

Syntéza zeolitů v geopolymerech využitelných v ekologii

Koloušek D.; Doušová B. Slavík R.;
Urbanová-Čubová, M.



Co jsou geopolymery?

Geopolymery jsou amorfni až semikrystalické 3D aluminosilikátové materiály. Základem jsou polymerní řetězce typu Si-O-Al-O vznikající v alkalických podmínkách kondenzací vhodných amorfních forem obsahující SiO_2 a Al_2O_3 . Polysilikátové řetězce tvoří zesíťované 3D struktury, které se vyznačují vysokými pevnostmi v tlaku a tepelnou stabilitou.

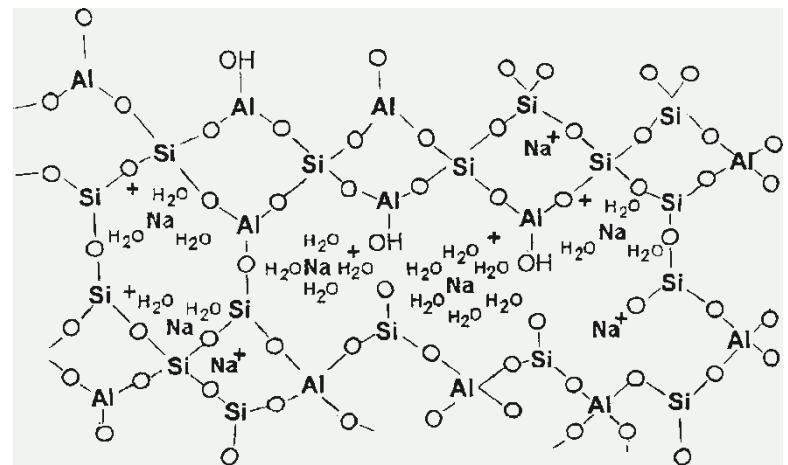
Důvěryhodný vzorec:



$M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+} (\text{Li}^+)$

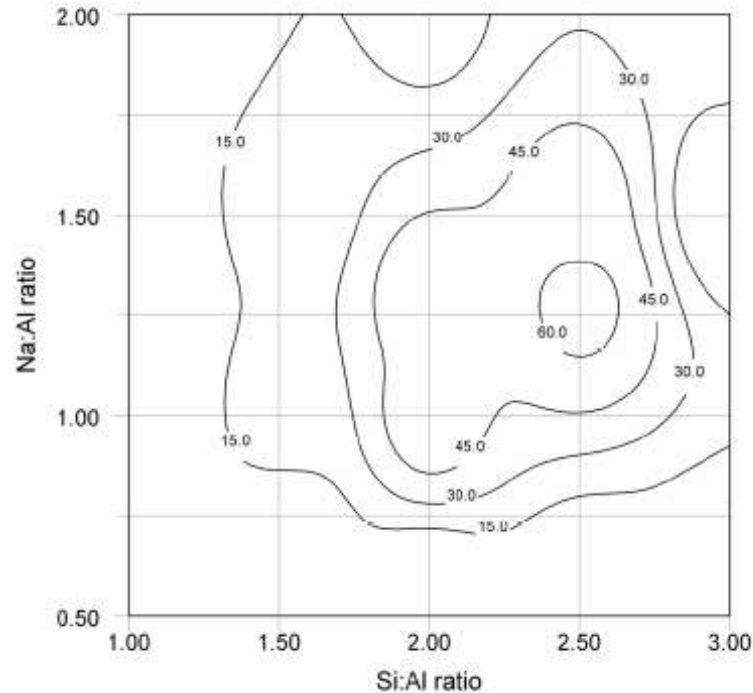
n - stupeň polykondenzace

z - 1, 2 či 3



„Struktura“ geopolimeru

Geopolymery se vyznačují vysokými pevnostmi v tlaku a termální stabilitou

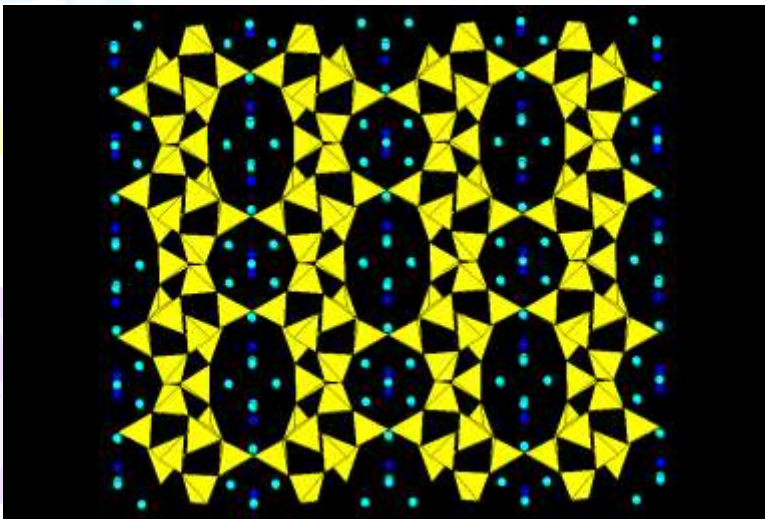


**Dosažené pevnosti (MPa) geopolymerních směsí v závislosti
na poměrech Si/Al a Na/Al
(zrání 24h při teplotě 75°C a pak 7 dní při laboratorní teplotě).**

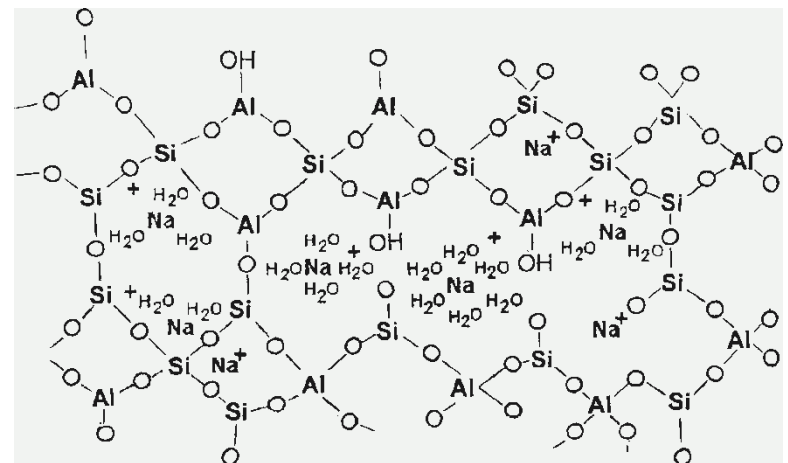
Co jsou zeolity?

