

# Příprava geopolymery z ložového produktu fluidního spalování uhlí

**Jana Opravilová, Roman Slavík, Vratislav Bednařík, Milan Vondruška**

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, e-mail: slavik@ft.utb.cz

## Souhrn

Práce se zabývá testováním možnosti využití ložového produktu fluidního spalování uhlí pro přípravu technicky využitelného geopolymerního materiálu a ověřováním fyzikálně-chemických a mechanických vlastností připravených zkušebních těles. Rovněž je studován vliv proměnlivého chemického složení ložového produktu na vlastnosti připravených geopolymerních těles. Výsledky ukázaly, že kvalita připraveného geopolymery výrazně závisí na chemickém složení testovaného vzorku ložového produktu, při příznivém složení ložového produktu dosahovala pevnost v tlaku až 50 MPa po 90 dnech tvrdnutí, což je více, než pevnost běžného betonu.

**Klíčová slova:** fluidní spalování uhlí, ložový produkt, geopolymery, pevnost v tlaku, mrazuvzdornost, odolnost proti tepelnému šoku.

## 1. Úvod

V posledních letech lze pozorovat stále rostoucí zájem o oblast syntetických anorganických polymerních hlinitokřemičitanových materiálů, označovaných jako geopolymery. Pro přípravu těchto materiálů jsou využívány nejčastěji přírodní vrstevnaté hlinitokřemičitany (fylosilikáty) nebo druhotné suroviny z těžby nerostných surovin, či různé odpady<sup>1-3</sup>. Využitím těchto druhotných surovin lze dosáhnout výrazného snížení výrobních nákladů.

Největší pozornost výzkumu se soustřeďuje na odpady z energetiky a výroby tepla, přičemž jejich využití pro přípravu geopolymery je podmíněno konstantním chemickým a mineralogickým složením, které silně závisí na dané technologii spalování. Nejrozvinutější technologií současnosti je fluidní spalování uhlí<sup>4</sup>, především z pohledu nízkých emisí škodlivin a výhodného ekonomického provozu. Vedlejší produkty, které vznikají při spalovací teplotě okolo 850 °C, mají příznivé chemické složení, což umožňuje jejich využití jako suroviny při geopolymeraci. Velkou předností proti klasické surovině pro geopolymeraci je skutečnost, že ložový produkt není nutno aktivovat kalcinací, což představuje značnou úsporu energie.

Práce se zaměřuje na porovnání fyzikálně-chemických a mechanických vlastností geopolymerních těles, připravených z ložového produktu z fluidního spalování uhlí. Rovněž je posuzován vliv měnícího se chemického složení ložového produktu během topných sezón.

## 2. Experimentální část

### 2.1. Použité materiály

#### *Ložový produkt spalování uhlí (FBC-BA)*

Vzorky FBC-BA pocházejí z moderní teplárny využívající fluidní technologii spalování uhlí. Vzorek FBC-BA 2004 byl odebrán v období zima 2004, kdy byla spalována směs kamenného a hnědého uhlí, a následně byl pomlet na tryskovém mlýnu. Vzorek FBC-BA 2006 byl odebrán v období léto 2006, kdy bylo spalováno pouze hnědé uhlí, a následně pomlet v laboratorním kulovém mlýnu. Orientační chemické složení odebraných vzorků ložového produktu bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) a je uvedeno v **tabulce 1**. Hnědé uhlí obsahuje větší množství síry než kamenné uhlí, a z tohoto důvodu při jeho spalování je třeba přidávat do spalovací směsi více vápence pro odsíření. Výsledný ložový produkt proto obsahuje značně větší množství Ca.

