatění na tisícinásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s obsahem KBr nebo KI

Přídavek KBr:

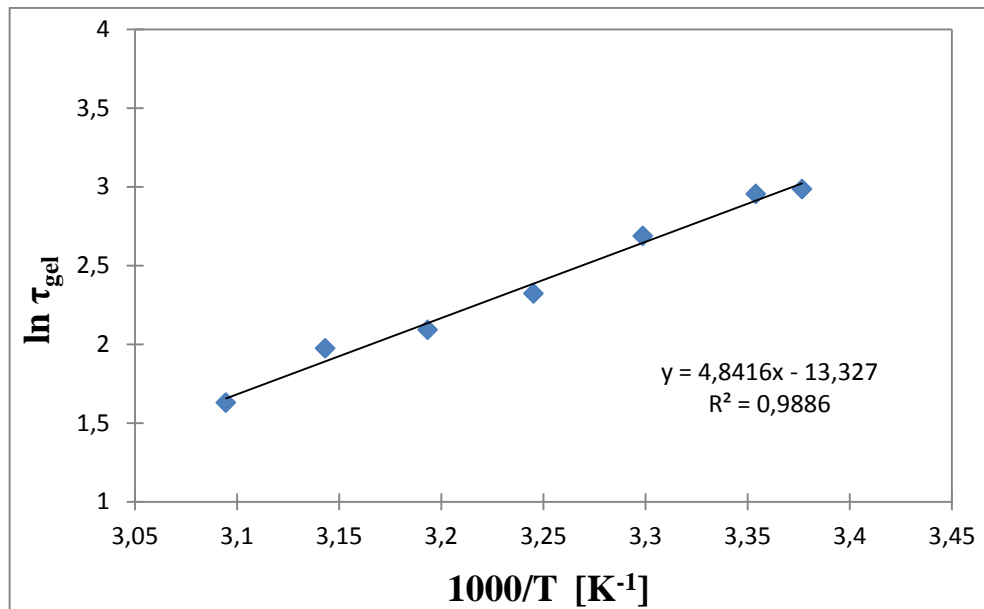


Přídavek KI:



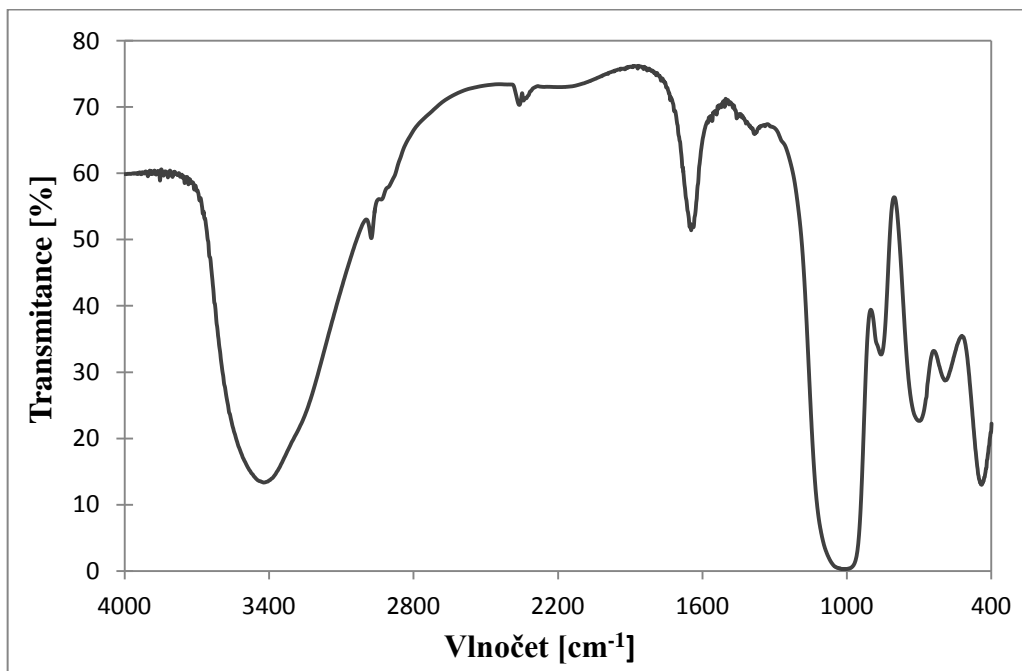
PŘÍLOHA IV: Závislost logaritmu doby gelovatění na tisícinásobku převrácené hodnoty absolutní teploty pro gel s obsahem KNO₂

Přídavek KNO₂:

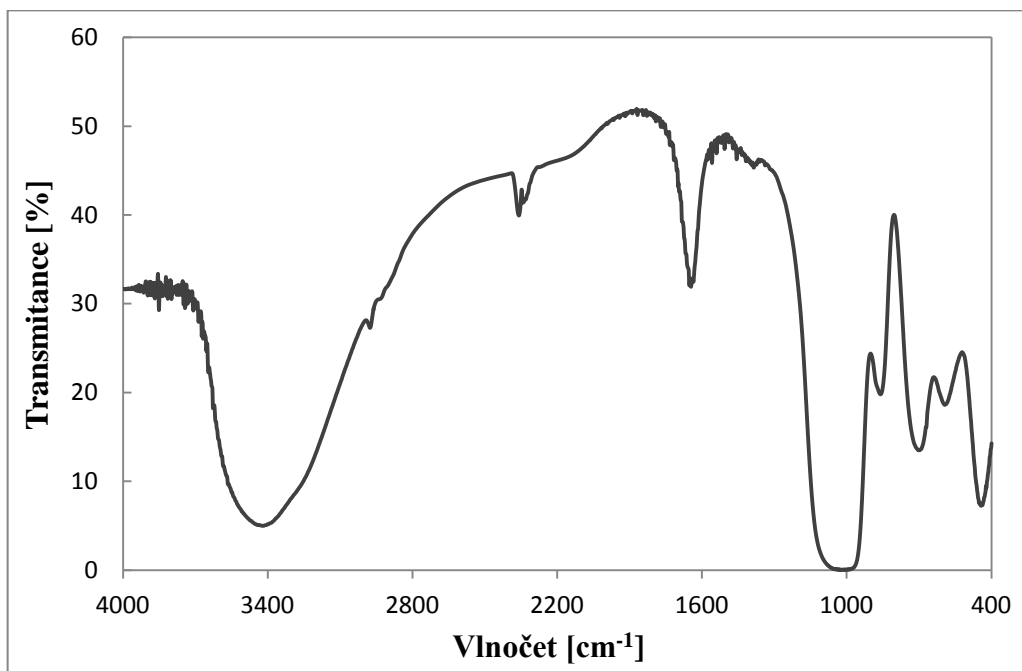


PŘÍLOHA V: FTIR spektra pro gely s přídavkem KBr a KI

Přídavek KBr:

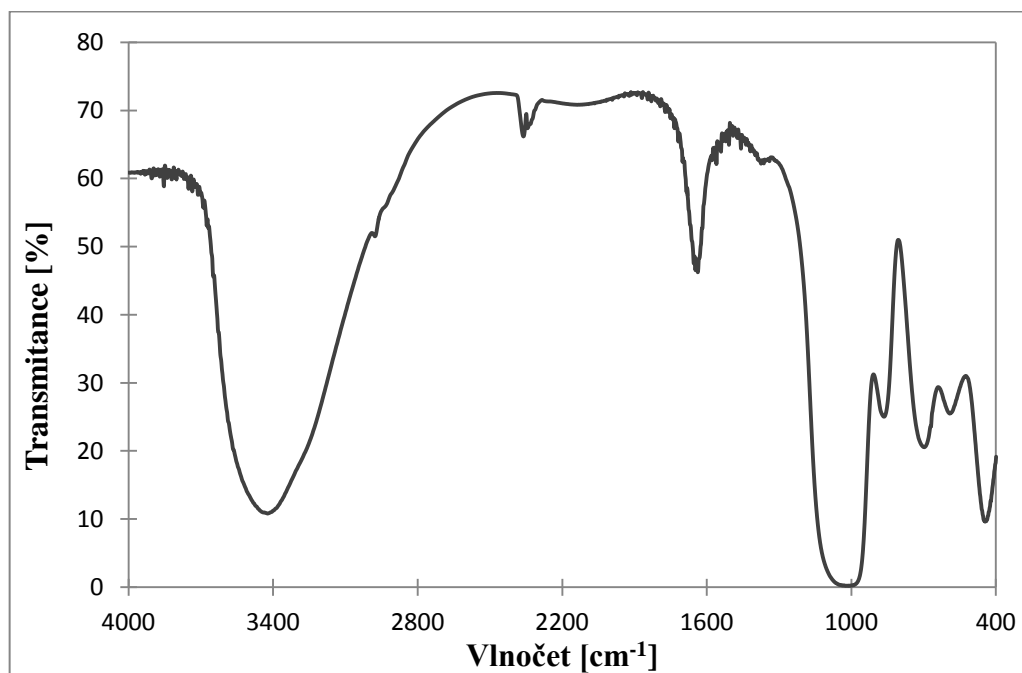


Přídavek KI:

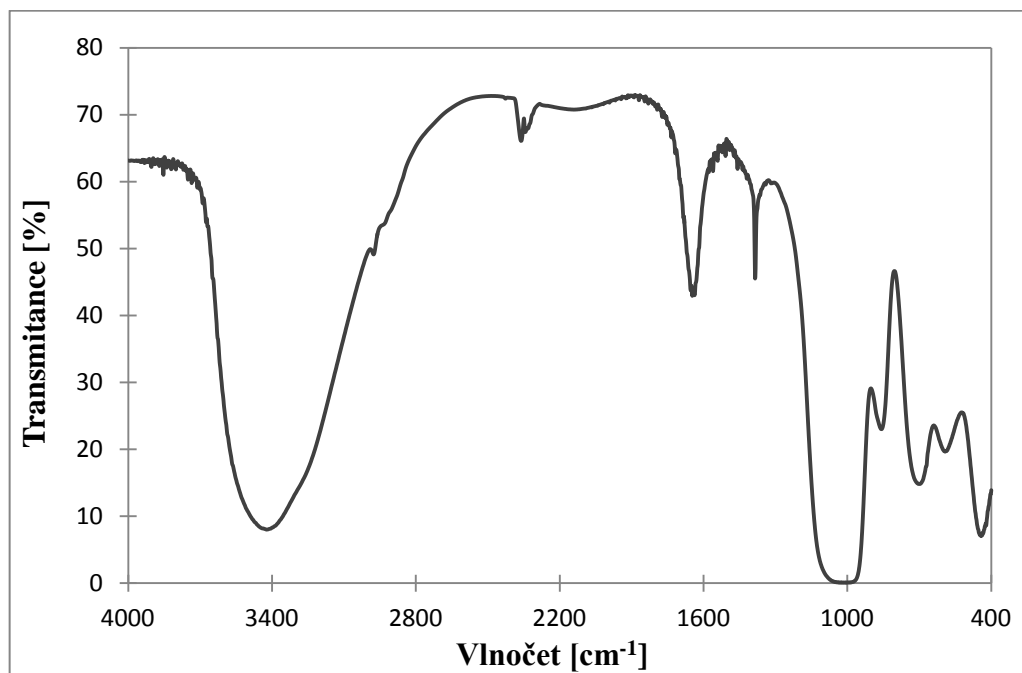


PŘÍLOHA VI: FTIR spektra pro gely s přídavkem KNO_3 a KH_2PO_4

Přídavek KH_2PO_4 :