Zeolity jsou hydratované aluminosilikáty, jejichž skelet je kompenzován ionty alkalických kovů či alkalických zemin. Obsahují dutiny, které jsou obsazeny právě hydratovanými kationty, přičemž obě složky jsou charakterizovány vysokou pohyblivostí, v jejímž důsledku jsou zeolity vhodné pro iontové výměny a reverzní hydratace

Důvěryhodný vzorec: $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, kde n je valence alkalického kationtu, x je molární poměr SiO_2/Al_2O_3 a y je počet molekul H_2O

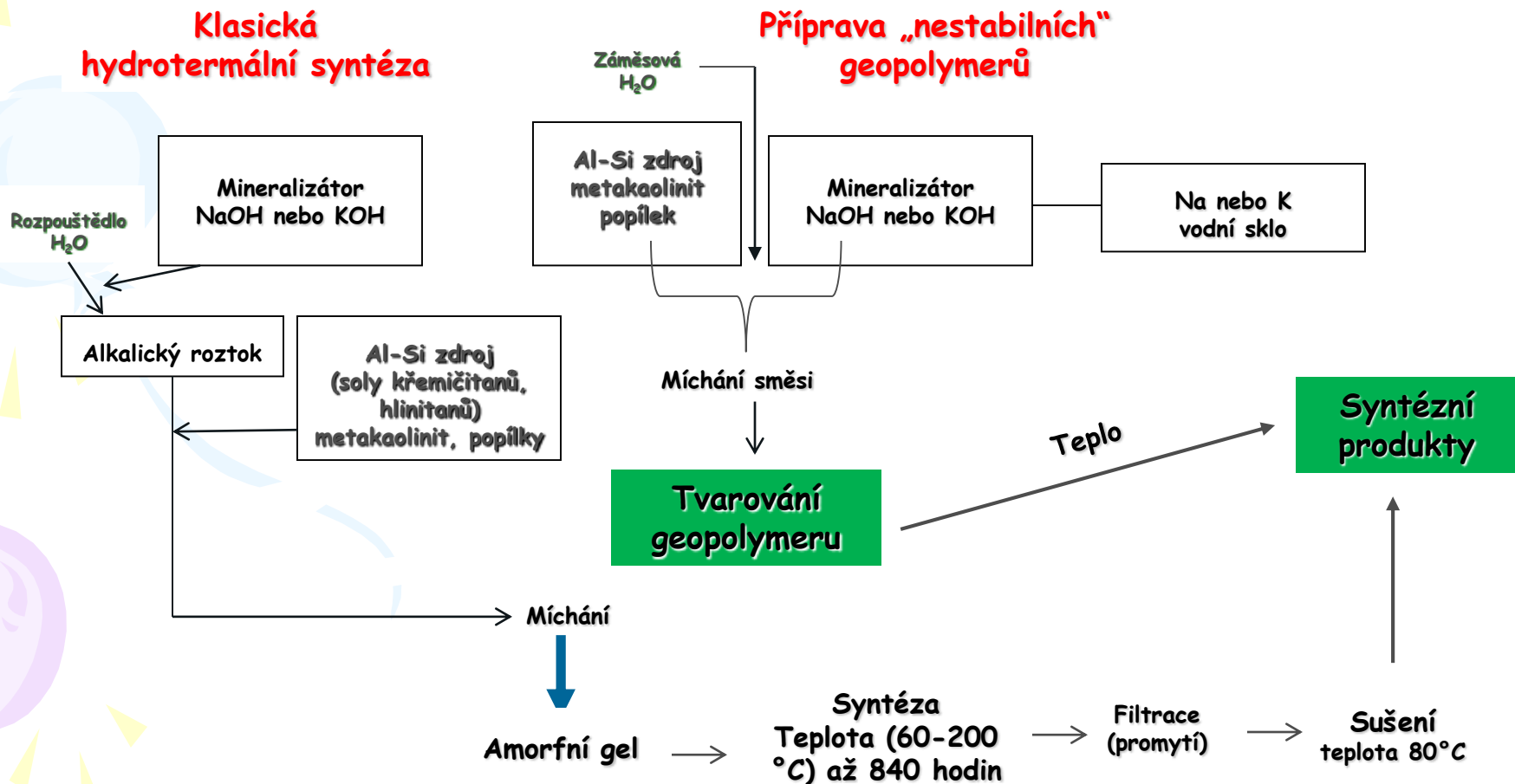


Struktura zeolitu klinoptilolitu
(idealizované složení: $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 30SiO_2$)

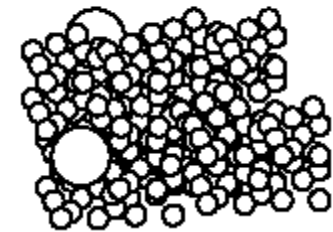
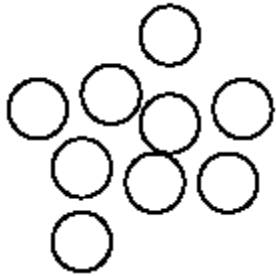


„Struktura“ geopolymery

Jak se liší klasická syntéza zeolitů od přípravy geopolimerů?



Jak připravit geopolymerní pojivo?



Geopolymery (AAA) obsahují amorfni nebo semikrystalickou síť precipitátů

Síť obvykle obsahuje nezreagované částice prášku prekursoru

Geopolymerní pojivo



Geopolymer, geocement či nízkoteplotní keramika" ?

Růže je růže je růže. - Gertruda Stein, Sacred Emily (1913)

Geocement - Gluchovskij

Geopolymer - Davidovits

Nízkoteplotní aluminosilikátová keramika či sklo - Rahier

Keramika pojená alkáliemi - Kriven

Hydrokeramika - Grutzek
(hydrotermálně upravený metakaolinit
v prostředí 15M NaOH)

