

Solidifikace pryžového odpadu z pneumatik do geopolymerní matrice

Solidification of Waste Tyre-Shreds into Geopolymeric matrix

Ing. Ondřej Skoba

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Děkuji vedoucímu diplomové práce Prof. Ing. Milanu Vondruškovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky při realizaci této diplomové práce. Dále děkuji konzultantovi Ing. Vratislavu Bednaříkovi Ph.D. za všestrannou pomoc, všem pracovníkům analytické laboratoře za ochotu a pomoc při řešení experimentálních problémů a rodičům za podporu v průběhu celého studia.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 26. 05. 2005

.....

jméno diplomanta

Abstrakt

V rámci práce byl připraven nový kompozitní materiál pryž – geopolymer. Zkušební tělesa v nichž se měnil objemový zlomek pryže byla hodnocena prostřednictvím vyluhovacích testů v destilované vodě a v 0,1M – HCl, stanovení nasákavosti a sušiny. Byla také připravena a prostřednictvím stejných metod testována zkušební tělesa s konstantním obsahem pryže a s měnícím se přídatkem křemenného písku. Vzájemně byly porovnávány vzorky obsahující pryžové částice rozdílných velikostí.

The new composite material rubber – geopolymer was prepared. Specimens with changing volume content of rubber were studied by leaching tests in distilled water and in 0,1M – HCl, determination of water absorbability and dry matter. Specimens with constant rubber content and with changing volume content of quartz sand were prepared and tested using the same methods. Specimens containing rubber with different particle size were compared mutually.

OBSAH

ÚVOD.....	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1 PNEUMATIKY	8
1.1.1 Stavba pneumatik.....	8
1.1.2 Složení pneumatik.....	9
1.1.2.1 Kaučuky	10
1.1.2.2 Vulkanizační činidla	11
1.1.2.3 Aktivátory vulkanizace	11
1.1.2.4 Urychlovače vulkanizace.....	11
1.1.2.5 Antidegradanty.....	11
1.1.2.6 Plniva	12
1.1.2.7 Změkčovadla a zpracovatelské přísady	12
1.1.2.8 Další přísady	12
1.1.2.9 Textil.....	12
1.1.2.10 Ocel.....	12
1.1.3 Právní úprava nakládání s pneumatikami	12
1.1.3.1 Evropská unie	12
1.1.3.2 Česká republika.....	13
1.1.4 Nakládání s odpadními pneumatikami.....	14
1.1.4.1 Prořezávání	14
1.1.4.2 Protektorování.....	15
1.1.4.3 Materiálové využití celých pneumatik.....	15
1.1.4.4 Výroba granulátu	16
1.1.4.5 Regenerace pryže.....	17
1.1.4.6 Pyrolýza	18
1.1.4.7 Energetické využití	19
1.1.5 Produkce a nakládání s použitými pneumatikami ve světě	20
1.1.5.1 Evropa.....	20
1.1.5.2 USA	22
1.1.6 Produkce a nakládání s použitými pneumatikami v České republice.....	22
1.2 OSTATNÍ PRYŽOVÝ ODPAD.....	24

1.3	GEOPOLYMERY	24
1.3.1	Vlastnosti a použití	25
1.3.2	Suroviny	26
1.3.3	Kompozitní materiály	27
1.3.4	Zabudování různých materiálů do geopolymerní matrice	29
1.3.4.1	Odpady	29
1.3.4.2	Kompozitní materiály	30
2	STANOVENÍ CÍLŮ	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	33
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	34
3.3	POUŽITÉ METODY	34
3.3.1	Stanovení sušiny	34
3.3.2	Vodný výluh	34
3.3.3	Výluh v 0,1M – HCl	35
3.3.4	Stanovení nasákavosti	35
3.3.5	Stanovení hustoty geopolymerní směsi	36
3.3.6	Stanovení hustoty pryžového odpadu z pneumatik	36
3.3.7	Stanovení hustoty písku	36
3.3.8	Příprava zkušebních těles	37
3.3.8.1	Zkušební tělesa sady A	38
3.3.8.2	Zkušební tělesa sady B	38
3.3.8.3	Zkušební tělesa sady C	39
3.3.8.4	Zkušební tělesa sady D	39
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	41
4.1	STANOVENÍ HUSTOTY KOMPONENT POUŽITÝCH PŘI VÝROBĚ ZKUŠEBNÍCH TĚLES	41
4.2	TĚLESA OBSAHUJÍCÍ JAKO PLNIVO ODPADNÍ PRYŽOVÝ OBRUS	41
4.2.1	Zkušební tělesa A	41
4.2.2	Zkušební tělesa B	43
4.2.3	Sušina	44
4.2.4	Nasákavost	45