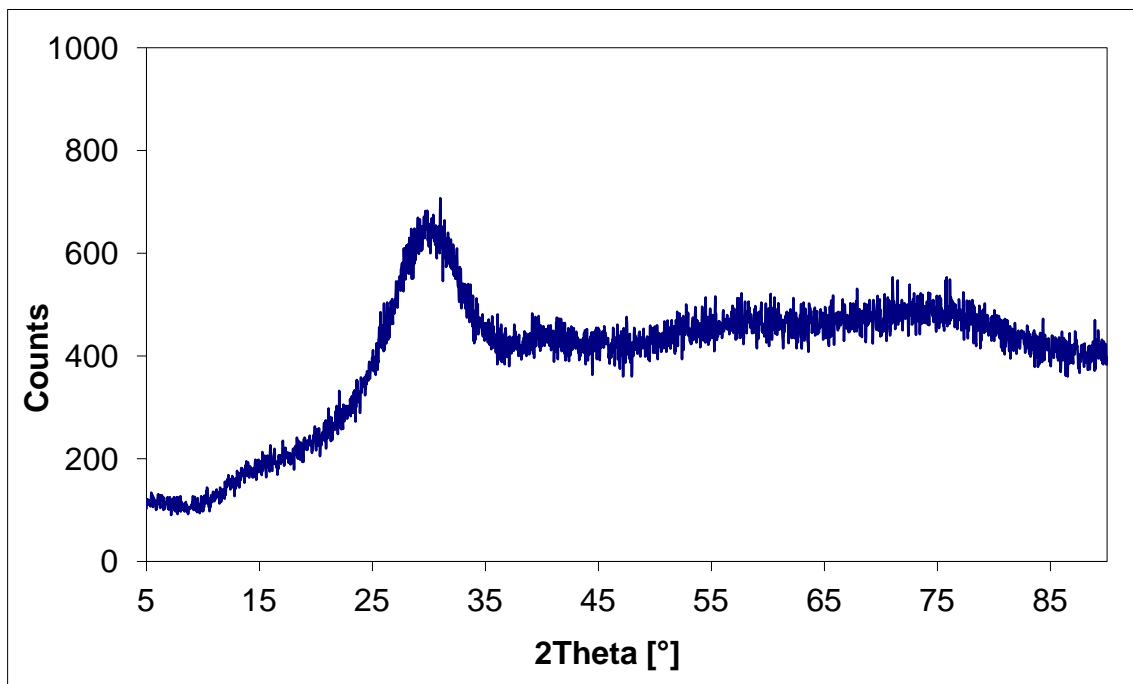


Přídavek KNO_3 :

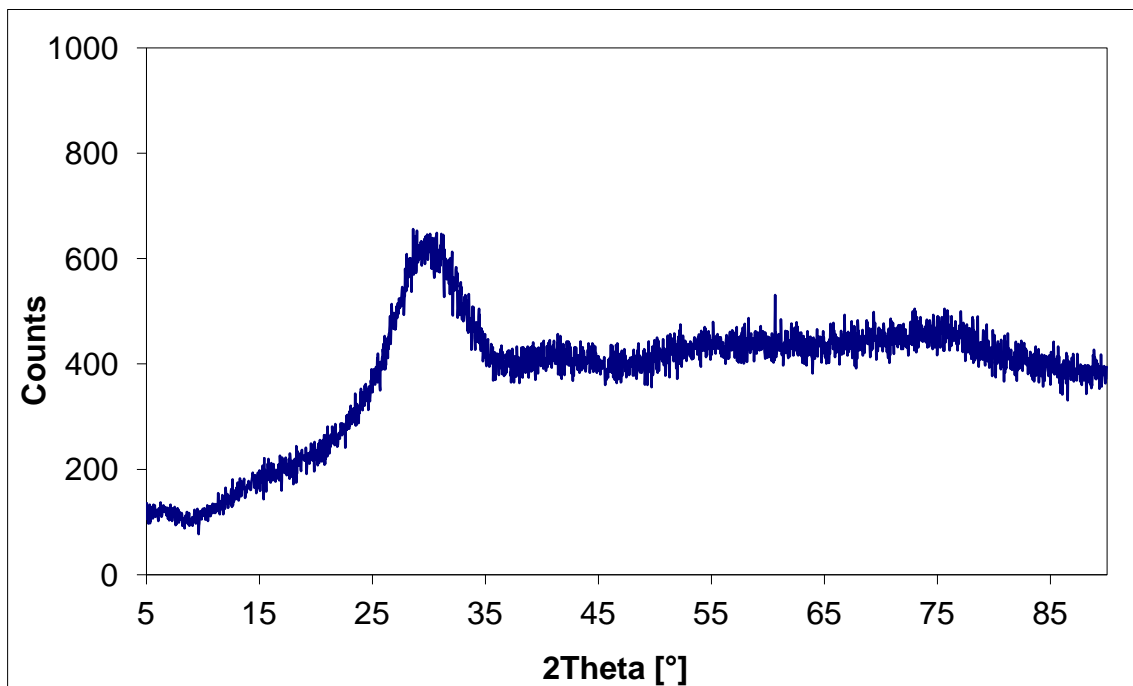


PŘÍLOHA VII: XRD spektra pro gely s obsahem KBr a KI

Přídavek KBr:

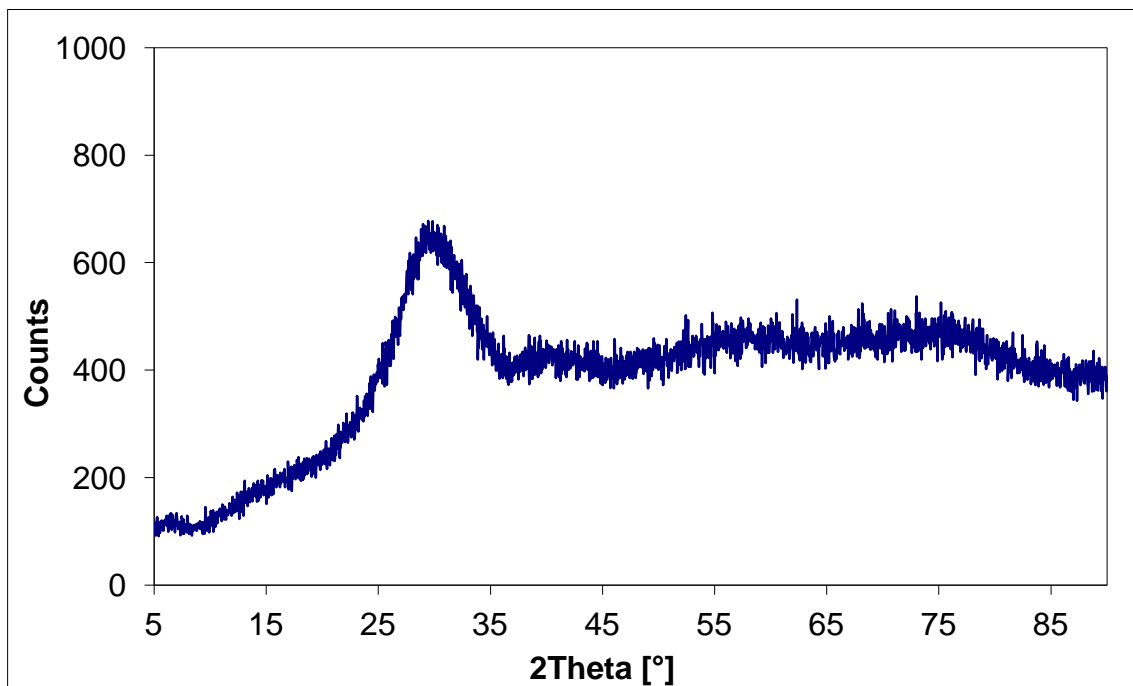


Přídavek KI:

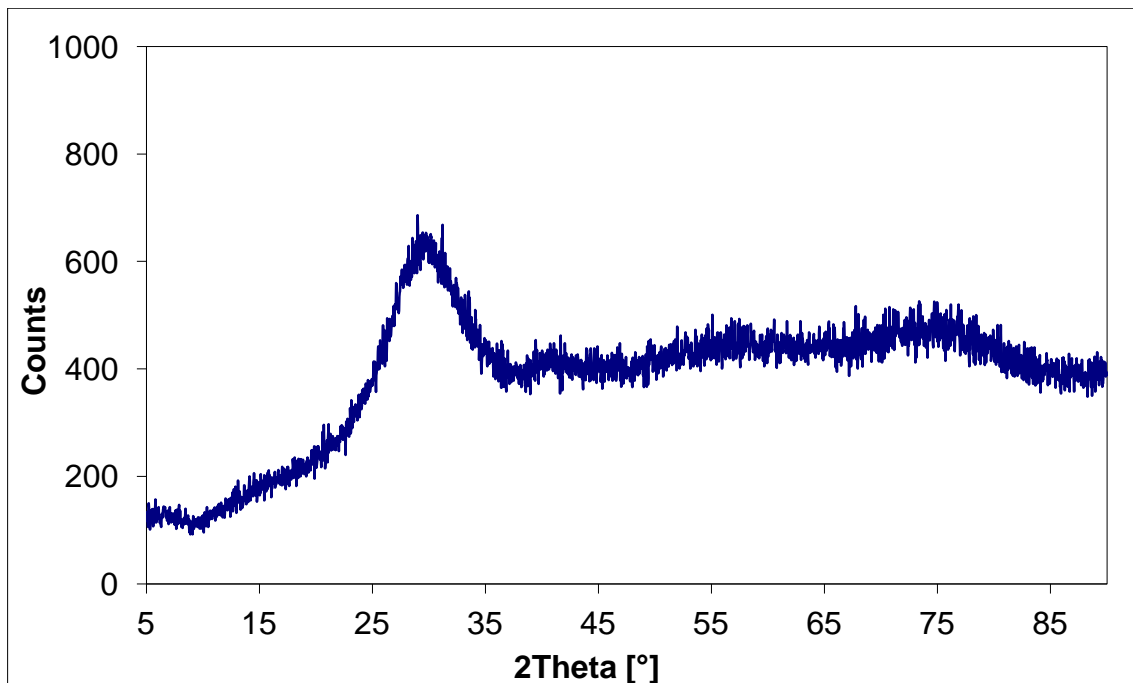


PŘÍLOHA VIII: XRD spektra pro gely s obsahem KNO_3 a KH_2PO_4

Přídavek KNO_3 :

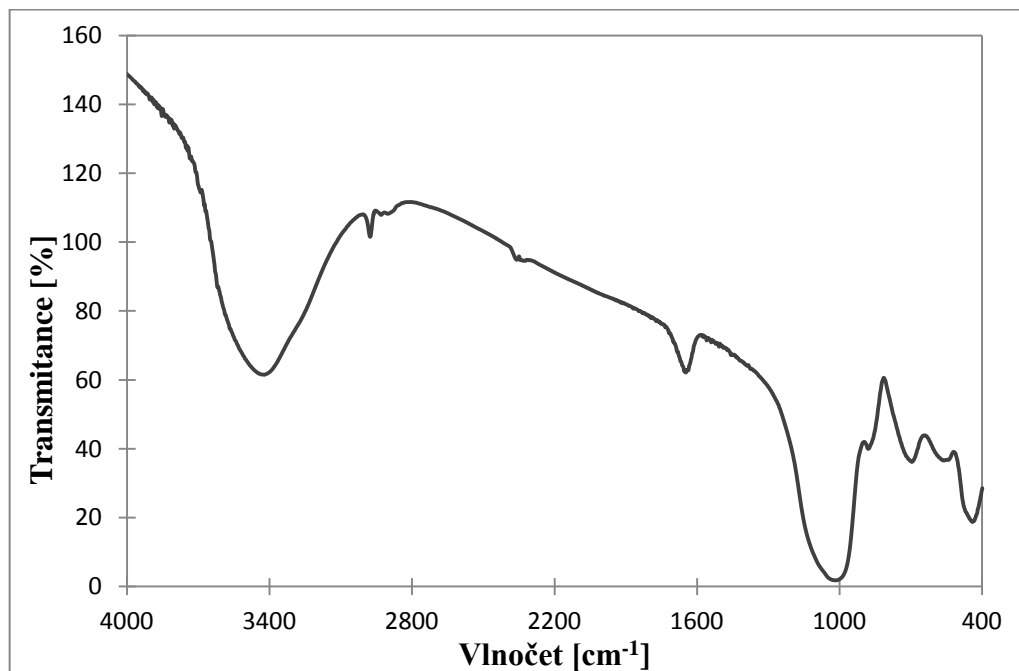


Přídavek KH_2PO_4 :