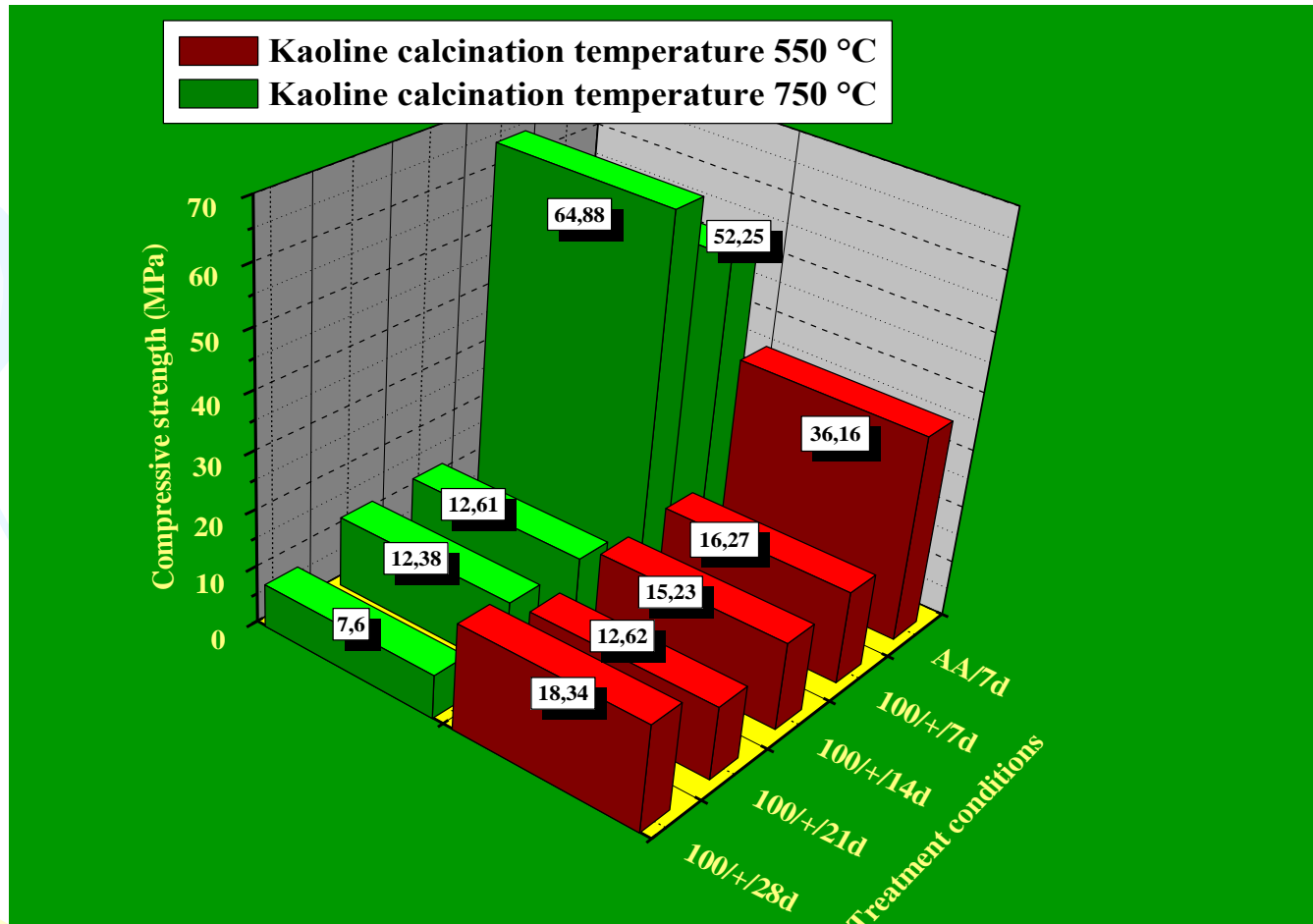
Metastabilní alkalický aluminosilikátový gel - Koloušek





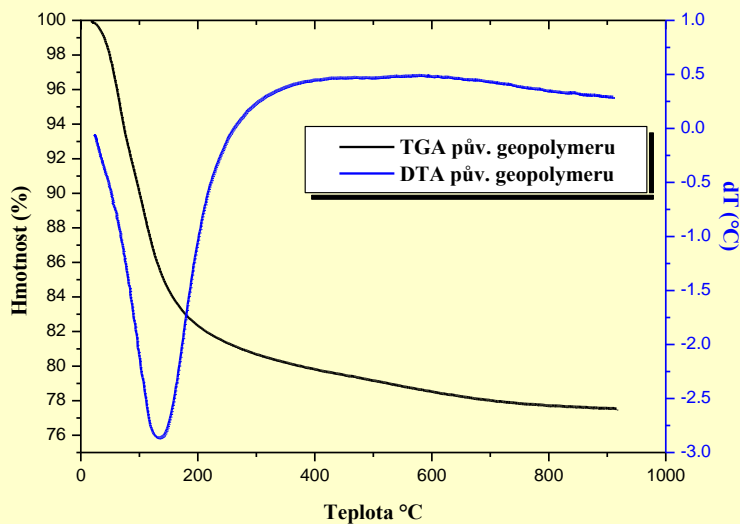
Hydrotermální expozice geopolymerních pojiv

System 4.0 SiO₂ : 1.0 Al₂O₃ : 1.0 Na₂O

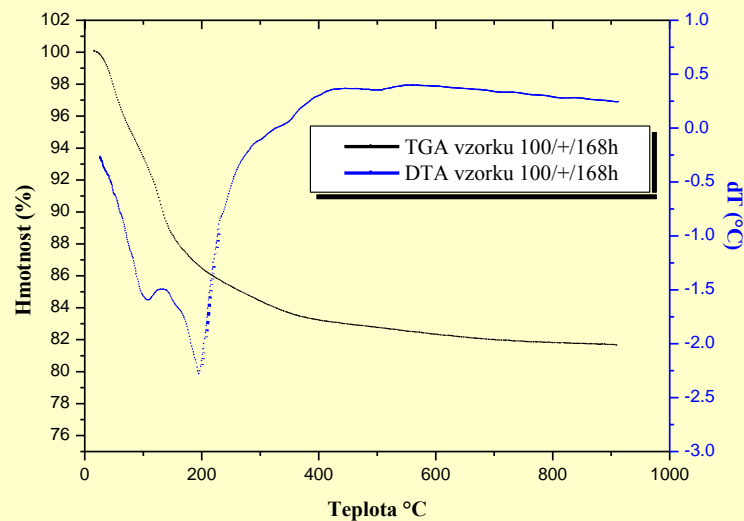


Hydrotermální stabilita geopolymérů

System $4.0\text{SiO}_2 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{Na}_2\text{O}$