4.2.5	Vodný výluh.....	46
4.2.5.1	pH.....	46
4.2.5.2	Konduktivita	47
4.2.6	Výluh v 0,1M – HCl	48
4.2.6.1	pH.....	48
4.2.6.2	Konduktivita	49
4.2.6.3	Koncentrace zinku	50
4.3	TĚLESA OBSAHUJÍCÍ JAKO PLNIVO ODPADNÍ PRYŽOVÝ OBRUS A HUTNÍ PÍSEK.....	51
4.3.1	Zkušební tělesa C.....	51
4.3.2	Zkušební tělesa D.....	52
4.3.3	Sušina.....	53
4.3.4	Nasákavost	54
4.3.5	Vodný výluh.....	55
4.3.5.1	pH.....	55
4.3.5.2	Konduktivita	56
4.3.6	Výluh v HCl.....	57
4.3.6.1	pH.....	57
4.3.6.2	Konduktivita	57
4.3.6.3	Koncentrace zinku	58
	ZÁVĚR.....	60
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	61
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK.....	69

ÚVOD

S rozmachem automobilismu v posledních letech roste i množství ojetých pneumatik. Některé zdroje uvádějí, že v České republice je ročně produkováno až 80 000 tun použitých pneumatik. S jejich rostoucím množstvím začíná nabývat na významu otázka způsobů jejich recyklace či likvidace.

Se vstupem do Evropské unie začala i v České republice platit evropská legislativa. Ve směrnici Rady Evropské unie 1999/31/ES se členské státy zavazují, že na skládky nebudou do 2 let od nabytí platnosti přijímány celé pneumatiky a do 5 let ani drcené. V roce 2001 byly termíny posunuty na červen 2003 pro pneumatiky a červen 2006 pro drcené pneumatiky. Dosavadní praxe, kdy většina pneumatik byla skládkována a spalována není tedy, ať už z důvodu legislativních u skládkování či kapacitních u spalování, udržitelná. Je třeba hledat nové směry využívání této komodity, která ač je odpadem, by se mohla, a měla stát využitelnou surovinou.

Jednou z metod materiálové recyklace pneumatik je jejich využití ve stavebnictví. Předkládaná diplomová práce si klade za cíl vytvořit a charakterizovat kompozitní materiál, který vznikne solidifikací pryžového odpadu z pneumatik do geopolymerní matrice.

Jako geopolymery jsou označovány látky, které vznikají alkalickou aktivací hlinito-křemičitanů. Vyznačují se mimo jiné vysokou pevností v tlaku srovnatelnou s betonem, vynikající chemickou a tepelnou stabilitou. Důvodů, proč při výběru pojiva pro připravovaný kompozitní materiál padla volba na geopolymery, je hned několik. Zejména jsou to výrazně nižší emise CO₂ při výrobě suroviny pro geopolymery oproti výrobě cementu, která se podílí až 10% na světové produkci, velmi bohatá surovinová základna jílových půd v České republice a v neposlední řadě fakt, že použitá surovina pro přípravu geopolymery je rovněž odpadem.

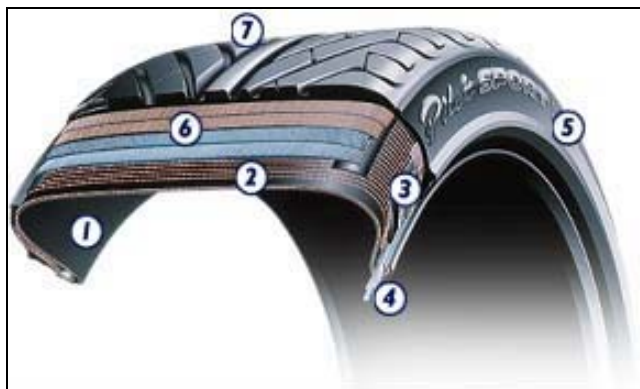
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Pneumatiky

Pneumatika se skládá z pláště, duše (ta u moderních typů chybí) a ráfku. Dále v textu bude používán termín pneumatika dle této definice: „Pneumatika je dutá pryžová obruč kol silničních vozidel. Slouží k tlumení nárazů a otřesů na nerovnostech vozovky a musí odolávat smyku za různých povětrnostních podmínek a musí být odolná proti průrazům a oděru“ [1]. K jejímu opotřebení dochází po ujetí 50 až 60 tisíc kilometrů, což představuje u motorového vozidla výměnu pneumatik za 4 roky, tedy průměrně jednu ročně [1, 2].

1.1.1 Stavba pneumatik

Protože pneumatika musí splňovat výše uvedené požadavky je jasné, že se jedná o velmi složitý výrobek. Pneumatika se skládá z několika součástí viz **Obr. 1**.



Obr. 1: Stavba pneumatiky: 1 - vnitřní vložka, 2 – vrstva kostry, 3 – patka pláště, 4 – patní lana , 5 – ohebné pryžové bočnice, 6 – nárazníky, 7 – běhoun [2]

Vnitřní vložka, vrstva vzduchotěsné pryže

„Nachází se uvnitř pneumatiky. Má stejnou funkci jako duše, která se nacházela u starších typů pneumatik“ [2].