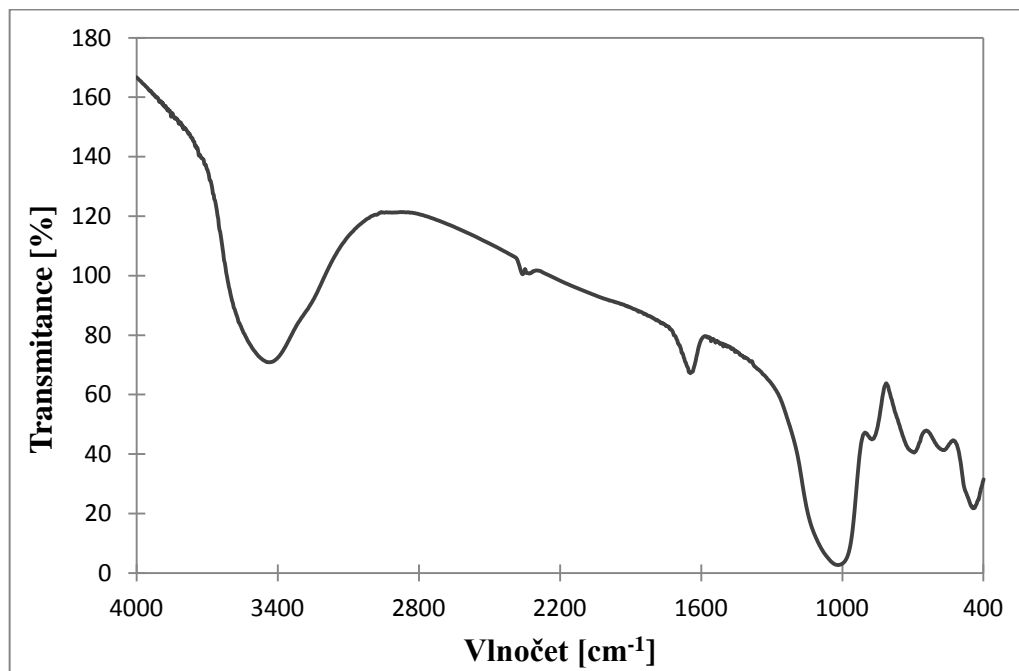


PŘÍLOHA IX: FTIR spektra pro geopolymery s přídavkem KBr a KI

Přídavek KBr:

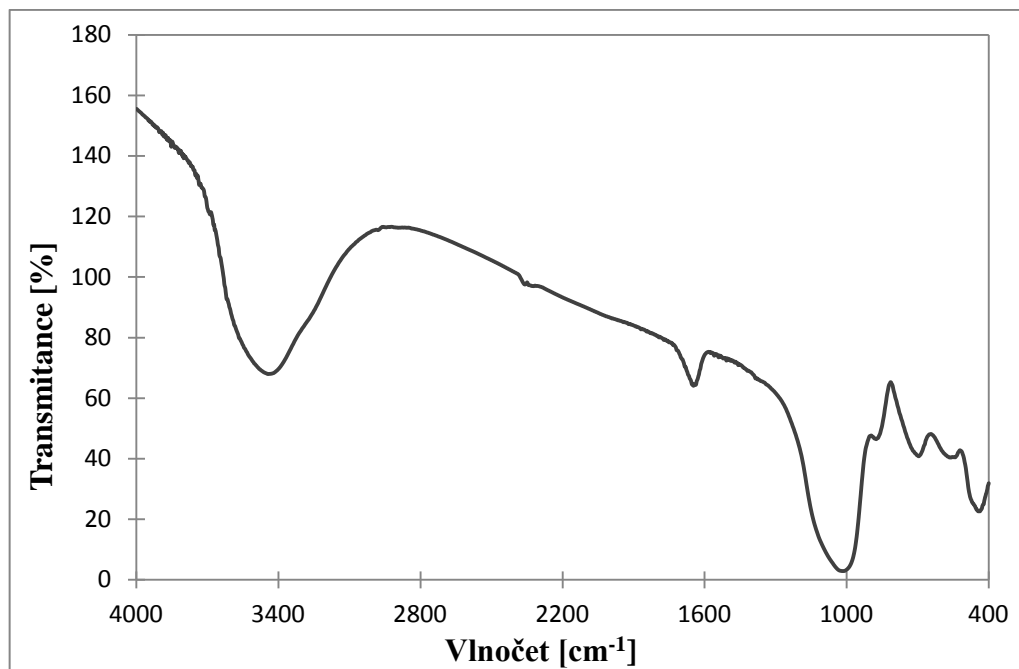


Přídavek KI:

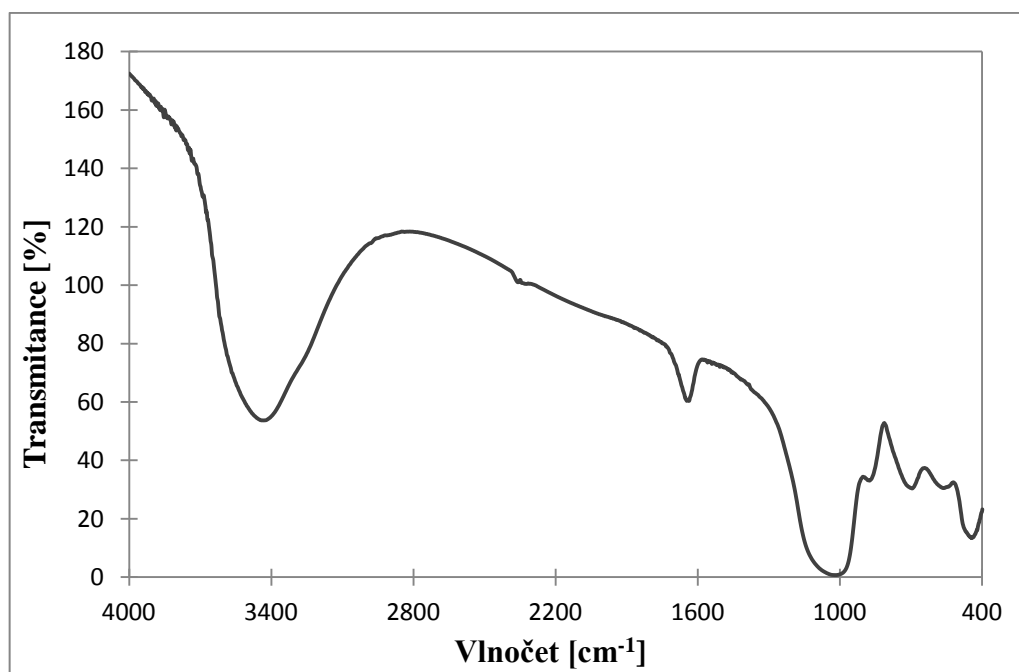


PŘÍLOHA X: FTIR spektra pro geopolimery s přídavkem KNO_3 a KNO_2

Přídavek KNO_3 :

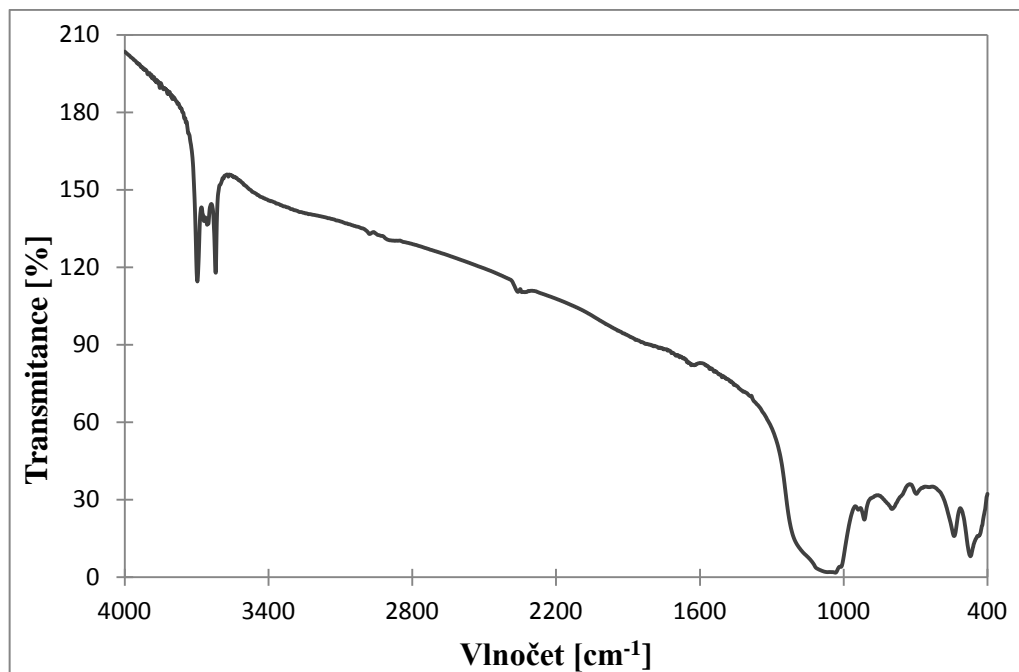


Přídavek KNO_2 :



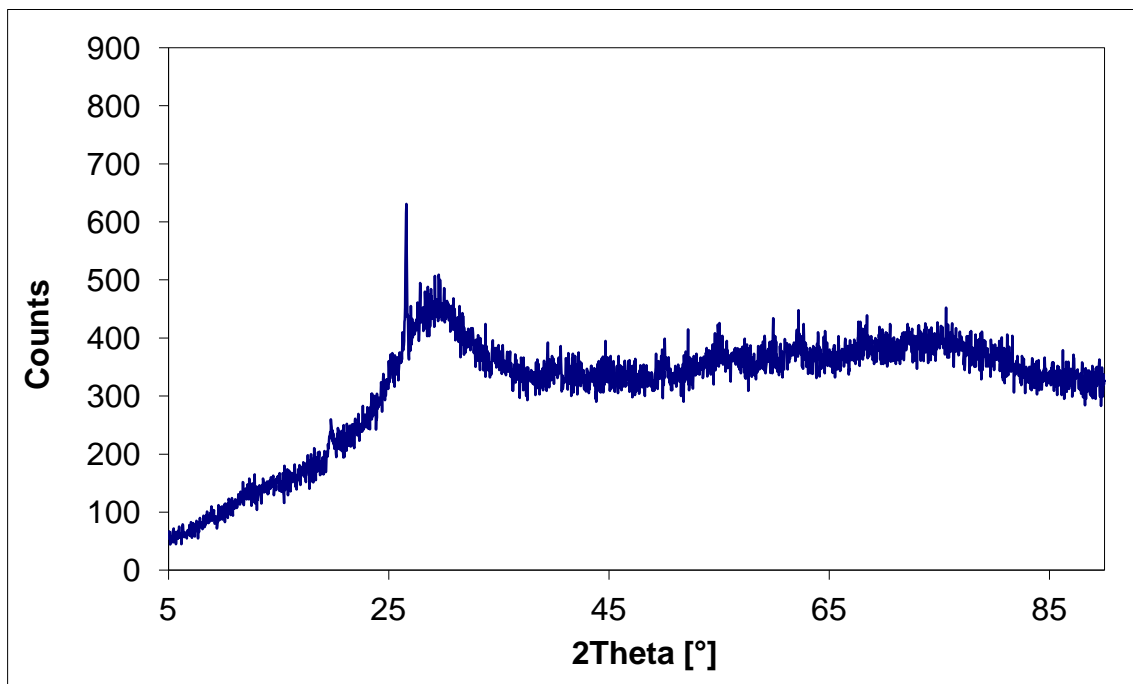
PŘÍLOHA XI: FTIR spektrum pro geopolymer s obsahem KH_2PO_4 a přídavkem 45 ml destilované vody