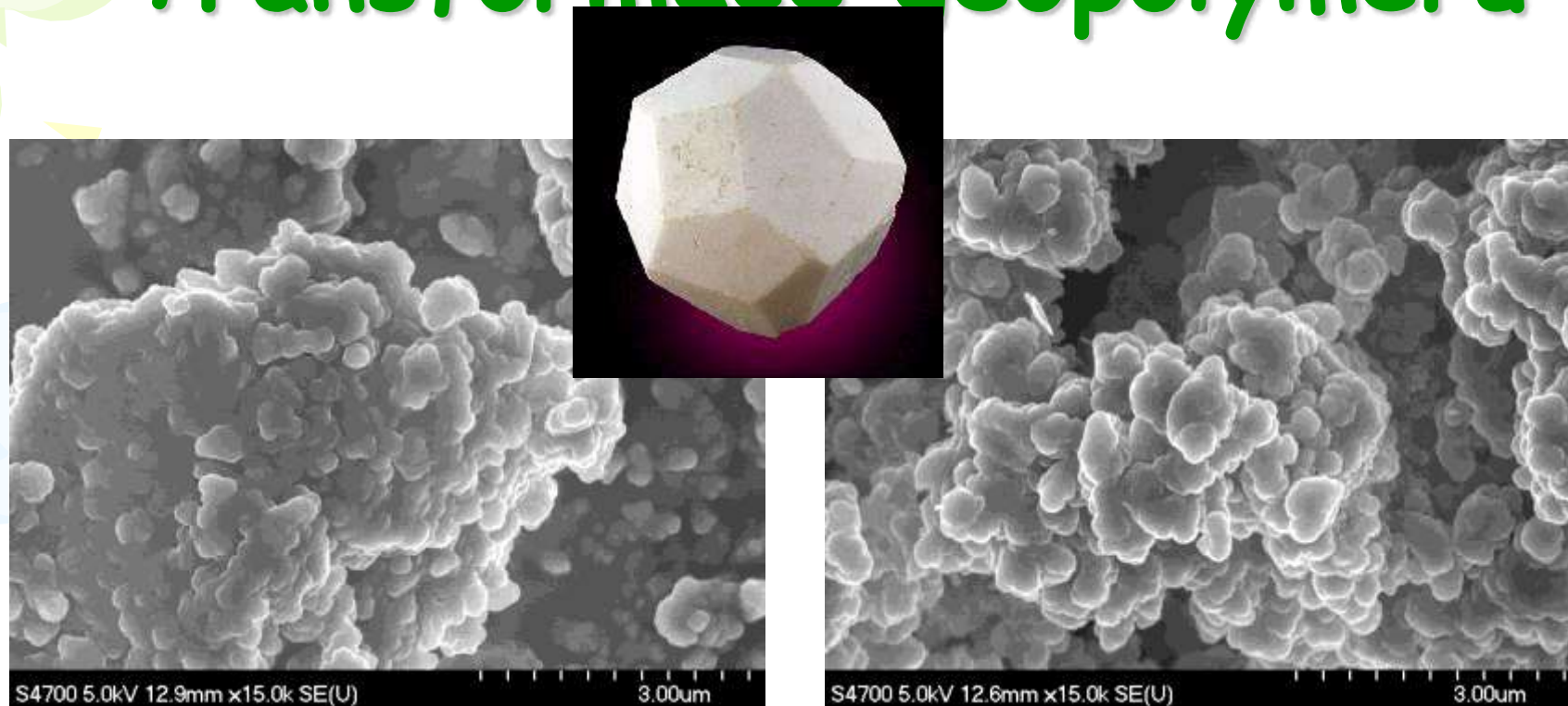


Pevnost v tlaku 36 MPa



Pevnost v tlaku 16 MPa

Transformace geopolymerů

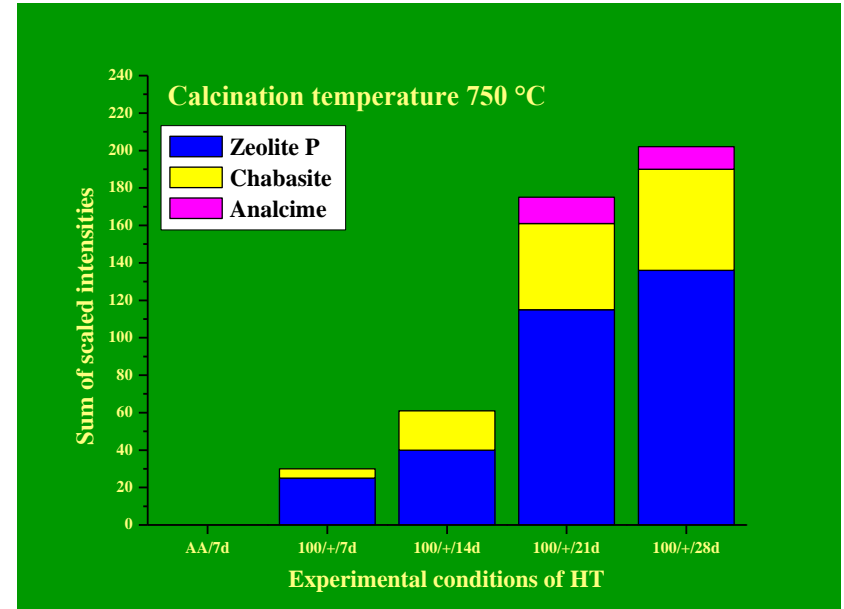
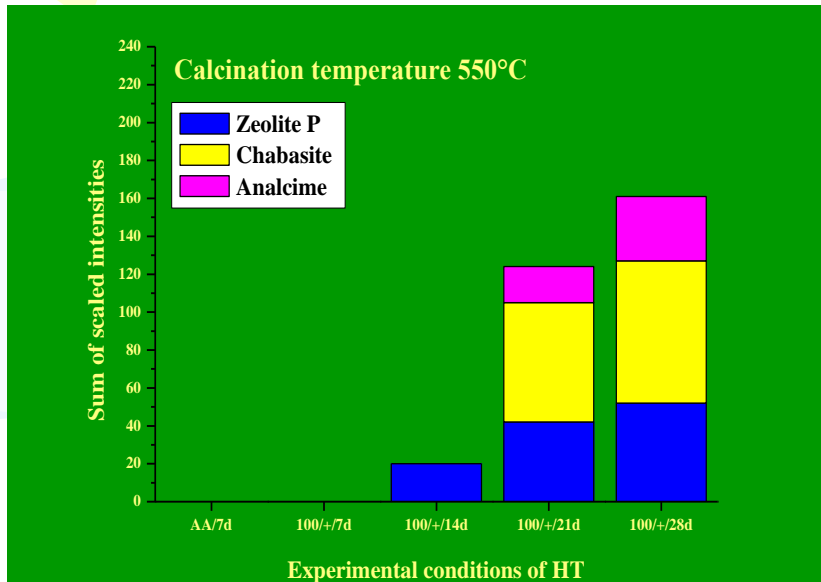


Geopolymerní pojivo po 90 dnech normálního zrání
Bez zeolitové mineralizace

Geopolymerní pojivo po hydrotermálním působení při 180°C
po dobu 168 h. Úroveň zeolitizace cca 70-80%

Pevnost v tlaku se snížila ze 16 MPa na 3 MPa

Jaké fáze vznikají v geopolymerních pojivech?



System 4.0 SiO₂ : 1.0 Al₂O₃ : 1.0 Na₂O

Zeolit P: (2-5)SiO₂.Al₂O₃.Na₂O.5H₂O

Analcim: 4SiO₂.Al₂O₃.Na₂O.2H₂O

Chabazit: 4SiO₂.Al₂O₃.Na₂O.6H₂O

Geopolymerní systémy připravené z metakaolinu Sedlec IA (750 °C, 6 hod)

s vodním sklem (Si/Al = 1.7, Na/Al= 1.0)