**Tabulka 1: Chemické složení použitých materiálů stanovené pomocí XRF**

Oxidy	FBC-BA 2004	FBC-BA 2006	Kaolinitický jíl
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,5%	19,0%	23,9%
SiO <sub>2</sub>	38,2%	24,1%	67,2%
K <sub>2</sub> O	1,1%	0,4%	0,24%
CaO	17,9%	28,1%	0,12%
TiO <sub>2</sub>	1,3%	1,3%	0,37%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5%	5,2%	0,35%

#### *Kalcinovaný kaolinitický jíl (metakaolin)*

Použitý kaolinitický jíl byl poskytnut firmou Sklopísek Střeleč, a. s. Vzorek je vedlejším produktem těžby sklářského písku a byl aktivován žiháním v muflové peci při teplotě 750 °C po dobu 6 hodin (standardní způsob aktivace klasické geopolymerační suroviny). Chemické složení je uvedeno v **tabulce 1**. Tento materiál byl používán jako standardní surovina pro přípravu referenčních zkušebních těles.

#### *Granulovaná vysokopecní struska*

Pro zvýšení pevnosti zkušebních těles připravených ze vzorku FBC-BA 2006 byla použita vysokopecní granulovaná struska velmi jemně mletá – SMS 420, dodaná firmou Kotouč Štramberk, spol. s r. o., Ženklava.

#### *Vodní sklo*

Pro přípravu alkalického roztoku bylo použito sodné vodní sklo (pro vzorek FBC-BA 2004) o složení (60,2 % SiO<sub>2</sub>, 10,8 % Na<sub>2</sub>O a 59 % H<sub>2</sub>O), poskytnuté firmou Vodní sklo a. s., Brno a draselné vodní sklo (pro vzorek FBC-BA 2006), dodané firmou Koma, s. r. o., Ústí nad Labem, jehož chemické složení (26,9 % SiO<sub>2</sub>, 14,6 % K<sub>2</sub>O a 58,5 % H<sub>2</sub>O) bylo stanoveno konduktometrickou titrací<sup>5</sup>.

### 2.2. Příprava zkušebních těles

V prvním kroku byly připraveny alkalické roztoky (směs alkalického hydroxidu s vodním sklem). V druhém kroku přípravy byly smíchány uvedené práškové komponenty a důkladně homogenizovány (asi 5 minut). Následně byly k této směsi přidány připravené alkalické

roztoky a voda. Vše je mícháno po dobu 15 minut v laboratorním hnětači a poté je směs na vibračním stolku (pro redukci vzduchových bublin) vpravena do plastových vzorkovnic válcového tvaru. Po naplnění se formy na 24 hodin uzavřou a zkušební tělesa se nechají tuhnout v klidu při laboratorní teplotě. Poté se formy otevřou a zkušební tělesa se ponechají ve formách tvrdnout až do doby testování, kdy se připravená tělesa z forem vyklopí.

**Tabulka 2: Navážky jednotlivých materiálů pro přípravu geopolymery ze vzorku FBC-BA 2004**

FBC-BA 2004 (g)	0	10	25	50	65	75	90	100
Metakaolin (g)	100	90	75	50	35	25	10	0
Sodné vodní sklo (g)	100	90	85	80	70	65	60	55
5 M-NaOH (ml)	10	9	8	8	7	6	6	5

**Tabulka 3: Navážky jednotlivých materiálů pro přípravu geopolymery ze vzorku FBC-BA 2006**

FBC-BA 2006 (g)	400	400	400	400	400	400	400	400
Vysokopecní struska	0	10	50	80	100	120	150	200
Tetraboritan sodný	20	20	20	20	20	20	20	20
Draselné vodní sklo (g)	97	97	97	97	97	97	97	97
Hydroxid draselný (g)	3	3	3	3	3	3	3	3
H <sub>2</sub> O	125	130	145	155	165	175	185	205

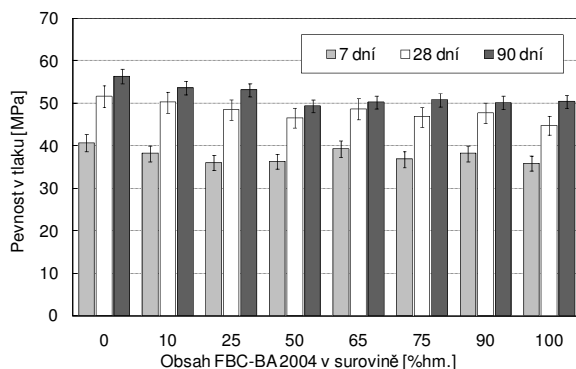
### 2.3. Testování připravených zkušebních těles