Kostra

„Tato kostra se skládá z tenkých textilních nebo ocelových (pneumatiky pro nákladní automobily) vláken, uložených rovnoběžně vedle sebe a zalitých do pryže. Textilní vlákna jsou klíčovou složkou ve struktuře pneumatiky a zajišťují její odolnost proti tlaku,, [2].

Patka pláště a patní lana

„Její úlohou je přenášet točivý moment motoru a brždění z ráfku pneumatiky až na styčnou plochu pneumatiky s vozovkou. Patními lany je patka vyztužena a pomáhají držet pneumatiku na ráfku“ [2].

Pryžové bočnice

„Pomáhají chránit pneumatiku proti nárazům. Místo, kde se pneumatika dotýká ráfku, je zpevněno tvrdou gumou“ [2].

Nárazníky

„Jsou zpevněné jemnými, velmi pevnými ocelovými lanky mezi dvěma vrstvami pryže. Tyto 2 vrstvy (někdy jich bývá i větší počet) jsou přilepené k sobě a k ploše běhounu a svírají spolu úhel asi 60°. Ocelová lanka kříží tkaninu pláště a tvoří s ní výztužné trojúhelníky“ [2].

Běhoun

Běhoun je část pneumatiky, která přichází do kontaktu s vozovkou. Musí snášet velké tlaky, odolávat opotřebení a obrušování. Směs, z nichž se běhouny vyrábí, musí být schopna uchycení na všech typech povrchů [2].

1.1.2 Složení pneumatik

Z uvedeného přehledu je patrné, že pneumatika se skládá ze tří materiálů. Jedná se o pryž, textilií a ocel. Běžné složení pneumatik v EU je uvedeno v **Tab. 1**. Pryž je zvulkanizovaná kaučuková směs, která obsahuje velké množství komponent.

Tab. 1: Materiálové složení pneumatik v EU v % [10]

Materiál	Osobní automobil	Nákladní automobil
Guma/elastomer	48	43
Saze	22	21
Kov	15	27
Textil	5	-
ZnO	1	2
Síra	1	1
Přísady	8	6

1.1.2.1 Kaučuky

Pro pneumatiky jsou vyžadovány pryže s nízkou absorbcí energie, dobrou odolností proti oděru. Pro tvorbu takovýchto pryží se používají tzv. vysoce rezilientní kaučuky jako přírodní kaučuk (NR), isoprenový kaučuk (IR), butadienový kaučuk (BR) a butadienstyrenový kaučuk (SBR) [3]. Je třeba zdůraznit, že každý z těchto typů kaučuků má velké množství modifikací, které mají poněkud odlišné vlastnosti [3].

Přírodní kaučuk

Pro gumárenské účely se většinou používá kaučuk získaný z latexu ze stromu *Hevea brasiliensis*. Latexový koagulát se dále může zpracovávat různým způsobem. Např. se převede na fólie a je sušen hnědým kouřem a získává se tzv. Ribbed Smoked Sheet (RSS). NR je nabízen v mnoha druzích a jakostech. Mezi nejpoužívanější patří technicky specifikované typy SMR (Standard Malaysian Rubber) 5, 10, 20 a 50, u nichž číslo označuje obsah nečistot (5 znamená 0,05 % nečistot, 10 odpovídá 0,1 % atd.) [3].

Vulkanizáty z přírodního kaučuku mají vysokou mechanickou pevnost, vysokou elasticitu, velmi dobré dynamické vlastnosti a velmi dobrou odolnost proti oděru [3,4].

Isoprenový kaučuk

Důležité jsou stereoisopreny (Stereo-IR), které se vyrábí za použití kovových katalyzátorů (Ti, Li). Obsah cis 1,4 meru se blíží přírodnímu kaučuku. Vlastnosti jsou podobné NR, mají však menší odrazovou pružnost a odolnost proti oděru [4].

Butadienový kaučuk

Důležité jsou stereoplybutadieny (Stereo-BR), jejichž vlastnosti závisí na typu použitého katalyzátoru a podobají se vlastnostem NR.

Samotný BR je obtížně zpracovatelný, proto se používá ve směsích s NR a SBR, kde zlepšuje ohebnost za nízkých teplot, oděruvzdornost a elasticitu. S rostoucím obsahem BR ve směsi se však snižuje adheze za mokra [4].

Butadienstyrenový kaučuk

Pro přímé průmyslové zpracování mají ze všech vyráběných kaučuků největší význam. Vyrábí se buď emulzní polymerací za tepla nebo za studena (E-SBR) nebo roztokovou polymerací (S-SBR). Obsah styrenu se může pohybovat v rozmezí 15 – 80 %. Vulkanizáty SBR mají podobné vlastnosti jako vulkanizáty přírodního kaučuku [3,4].

1.1.2.2 Vulkanizační činidla

Jsou to látky schopné v nepříliš dlouhém čase zajistit zesíťování kaučukových molekul. Nejběžnějšími činidly jsou síra, donory síry, peroxidy, selen, telur, kovové oxidy. Při výrobě pneumatik se nejčastěji používá elementární síra [4].