Pevnosti v tlaku tělísek

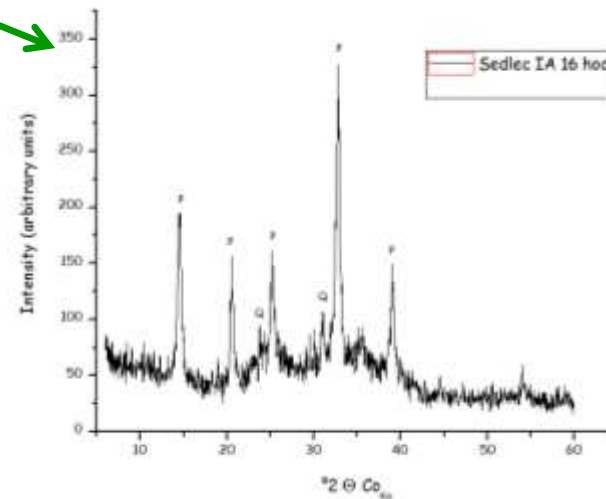
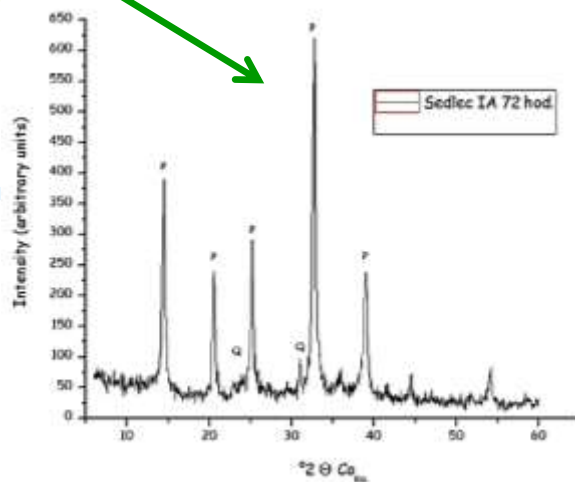
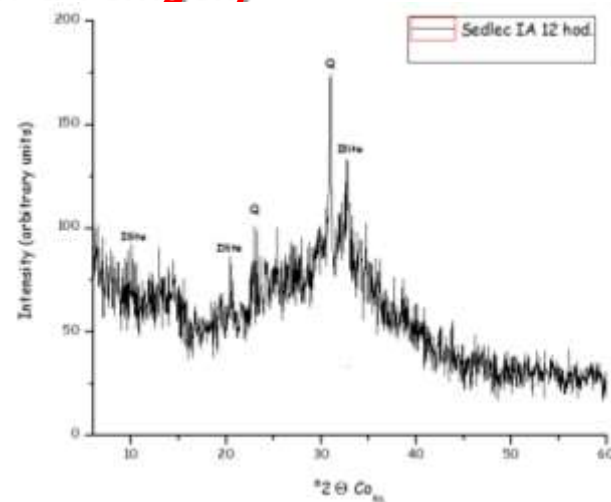
| Doba hydrotermálního ošetření (140 °C) (hodiny) | Sedlec IA Pevnost v tlaku (MPa) |
|---|---------------------------------|
| 0 (NZ) | 14,7 MPa |
| 2 | 27.8 MPa |
| 4 | 27.8MPa |
| 6 | 24.7 MPa |
| 8 | 25.5 MPa |
| 10 | 24.8 MPa |
| 12 | 15.5 MPa |
| 16 | 10.85 MPa |
| 18 | 10.0 MPa |
| 20 | 7.5 MPa |
| 24 | 6.2 MPa |
| 48 | 9.3 MPa |
| 72 | 10.8 MPa |
| 168 | 4.6 MPa |

Geopolymerní systémy připravené z metakaolinu Sedlec IA (750 °C, 6 hod)

s vodním sklem (Si/Al = 1.7, Na/Al= 1.0)

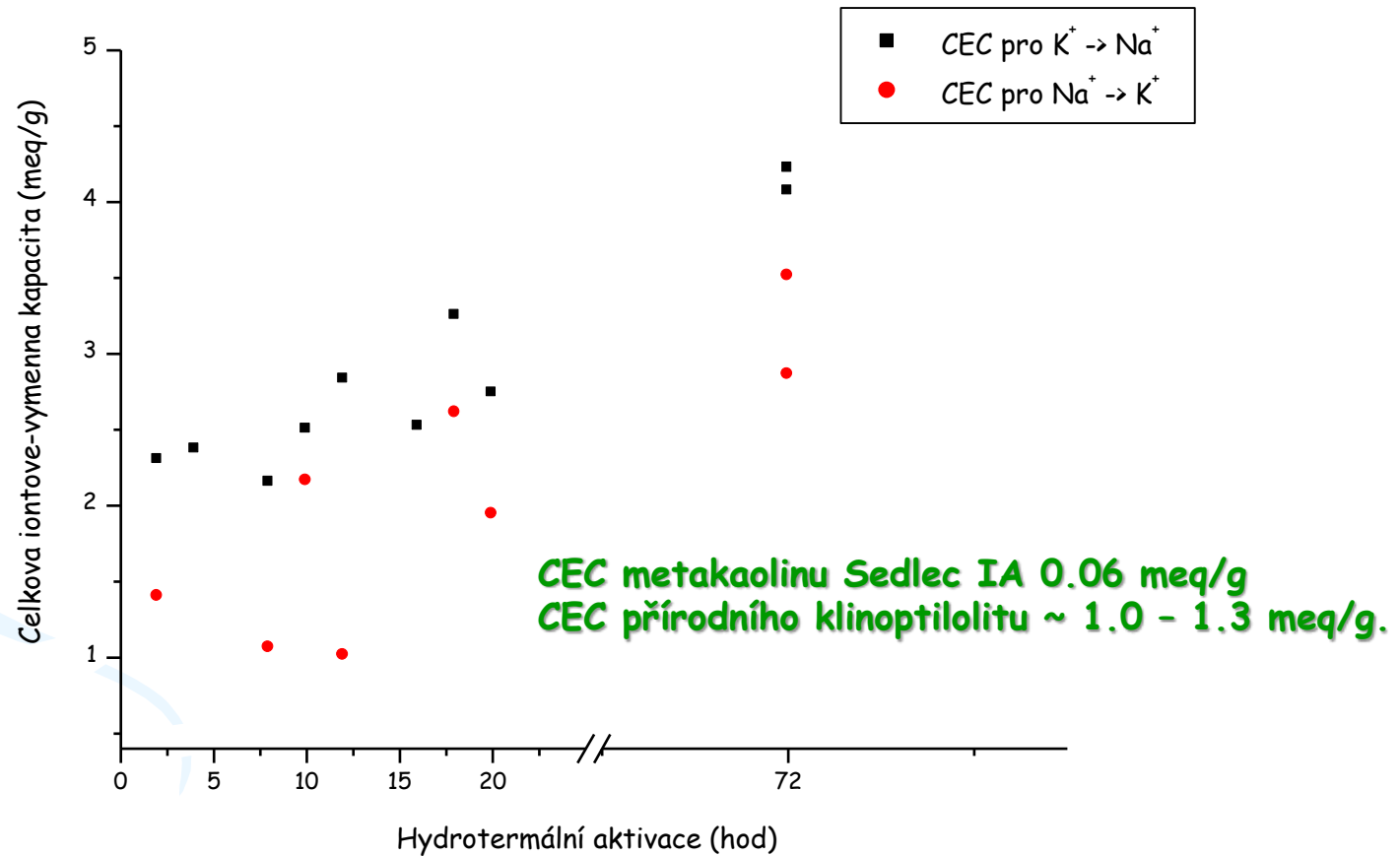
Pevnosti v tlaku tělísek a rentgeny

| Doba hydrotermálního ošetření (140 °C) (hodiny) | Sedlec IA Pevnost v tlaku (MPa) |
|---|---------------------------------|
| 0 (NZ) | 14,7 MPa |
| 2 | 27,8 MPa |
| 4 | 27,8 MPa |
| 6 | 24,7 MPa |
| 8 | 25,5 MPa |
| 10 | 24,8 MPa |
| 12 | 15,5 MPa |
| 16 | 10,85 MPa |
| 18 | 10,0 MPa |
| 20 | 7,5 MPa |
| 24 | 6,2 MPa |
| 48 | 9,3 MPa |
| 72 | 10,8 MPa |
| 168 | 4,6 MPa |