Přídavek KH_2PO_4 a 45 ml vody:

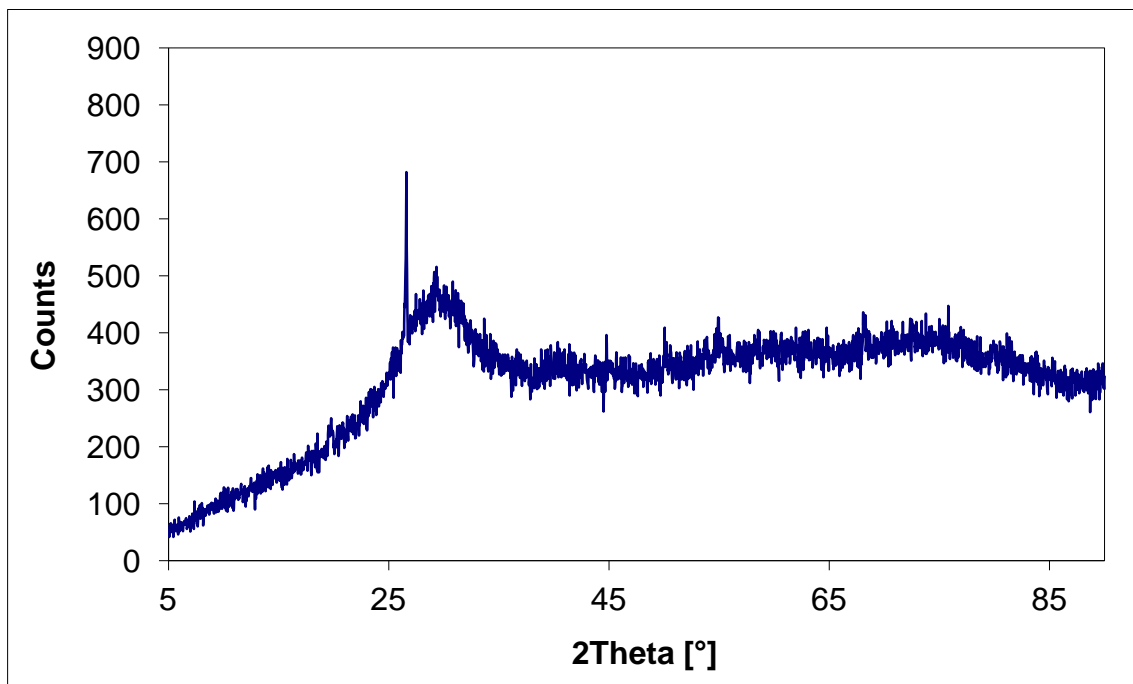


PŘÍLOHA XII: XRD spektra pro geopolimery s přídavkem KBr a KI

Přídavek KBr:

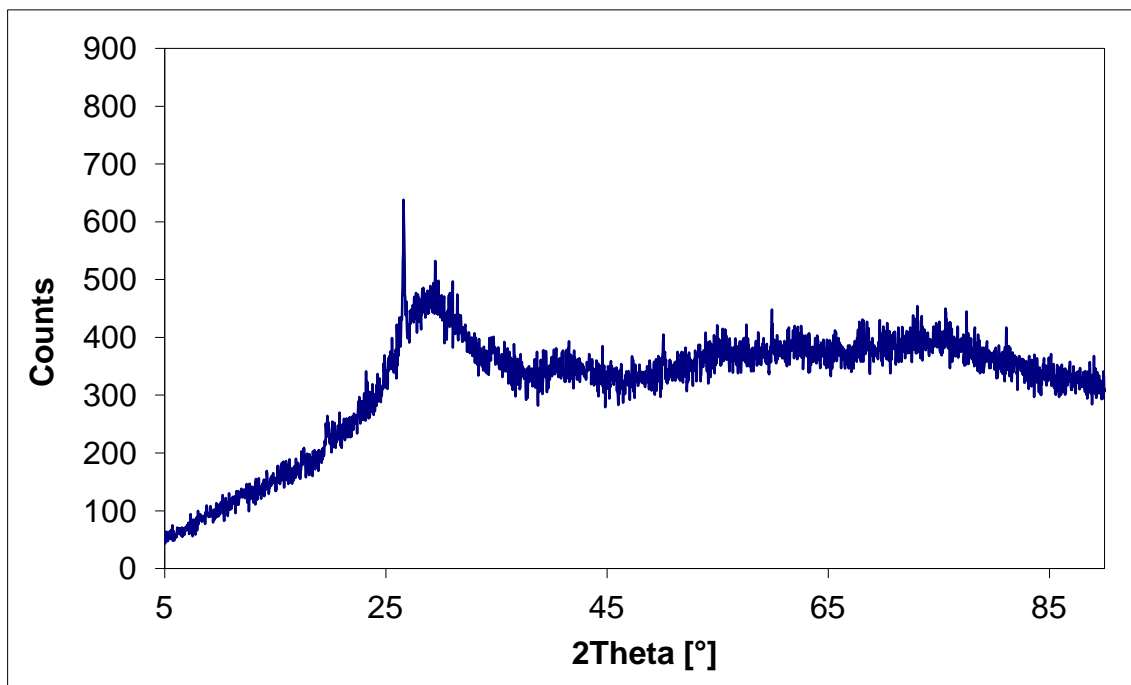


Přídavek KI:

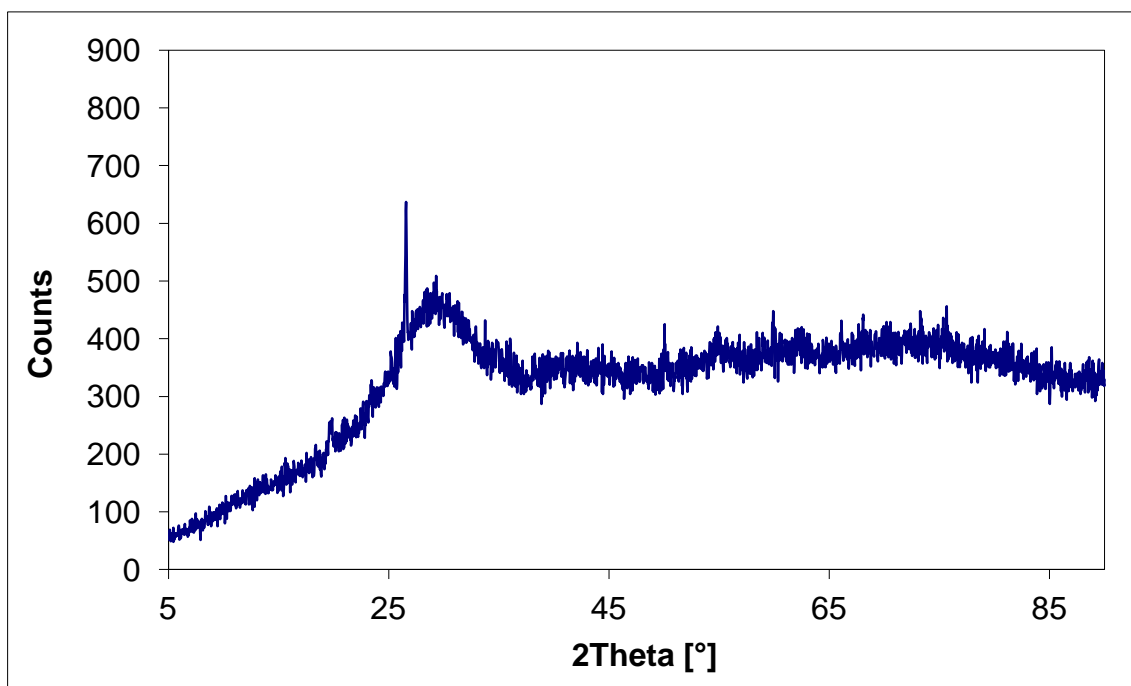


PŘÍLOHA XIII: XRD spektra pro geopolymery s přídavkem KNO_2 a KNO_3

Přídavek KNO_2 :

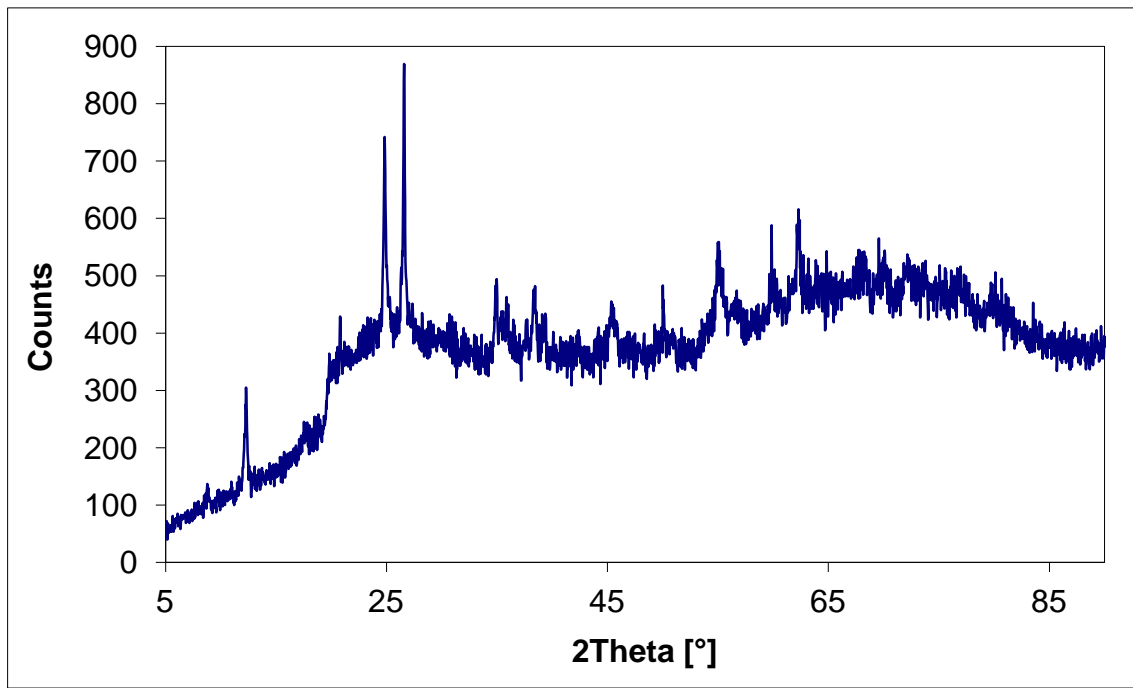


Přídavek KNO_3 :



PŘÍLOHA XIV: XRD spektra pro geopolymery s přídavkem KH_2PO_4 a 20 ml destilované vody a K_2SO_4

Přídavek KH_2PO_4 a 20 ml vody:



Přídavek K_2SO_4 :