Připravená zkušební tělesa geopolymery byla podrobena testu pevnosti v tlaku (po 7, 28 a 90 dnech tvrdnutí) – dle evropské normy EN 14617-15:2005 platné pro testování umělého kamene. Dále testům mrazuvzdornosti (po 28 dnech tvrdnutí) - dle EN 14617-5:2005, které byly prováděny tak, že zkušební tělesa byla podrobena 50, resp. 25 cyklům zmražení (2 hodiny při teplotě -20 °C) a rozmražení (2 hodiny ve vodě při teplotě +20 °C), poté byla u těchto těles změřena hodnota pevnosti v tlaku. Současně byla změřena pevnost v tlaku referenčních zkušebních těles, nepodrobených testům mrazuvzdornosti. Obdobným způsobem bylo prováděno testování odolnosti proti tepelnému šoku (po 28 dnech) – dle EN 14617-6:2005. Zkušební tělesa byla podrobena 50, resp. 25 cyklům sušení (2 hodiny při 80 °C) a máčení (2 hodiny při 20 °C ve vodě) s následným stanovením hodnot pevnosti v tlaku těchto těles a srovnáním pevností s referenčními tělesy.

## 3. Výsledky a diskuse

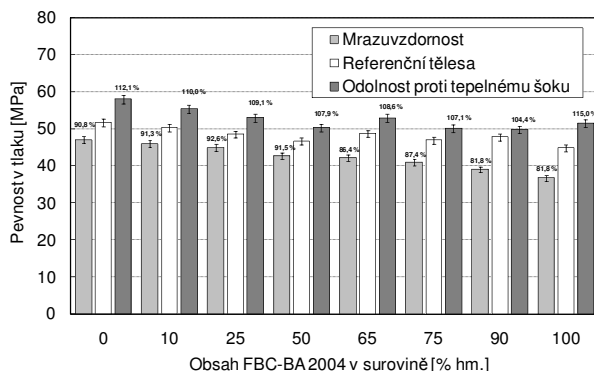
### 3.1. Geopolymery připravené z FBC-BA 2004

Pevnost v tlaku zkušebních těles připravených ze směsí FBC-BA 2004 a metakaolinu se pohybovala okolo hodnoty 50 MPa po 90 dnech (**obrázek 1**). Tyto příznivé výsledky naznačují, že FBC-BA 2004 by měl velký potenciál pro využití při přípravě geopolymery. Pevnost v tlaku je však jen jednou z podmínek, pro úspěšné použití v praxi. Materiál musí vykazovat také dobrou odolnost proti mrazu a tepelným šokům.



**Obrázek 1: Závislost pevnosti v tlaku na obsahu FBC-BA ve směsi<sup>3</sup>**

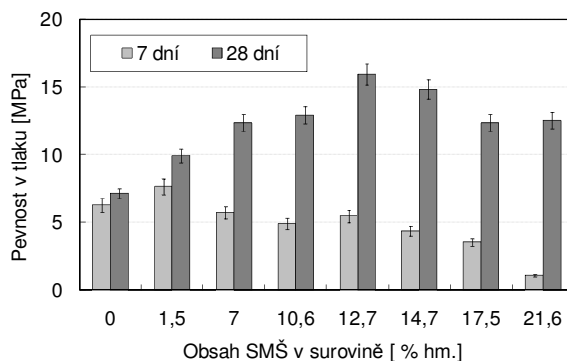
Na zobrazených výsledcích pevnosti v tlaku po 50 cyklech mrazuvzdornosti a odolnosti proti tepelnému šoku (**obrázek 2**) lze vidět, že dochází k mírnému poklesu pevnosti s rostoucím obsahem FBC-BA 2004. Při testech mrazuvzdornosti pevnost testovaných zkušebních těles neklesla pod hranici 75 % pevnosti referenčního zkušebního tělesa. U testů odolnosti proti tepelnému šoku byla situace opačná: pevnost testovaných zkušebních těles se zvýšila oproti referenčním zkušebním tělesům (tělesa připravovaná z identické reakční směsi, ale nepodrobená testům mrazuvzdornosti a odolnosti proti tepelnému šoku).