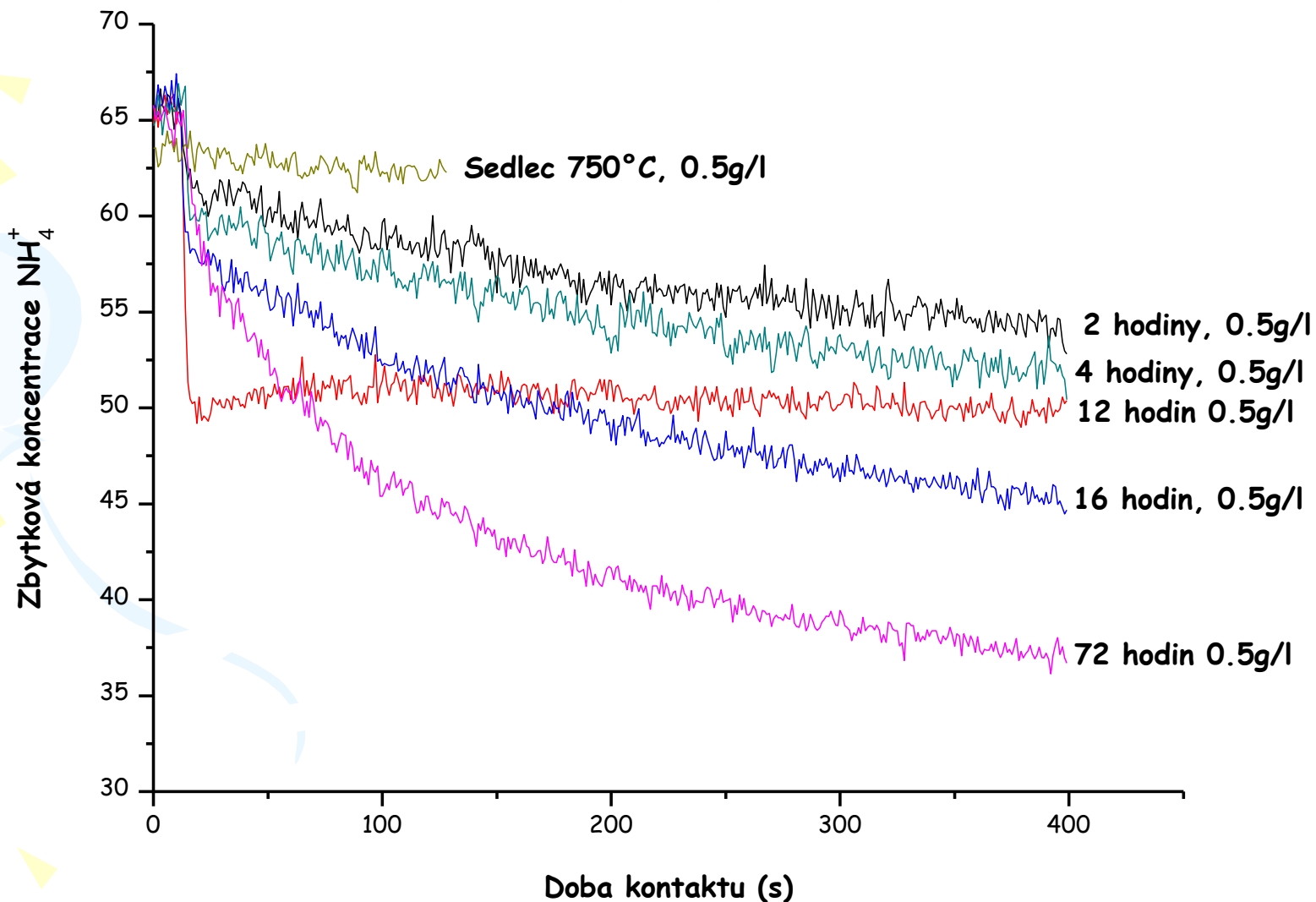
Geopolymerní systémy metakaolinu Sedlec IA (750 °C, 6 hod) s vodním sklem (Si/Al = 1.7, Na/Al = 1.0)