1.1.2.3 Aktivátory vulkanizace

Jsou to látky, které zvyšují účinnost síťování. Do sirných vulkanizačních systémů se přidává ZnO a stearin, které spolu reagují a vytvářejí v kaučuku nerozpustný stearin zinečnatý. Ten spolu s urychlovači značně zvyšuje rychlost vulkanizace [4].

1.1.2.4 Urychlovače vulkanizace

Protože vulkanizace sírou je pomalá a dostáváme vulkanizát s nevyhovující pevností a nízkou odolností, používají se urychlovače. Urychlovače sirné vulkanizace jsou organické sloučeniny. Mohou se rozdělit do několika tříd na merkaptidy, sulfenamidy, selfenimidy, thiuramy, dithiokarbamáty, guanidiny, aminy, xanthogenáty, thiomocoviny, dithiofosfáty. Urychlovače lze použít samostatně nebo v kombinaci [4].

1.1.2.5 Antidegradanty

Jedná se o stabilizační přísady, které mají za úkol zpomalit nebo dočasně úplně zastavit průběh stárnutí. Patří sem antioxidanty, antiozonanty, UV absorbéry. Nejčastěji se používají deriváty aminů, fenolů, organické sloučeniny síry, organické sloučeniny fosforu a vosky [4].

1.1.2.6 Plniva

Plniva se v gumárenských směsích používají ze dvou důvodů. Prvním důvodem je úprava zpracovatelských vlastností směsí a fyzikálně-mechanických vlastností vulkanizátu, druhým je snížení nákladů při použití levných plniv. Jako plniva používají saze, minerální plniva (aktivní silika s difunkčními organosilany, kaolíny, kalcinovaný kaolín, mastek, uhličitán vápenatý) a speciální plniva, která se do směsí přidávají pro zlepšení dalších vlastností [3,4].

1.1.2.7 Změkčovadla a zpracovatelské přísady

Změkčovadla jsou látky, které zlepšují zpracovatelnost v nevulkanizovaném stavu. Nejrozšířenějšími změkčovadly jsou oleje, dále parafíny, polymerní změkčovadla a kovová mýdla [3,4].

1.1.2.8 Další přísady

Jedná se o látky, které dávají vulkanizátu speciální vlastnosti, například snižují koeficient tření [4]. Dále jsou v pneumatice přítomny polyolefiny, které jsou používány jako obalové materiály pro přidávané suroviny, a které je ekonomicky výhodnější nerozbalovat a zpracovat do gumárenské směsi.

1.1.2.9 Textil

Dříve se při výrobě pneumatik používaly textilní materiály z přírodních surovin z bavlny. Později byly tyto přírodní materiály nahrazovány syntetickými materiály, zejména viskózou, polyamidy, polyestery a také ocelí [5].

1.1.2.10 Ocel

Kord a patní lana jsou vyrobeny z běžné oceli.

1.1.3 Právní úprava nakládání s pneumatikami

1.1.3.1 Evropská unie

Evropská unie nemá samostatný předpis týkající se nakládání s ojetými pneumatikami. Tři směrnice zaměřené na konkrétní nakládání s odpady se dotýkají též nakládání s použitými pneumatikami. Jsou to Směrnice Rady 99/31/EC z 26. dubna 1999 o

skládkování odpadů), Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/EC z 18. září 2000 o vozidlech s ukončenou životností a Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/EC ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadů [6].

Směrnice Rady 99/31/EC o skládkování odpadů

Podle článku 5 (3)(d) této směrnice musí členské státy zajistit, aby do dvou let od nabytí platnosti směrnice nebyly na skládky přijímány celé opotřebované pneumatiky a do pěti let drcené pneumatiky. V obou případech s výjimkou pneumatik jízdních kol a pneumatik o vnějším průměru větším než 1400 mm [7].

V roce 2001 byl zákaz skládkování odsunut na červen 2003 pro celé pneumatiky a červen 2006 pro drcené pneumatiky.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/EC o vozidlech s ukončenou životností

Tato směrnice ukládá povinnost zpracovatelům autovraků před šředrováním demontovat a následně zpracovat pneumatiky. Toto ustanovení nabude účinnosti od roku 2006 [8].

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/EC o spalování odpadů

Tato směrnice udává limity emisí ze spalování odpadů. Bude plně implementována v roce 2008 [9].

Na základě této směrnice bude spalování pneumatik umožněno pouze tzv. suchým způsobem výroby cementu [6].

1.1.3.2 Česká republika

Podle zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech se na pneumatiky vztahuje povinnost zpětného odběru. Zpětný odběr pneumatik upravuje vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 237/2002 Sb. o podrobnostech způsobu provedení zpětného odběru některých výrobků, která byla novelizována vyhláškou 505/2004 Sb.

Zodpovědnost za nakládání s použitými pneumatikami má jejich výrobce. Povinnost zajistit sběr použitých pneumatik má povinná osoba, tedy právnická nebo fyzická osoba, která je jejich výrobcem nebo dovozcem [6].