**Obrázek 2: Výsledky testů odolnosti proti mrazu a tepelnému šoku těles z FBC-BA 2004<sup>3</sup>**

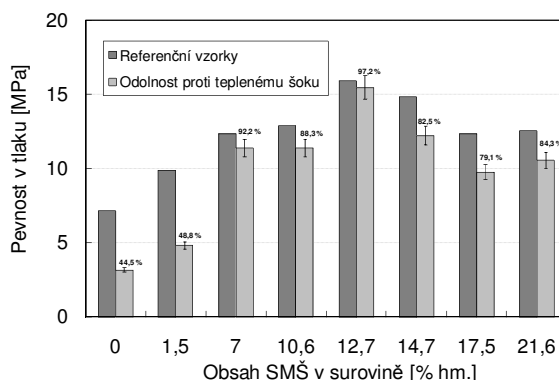
### 3.2. Geopolymery připravené z FBC-BA 2006

Příprava zkušebních těles ze vzorku FBC-BA 2006 byla vzhledem k extrémně rychlému tuhnutí (z důvodu vysokého obsahu CaO) obtížná. Přestože se nakonec podařilo najít vhodné podmínky přípravy zkušebních těles geopolymery s využitím přísady retardéru tuhnutí ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), tato technologie by byla pro použití v praxi nákladná. Další nevýhodou pro technickou praxi bylo rozpínání připravených těles po ztuhnutí. Protože tělesa FBC-BA 2006 měla nízkou hodnotu pevnosti v tlaku, byla pro zvýšení pevnosti připravena řada vzorků s rostoucím množstvím plniva (vysokopeční strusky SMŠ) (**obrázek 3**). Pevnost v tlaku s tímto přísadkem rostla do 12,7 % obsahu plniva, při kterém bylo dosaženo nejvyšší hodnoty pevnosti kolem 16 MPa, což je výrazně méně než u vzorku FBC-BA 2004.



**Obrázek 3: Závislost pevnosti v tlaku na množství SMŠ**

Zkušební tělesa testovaná na mrazuvzdornost měla po 25 cyklech neměřitelně nízkou pevnost. Nejvyšší hodnota pevnosti v tlaku vzorků podrobených testu odolnosti proti tepelnému šoku (**obrázek 4**) byla jako u srovnávacích vzorků zjištěna při 12,7% obsahu vysokopeční strusky SMŠ. Přesto došlo u všech testovaných těles podrobených střídavé změně prostředí (tedy opakovanému smršťování a rozpínání zkušebních těles) k poklesu pevnosti v porovnání s referenčními tělesy.



**Obrázek 4: Srovnání pevnosti v tlaku vzorků podrobených a nepodrobených testování odolnosti proti tepelnému šoku v závislosti na obsahu SMŠ**