Iontově-výměnná kapacita hydrotermálně ošetřených geopolymérů

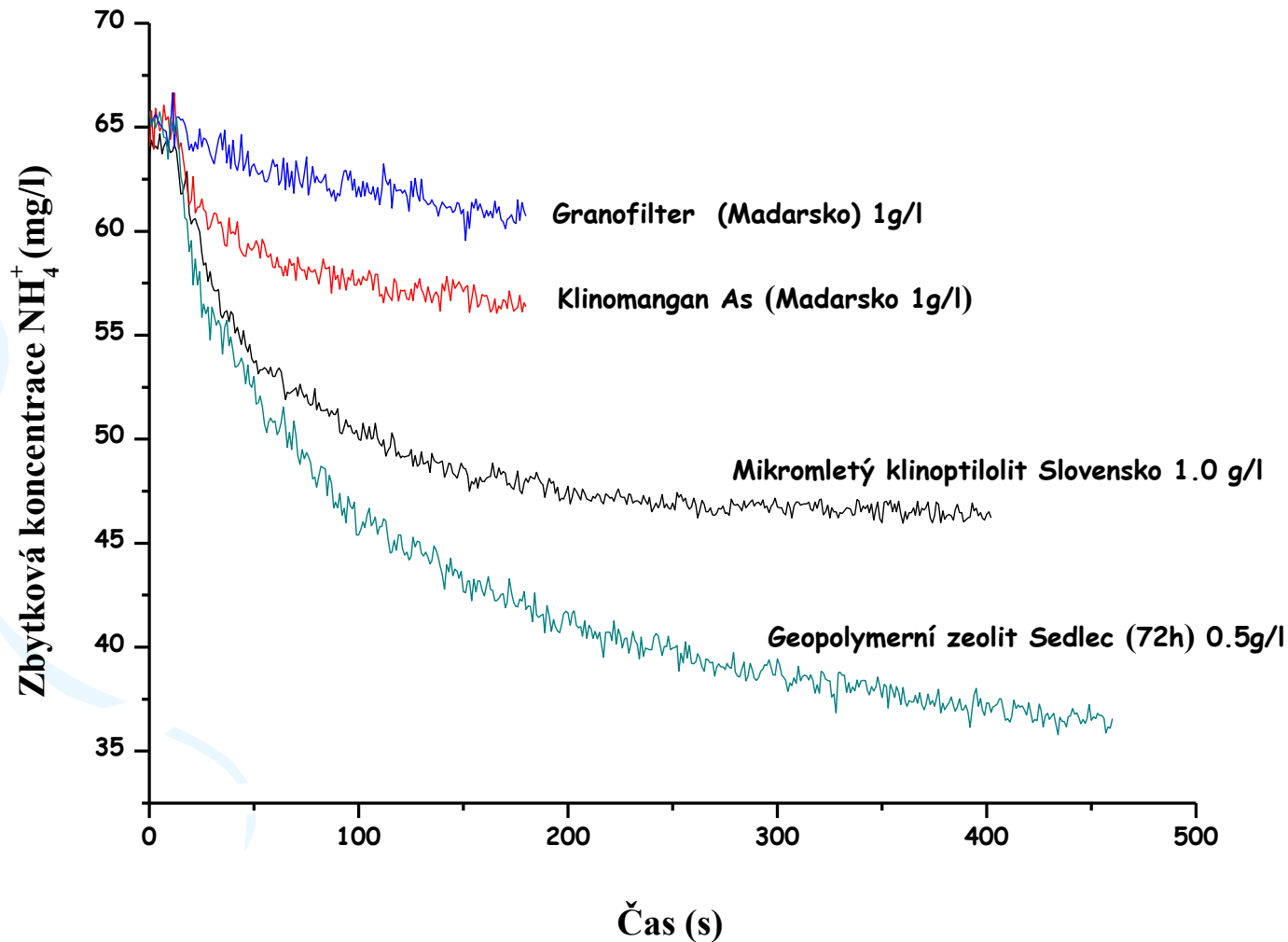


Geopolymerní systémy připravené z metakaolinu Sedlec IA (750 °C, 6 hod) s vodním sklem (Si/Al = 1.7, Na/Al= 1.0)

Kinetika iontové výměny $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Na}^+$



Kinetika iontové výměny $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Na}^+$ přírodních zeolitů



Jaké fáze vznikají v geopolymerních pojivech?

System 4.0 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 Na_2O

Zeolit P: $(2-5)\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Analcim: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Chabazit: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

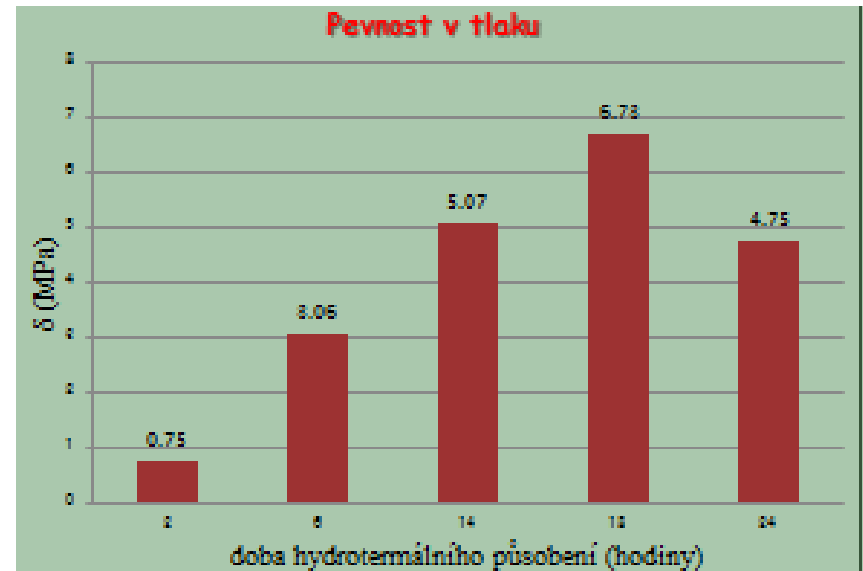
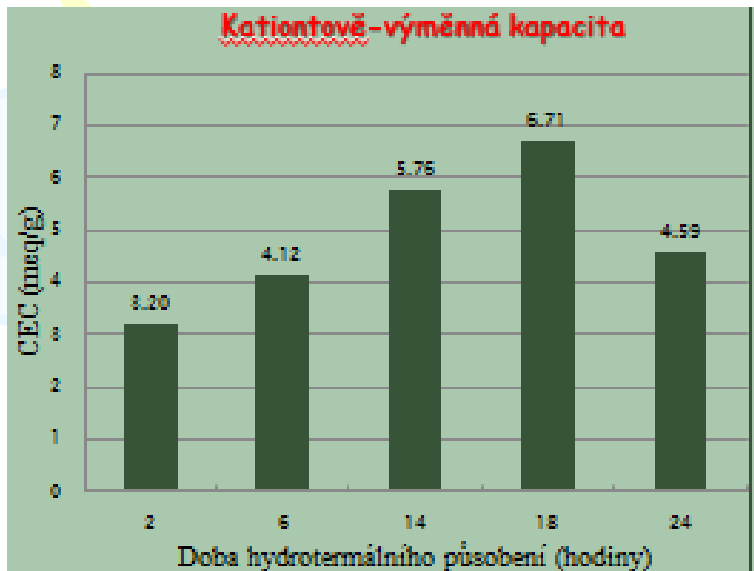
System SiO_2 : 1.5 Al_2O_3 : 0.7 Na_2O

Produkt zeolit A:
 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$



Syntéza zeolitu A v geopolymerních pojivech

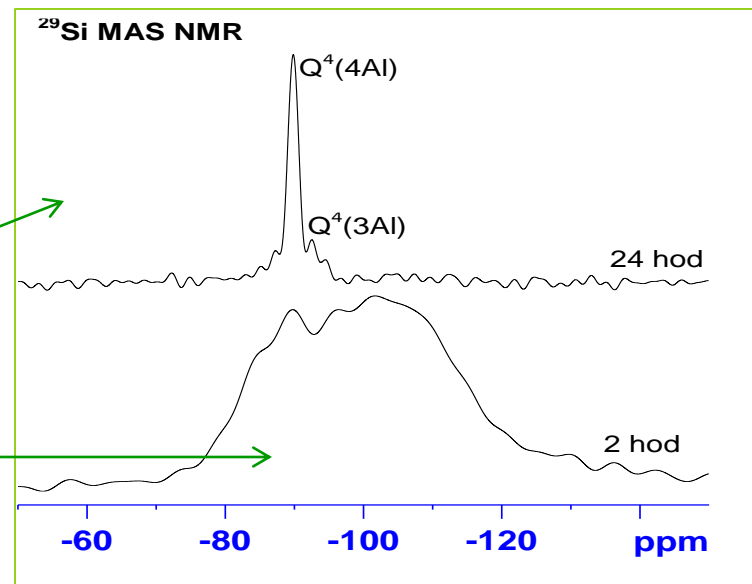
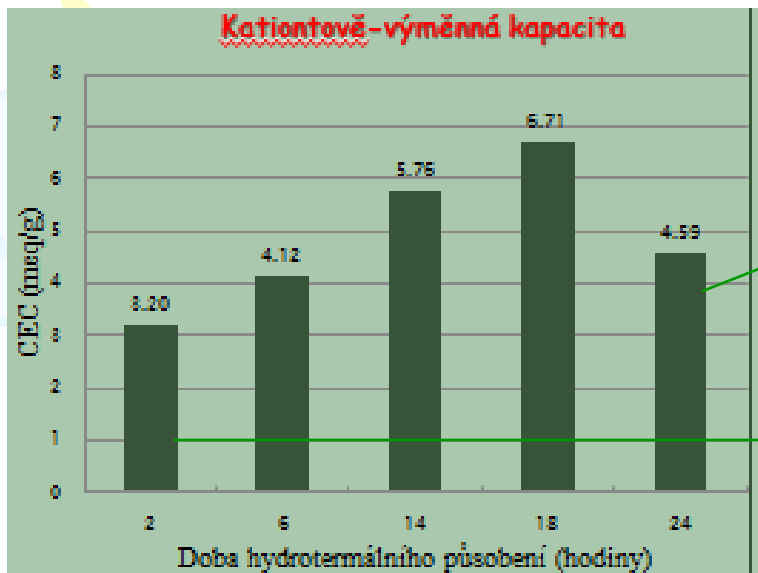
System SiO_2 : 1.5 Al_2O_3 : 0.7 Na_2O (90 °C)



Přestože zeolitu A v produktech není více jak 50%, změřená CEC produktů převyšuje CEC fázově čistého zeolitu A (5.5 meq/g).