Ačkoliv pneumatiky jsou v ČR stále skládkovány, je to zakázáno. „Zákaz ukládání vyřazených pneumatik na skládky je upraven v § 21 odst. 5 zákona o odpadech a Seznamem odpadů podle § 11 odst. 13 vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, a to jednak v podobě zákazu ukládání využitelných odpadů, dále v podobě zákazu ukládání odpadů podléhajících povinnosti zpětného odběru a konečně jako zákaz ukládání pneumatik, s výjimkou pneumatik používaných jako technologický materiál pro technické zabezpečení a uzavírání skládky, v souladu s provozním řádem skládky“ [6].

„Prioritou nakládání s vyřazenými pneumatikami v souladu s právní úpravou odpadového hospodářství v ČR je jejich využití. Výhled nakládání s vyřazenými pneumatikami je obsažen v zásadách, cílech a opatřeních stanovených v Plánu odpadového hospodářství ČR“ [6]. Plán odpadového hospodářství je uskutečňován prostřednictvím Realizačních programů. V roce 2004 byl zpracováván Realizační program pro pneumatiky. V roce 2005 bude tento program připomínkován a oponován.

Cíle plánu odpadového hospodářství jsou, mimo jiné, zvýšit využívání odpadů s upřednostněním recyklace na 55 % do roku 2012 ve srovnání s rokem 2000, zpracovat strategii na podporu trhu s recyklovanými výrobky, podporovat sběr a materiálové využití odpadů tam, kde je to s ohledem na podmínky možné [6].

1.1.4 Nakládání s odpadními pneumatikami

S použitými pneumatikami lze nakládat mnoha způsoby. Některé způsoby jsou levné nebo dokonce přinášejí zisk, ale zatěžují životní prostředí, jiné jsou dražší než stávající technologie, ale jsou šetrnější k životnímu prostředí a výsledkem je výrobek, který nachází uplatnění na trhu.

1.1.4.1 Prořezávání

Prořezávání je metoda, díky níž může být pneumatika použita ke stejnému účelu, pro jaký byla vytvořena. Je to nejsnazší a nejlevnější způsob obnovy částečně ojeté pneumatiky. Pro použití této metody je rozhodujícím faktorem tloušťka běhounu.

Provádí se tak, že se do zbylého základu běhounu vyřeže nový vzorek. Z principu metody vyplývá, že se nejčastěji provádí u nákladních pneumatik, neboť tyto mají

dostatečnou tloušťku běhounu. Funkčnost a bezpečnost takto upravené pneumatiky je ovšem stále předmětem diskusí mezi odborníky [5].

1.1.4.2 Protektorování

Z hlediska účinků na životní prostředí je protektorování zřejmě nejvhodnějším způsobem recyklace. V důsledku samovolných degradačních procesů se ovšem stává pneumatika po 6 – 7 letech nevyhovující z hlediska bezpečnosti. Obecně se k protektorování hodí asi 65 % nákladních pneumatik a pouze 30 % osobních. Osobní pneumatiky jsou většinou protektorovány jednou, nákladní a autobusové třikrát, letecké osmkrát [5].

Odpadem z protektorování je pryž z drásání běhounu.

Technologie studeného protektorování

Je to proces obnovy běhounu, který probíhá za teplot kolem 100°C, tedy za teploty nižší, než je běžná teplota vulkanizace. Nedochozí tedy k tepelné degradaci materiálu.

Použitá pneumatika je nejdříve podrobně kontrolována na prohlížečím stroji. Z běžné plochy jsou odstraňovány cizí předměty, kontrolovány staré opravy, analyzováno stáří pneumatiky a označena místa poškození a oprav. Následuje drásání na drásacím stroji, přičemž je chlazená drásaná plocha, aby bylo zabráněno tepelné degradaci materiálu. Poté prochází pneumatika kontrolou na ultrazvukovém testeru, který odhalí všechny vady a poškozená místa automaticky označí. Na pracovišti oprav jsou pak všechna poškození vybroušena speciálními nástroji. Následuje stříkání vulkanizačním cementem a provedou se větší opravy pomocí opravných vložek, opravy poškození patek a poškození běžné plochy. Na konfekčním stroji se pak položí na takto opravený povrch desén s předem nalisovaným spojovacím materiálem, který je po vulkanizaci nejpevnějším místem protektorované pneumatiky. Pneumatika se pak vloží do obalů, utěsní se patními kruhy a umístí do autoklávu, v němž probíhá vulkanizační cyklus při teplotě 100 ° C a tlaku 0,6 MPa po dobu 4 hodin [11].

1.1.4.3 Materiálové využití celých pneumatik

Celé pneumatiky se mohou využívat k celé řadě aplikací.

- Zpevnění vozovek – v oblastech, kde není dostatečně stabilní podloží jsou jako podklad používány pneumatiky a teprve na ně je nanášen asfaltový povrch.