#### 4. Závěr

Cílem této práce bylo studium přípravy technicky aplikovatelného materiálu z ložového produktu fluidního spalování uhlí. Byla připravena zkušební tělesa geopolymery z materiálu FBC-BA, odebraného v různých obdobích (2004 a 2006), které se lišily složením paliva a v důsledku toho i množstvím přidávaného vápence. U připravených těles byly studovány a porovnány fyzikálně-mechanické vlastnosti. Byla testována pevnost v tlaku, mrazuvzdornost a odolnost proti tepelnému šoku. Ze získaných hodnot plyne, že vzorky ložového produktu měly vlivem spalování různých druhů uhlí velmi rozdílné složení a vlastnosti, a nebylo tedy možno nalézt univerzální optimální podmínky pro přípravu geopolymery. Přesto studie ukázala, že FBC-BA 2004 lze za daných podmínek bez jakékoliv tepelné aktivace použít i jako úplnou náhradu standardní geopolymerační suroviny. Zkušební tělesa připravená ze samotného FBC-BA 2004 dosahovala po 90 dnech tvrdnutí pevnosti v tlaku okolo 50 MPa, což je více než pevnost běžného betonu. Testování mrazuvzdornosti v 50 cyklech vedlo k pevnosti asi 75 % vůči referenčním tělesům, což představuje přijatelnou mrazuvzdornost běžně užívaného betonu třídy T50. Testování odolnosti proti tepelnému šoku vedlo ke zvýšení pevnosti v tlaku zkušebních těles, protože se při zvýšené teplotě urychluje geopolymerační reakce.

Z výsledků však také vyplývá, že materiál FBC-BA 2006 se pro přípravu geopolymery a jejich případné použití v praxi jeví jako nevhodný, protože během přípravy geopolymery velmi rychle tuhne (z důvodu vysokého obsahu CaO) a při zpomalování reakce přidávkou retardérů tuhnutí by docházelo ke zvyšování výrobních nákladů, což je pro případnou průmyslovou aplikaci nepřijatelné. Ve vzorku přítomný síran vápenatý navíc patrně zhoršuje vlastnosti vzniklých geopolymery a podílí se na snižování pevnosti.

Lze tedy říci, že studovaný materiál FBC-BA 2006 a uvedené podmínky přípravy zkušebních těles se pro přípravu geopolymery jeví jako nevhodné, kdežto materiál FBC-BA 2004 má (za daných podmínek) mimořádný potenciál pro použití v technické praxi, vzhledem k tomu, že se prakticky jedná o odpad a navíc není nutno jej aktivovat.

### **Poděkování**

*Finanční podpora výzkumu byla poskytnuta Ministerstvem školství ČR, projekt č. MSM 7088352101.*

### **Literatura**

1. Hardjito D., Rangan B. V.: Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Research Report GC 1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia. 2005. [cit. 2008-01-07]. Dostupné na: [http://espace.lis.curtin.edu.au/archive/00000623/01/Research\\_Report\\_GC1-\\_2005.pdf](http://espace.lis.curtin.edu.au/archive/00000623/01/Research_Report_GC1-_2005.pdf)
2. Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S. R. Coal combustion residues-environmental implications and recycling potentials. *Resources, Conservation and Recycling*. 2005, vol. 43, pp. 239-262
3. Slavík, R. et al. Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion ash. *J. Mater. Process. Tech.* 2008, vol. 200, issue 1-3, pp. 265-270
4. M. Vondruška, V. Bednařík, J. Bobák: Produkty fluidního spalování uhlí. *Energie*, 1999, Vol. 5, No. 7-8, pp. 118-120
5. Bednařík, V., Vondruška, M.: Konduktometrické stanovení složení vodního skla. *Chemické listy*, 102, 444–446 (2008)

### **Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash**

***Jana Opravilová, Roman Slavík, Vratislav Bednařík, Milan Vondruška***

*Department of environment protection engineering, University of Tomas Bata in Zlín*

### **Summary**

*The study deals with application of fluidized bed combustion bottom ash for preparation of geopolymers and monitoring of physico-chemical and mechanical properties of prepared testing solids. The influence of variable chemical composition of bottom ash on the properties of prepared geopolymeric solids is studied here as well. The results show that the quality of the prepared geopolymer depends on the chemical composition of the used sample of bottom ash. At the favorable composition of bottom ash, the compressive strength reached almost 50 MPa after 90 days of hardening.*

**Keywords:** *Fluidized bed combustion, bottom ash, geopolymer, compressive strength, freeze-thaw resistance, wet-dry resistance.*