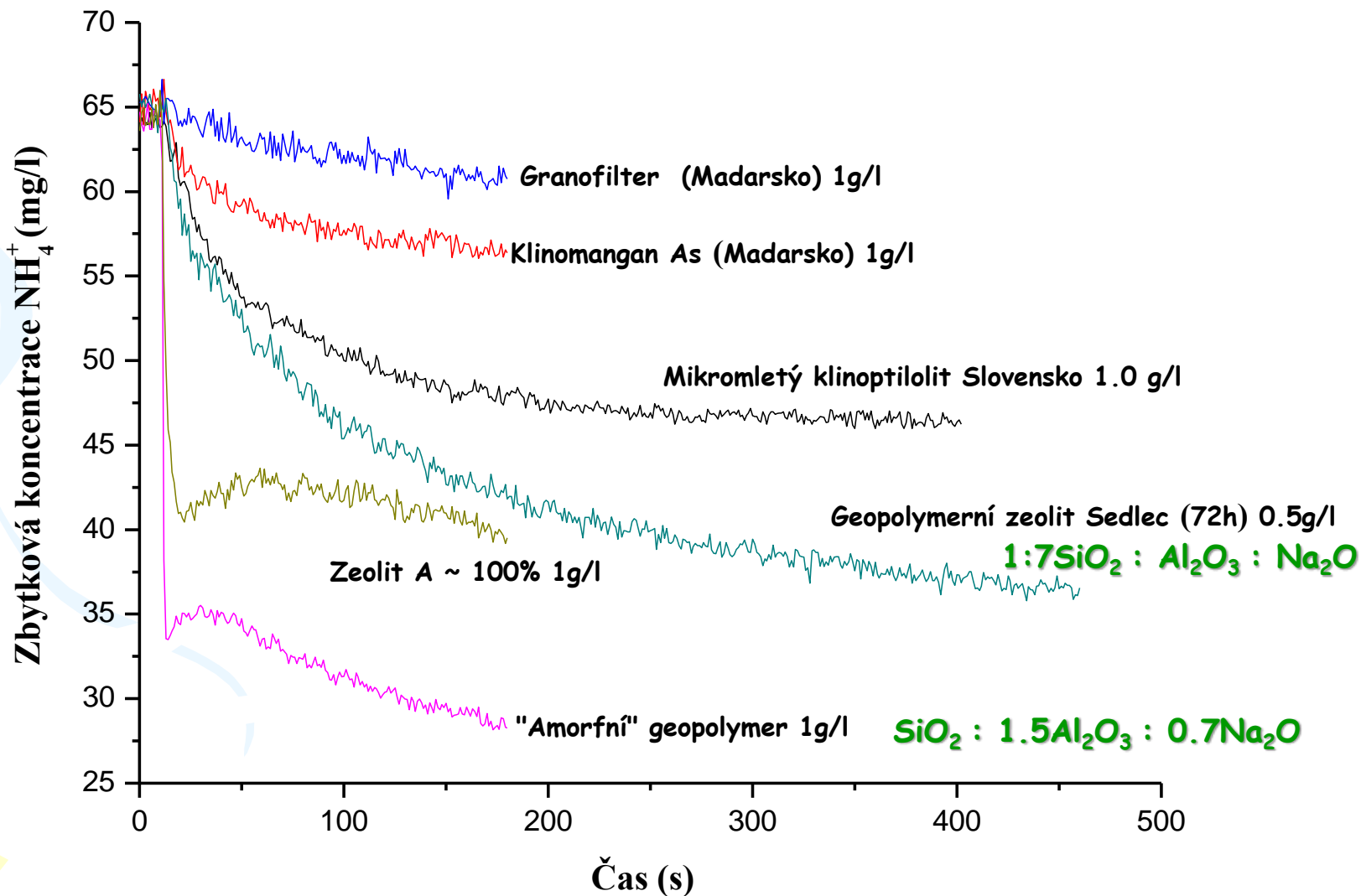
Syntéza zeolitu A v geopolymerních pojivech

System SiO_2 : 1.5 Al_2O_3 : 0.7 Na_2O (90 °C)



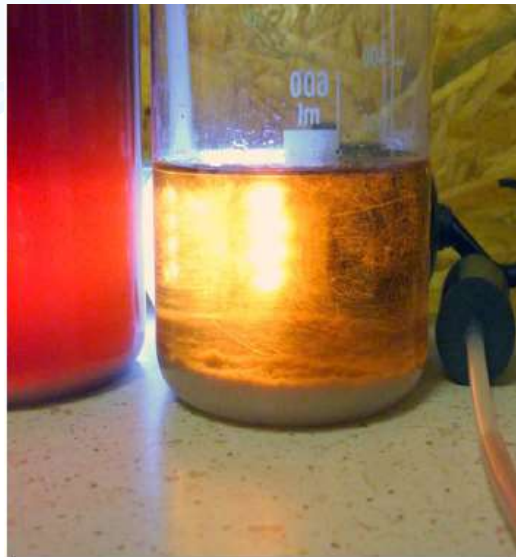
- Proč?** - geopolymerní pojivo se hydrotermální aktivací přetransformovalo na síť obsahující zeolit A.
- Síť je rentgenamorfní, ale chová se jako iontoměnič. Nanozeolity typu A?

Kinetika iontové výměny $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Na}^+$ přírodních zeolitů



Další možnosti využití geopolymerních zeolitů

- Vysoká selektivita vůči Cs^+
- Schopnost dehydratovat etanol na absolutní alkohol
- Příprava „chytrých“ beotnů
- Adsorpční schopnosti (čiření vína)



Co z toho všeho vlastně vyplývá?

Na-geopolymery jsou svojí amorfní a reaktivní podstatou vhodnými materiály pro přípravu zeolitů in situ.

Propojováním základních strukturních jednotek vznikají polykrystalické oblasti uvnitř geopolymery za současného uspořádání (stravování) okolní výztuže pro svůj vznik. Efekt vede ke snižování pevnosti pojiva.

Zeolity vznikající v matrici jsou charakterizovány velmi úzkou distribucí velikostí krystalů či krystalitů. S velkou pravděpodobností vznikají nanozeolitové fáze.

Změnou poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, dobou a teplotou hydrotermální expozice výchozího geopolymery je možno řídit poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ zeolitu a tím ovlivňovat hloubku a kinetiku iontově-výměnné reakce.