- Mořské útesy – pneumatiky jsou zpevněny lany a ponořeny do moře, kde tvoří podmořské útesy – příklady použití Izrael, Hongkong.
- Stavebnictví – pneumatiky mohou být naplní v hrázích, náspech, mohou být použity jako podloží při rekultivaci, ochrana mořských přístavů apod. [10, 16].

1.1.4.4 Výroba granulátu

V případě, že pneumatika nemůže být opětovně použita k původnímu účelu, přichází v úvahu materiálové zhodnocení v podobě vytvoření nových produktů. Surovinou pro případné další použití může být pryžový granulát.

Na počátku granulace je pneumatika podrobena mechanickým procesům, které mají vést ke snadnější zpracovatelnosti. Jedná se o rozřezání, rozsekání na poloviční nebo čtvrtinovou velikost, odstranění patních lan, slisování do balíků apod. Pak jsou pneumatiky systémem nožů šrotovány, řezány či krájeny na kusy o velikosti 50-300 mm. Většinou v této fázi procesu nejsou odstraňovány kovové a textilní prvky. Pak následuje konvenční nebo kryogenní mletí a jemné mletí [6].

Konvenční mletí

Při konvenčním mletí je materiál rozřezán za běžných nebo vyšších teplot. Kovy jsou během granulace magneticky separovány. Další snižování velikosti částic probíhá v dalších sériových granulátorech. Materiál následně prochází řadou sít, na nichž jsou oddělovány jednotlivé frakce. Během poslední fáze procesu jsou odstraněny kousky textilu. Takto vyrobený granulát má částice nepravidelného tvaru [6].

Metody používané pro separaci pryže a textilu:

- kombinace třídění na vibračních sítích a odsávání textilních vláken
- elektrostatické oddělování textilu na základě rozdílných elektrostatických nábojů pryže a textilu
- oddělování fluidním splavu na základě rozdílných měrných hmotností pryže a textilních vláken [6].

Kryogenní mletí

Materiál je v chladicí komoře při teplotě -80 až -120 °C ochlazen na teplotu nižší, než je skelný přechod pryže a poté drcen. Po zchlazení se pryž stane křehkou a

v kladivovém mlýně ji lze snadno rozdrtit. Granulát pak prochází řadou magnetických separátorů a sít, kde jsou odstraněny kovové části. Povrch výsledných granulí je hladký a tvar pravidelný [6].

Často se kryogenní systémy používají v jedné lince společně s přístroji pro konvenční mletí, protože pak lze využít výhody obou metod [6].

Výsledný granulát má obrovské množství použití. Je surovinou pro výrobu různých předmětů z gumy jako jsou například kolejové tlumiče, zámková dlažba, retardéry na silnicích, sportovní povrchy atd.

Granulát je přidáván do živichých směsí pro přípravu vozovek a vzniká tak modifikovaný asfalt, který má oproti běžným asfaltům řadu pozitivních vlastností.

Zajímavou aplikací jsou výrobky PETRO-EX a SORB-EX, které slouží k odstraňování nebezpečných látek. Jedná se o mechanicky rozrušený granulát s velkým povrchem, který může být použit jako sorbent pro benzin, naftu, oleje, nemrznoucí směsi, metanol, etanol a další chemikálie. Jeho absorpční schopnost se pohybuje mezi 2 – 5 l látky na kilogram sorbentu [6, 13].

Většina granulátu se využívá pro výrobu sportovních povrchů a hřišť [15].

1.1.4.5 Regenerace pryže

Odpadní pryžový granulát se převádí působením mechanické a tepelné energie a chemických látek z elastického do plastického stavu, v němž se může znovu zpracovávat a vulkanizovat. Ačkoliv se nejedná o opačný pochod k vulkanizaci, používá se pro tento proces termín regenerace [3].

Hlavními činiteli při regeneraci jsou mechanická práce a teplo, které lze přivádět přímým nebo nepřímým ohřevem, případně může vznikat přímo v materiálu přeměnou mechanické energie v tepelnou v důsledku velkých smykových napětí [3].

Protože při zahřívání v přítomnosti kyslíku vznikají na řetězci různé aktivní skupiny, které mohou následně reagovat s jinými takovými řetězci za vzniku síťovaných struktur, je třeba do směsi přidávat změkčovadla a aktivátory regenerace. Ty zajistí, že řetězce zbotnají, směs se bude lépe zpracovávat a sníží se pravděpodobnost síťování [3].

Vařákové způsoby regenerace

Asi 90 % regenerátu se vyrábí vařákovými způsoby regenerace. Jejich princip spočívá v tom, že se pryžová drť suspendovaná ve vhodném kapalném prostředí zahřívá pod

tlakem přímou nebo nepřímou parou. Po regeneraci se obsah autoklávu přetlačí do nádrží, kapalina se odstraní, drť se propere vodou, vysuší a následně zjemňuje na válcích. Vařáky bývají nejčastěji stojaté, jsou opatřené míchadlem a umožňují pracovat při tlaku 2-2,5 MPa [3].

Mechanické způsoby regenerace

Při těchto způsobech regenerace se pracuje ve velmi krátkých časových intervalech, protože není třeba ohřívat a chladit velké objemy jako v předchozím postupu. Další výhodou je, že nevznikají odpadní vody [3].

- Způsob Reclaimator – jemná drť se v hnětacích strojích promíchá s regeneračními přísadami, jde do zásobníků a odtud do šnekového vytlačovacího stroje, kde proběhne regenerace. Po průchodu hlavou stroje se regenerát chladí vodou, aby nedocházelo k oxidaci [3].
- Způsob Lancaster – Banbury – pryžový odpad s regeneračními přísadami je hněten v hnětiči. K regeneraci dochází vlivem vysokých teplot, které vznikají v důsledku velkých smykových sil [3].

Mikrovlnná regenerace pryže

Kousky pryže o velikosti 1 mm vstupují na 2 minuty do mikrovlnné komory o výkonu 70 kW. Pak následuje extruze a zpracování do nového vulkanizátu v poměru 15 – 20 % [5].

Použití regenerátu je velmi široké. Přidává se do pneumatik, v technické pryži se používá při výrobě hadic, dopravních pásů, podlahovin apod. [3]. V České republice se v současné době cena regenerátu blíží ceně nového kaučuku [5].

1.1.4.6 Pyrolýza

Pyrolýza je termický rozklad organických materiálů za nepřístupu kyslíku [10]. Za teplot do 1100°C se makromolekulární látky štěpí na nízkomolekulární, dlouhé řetězce na kratší. Podle použité teploty se rozlišuje:

- Nízkoteplotní pyrolýza – teploty jsou do 500°C
- Středněteplotní pyrolýza – teplota do 800°C
- Vysokoteplotní pyrolýza – teplota nad 800°C [14]

Z reaktoru odchází karbonizační plyn a v reaktoru zůstává zkarbonizovaný zbytek a kovy. Zuhelnatělý zbytek po odstranění kovů představuje téměř čistý uhlík, který má podobné vlastnosti jako aktivní uhlí [5].

Pyrolýzní plyn může být používán jako zdroj tepelné či elektrické energie. Kondenzací pyrolýzního plynu, vznikajícího při výše uvedených teplotách, vzniká lehký olej využitelný jako motorová nafta, střední olej s vlastnostmi vhodnými pro výrobu mazadel a těžký olej vhodný pro výrobu uhlíkatých vláken [5].

1.1.4.7 Energetické využití

Do této kategorie lze zařadit spalování použitých pneumatik v zařízeních na výrobu energie, v cementářských pecích, ve spalovnách odpadů s možností výroby energie a někdy i pyrolýza [6].

Pneumatiky mají vysokou výhřevnost, která je srovnatelná s fosilními palivy. Pohybuje se v rozmezí 25 – 32 MJ na kilogram pneumatik v závislosti na jejich formě. Větší výhřevnost má pryžový granulát, menší celé pneumatiky [5,6].

Spalování ve spalovnách odpadů

Často se spaluje tuhý komunální odpad, ale může se spalovat jakýkoliv hořlavý odpad. Proces musí probíhat při vysokých teplotách, aby se zamezilo vzniku toxických látek.

Výhodou spalování je výrazné snížení objemu odpadu a úspora surovin. Zároveň má spalování i nevýhody ve formě emisí CO₂, vzniku toxických zplodin, výsledném produktu, který obsahuje výrazně vyšší koncentrace toxických látek než původní palivo a v neposlední řadě přicházíme spálením o možnost využít materiál, který jsme již jednou vyrobili a mohli bychom jej případně použít někdy v budoucnosti.

Spalování v cementářských pecích

Odpady jsou spalovány v rotačních cementářských pecích. Spalování odpadních pneumatik může ušetřit až 20 % ušlechtilých paliv. Rozlišují se dva druhy cementářských rotačních pecí tzv. mokré a suché. Rozdíl mezi nimi je v tom, zda je do nich palivo dávkováno vysušené, či může obsahovat až 30 % vody [22].

Pneumatiky jsou do pece dávkovány tzv. studeným koncem, kde je teplota 1050°C až 1150°C. Po vhození padá pneumatika přes přechodovou komoru do pece, kde začíná termický rozklad a vlivem otáčení pece postupuje dále. Velká pneumatika zhoří po 10

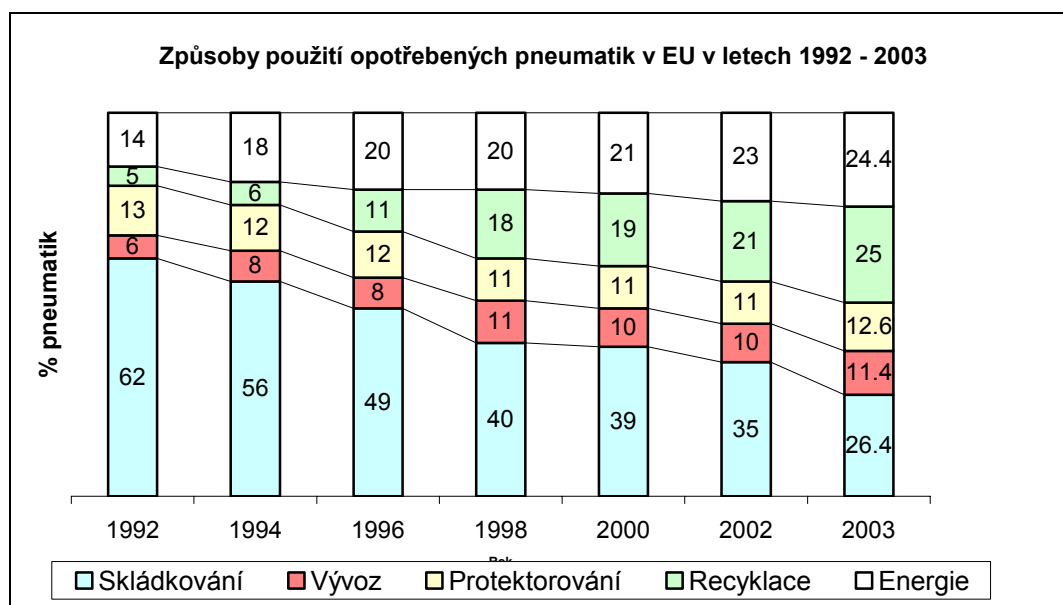
metrech, menší po 2 až 3 metrech. Zůstává ještě nespálená drátěná výztuž, která se později v pásmu taveninového slínování váže do slínku formou železitého přídavku. Obsah síry v pneumatikách není na závadu, protože se vzniklý oxid siřičitý váže na alkalické složky cementu [15].

Na jednu stranu má spalování pneumatik v cementářských pecích řadu výhod, na druhou stranu se cementářský průmysl významně podílí na roční produkci CO₂. V literatuře udávaný podíl cementáren na celkových emisích CO₂ se pohybuje od 2 do 13% světové produkce CO₂ [17, 18, 19].

1.1.5 Produkce a nakládání s použitými pneumatikami ve světě

1.1.5.1 Evropa

Z Obr. 2 je patrné, že za posledních 12 let se nakládání s pneumatikami výrazně změnilo. Došlo k růstu recyklovaných pneumatik a naopak k dramatickému poklesu skládkování. V důsledku implementace směrnic Evropské unie uvedených v kapitole 1.1.3.1 a každoročnímu růstu množství odpadních pneumatik musí být v této oblasti vykonán ještě významnější pokrok. Množství pneumatik vyprodukovaných v zemích Evropské unie za rok 2003 je uvedeno v Tab. 2.



Obr. 2: Způsoby použití opotřebovaných pneumatik v EU v letech 1992-2003 [10]

Dopad výše zmiňovaných směrnic Evropské unie by mohl být velmi značný. V důsledku zavedení směrnice o skládkování by se mohlo jednat až o 900.000 tun pneumatik za rok, v důsledku směrnice o vozidlech s ukončenou životností o 300.000 tun pneumatik za rok. Směrnice o spalování odpadu by mohla vést k uzavření cementářských pecí s mokrým způsobem výroby cementu a to by v EU znamenalo nalezení odbytiště pro dalších 111.760 pneumatik za rok. Tyto informace však jsou pouze za zemí, které byly členy EU v roce 2002. Po přistoupení 10 států v roce 2004 a dalších 3 po roce 2004 se produkce pneumatik zvýší asi o 700,000 tun za rok [6].

Tab. 2: Použití opotřebovaných pneumatik ve státech EU pro vybrané aplikace v roce 2003 v tis. tun, údaje jsou zaokrouhleny na stovky tun; * údaje za rok 2000 [6, 21]

Země	Produkce	Export	Protektorován í	Různé	Skládkován í	Energie *
Rakousko	50	2,5	2,5		5	20
Belgie	72	7,9	2,9		26,6	38,2
Dánsko	40,9	2	1,6		0	5,6
Finsko	42,2	0	2,2		0	0
Francie	390	39	54,6		93,6	29,6
Německo	600	120	84		24	279,5
Řecko	50	1	1,5		37	4,1
Irsko	32	0	1,6	9,6	17,6	0
Itálie	388,4	7,8	54,4		194,2	49
Lucembursko	5,5	0	0	1,7	0	0
Nizozemsko	67,5	13,5	6,8		0	33,5
Portugalsko	50	0	15		7,0	6,5
Španělsko	30,1	13,5	42,1		191,1	7,3
Švédsko	64	23,7	3,8		0	20,4
Velká Británie	450	67,5	54		91,5	70
Celkem EU	2603,4	298,5	327,0	11,3	687,7	563,7
%	100	11,5	12,6	0,4	26,4	-

Konkrétní způsoby využití odpadních pneumatik

Z celých pneumatik jsou v Izraeli (Haifa, Eilat), Velké Británii (Poole Bay) vytvořeny podmořské útesy, na kterých se zabydluje mořská fauna a flóra [24].

Ve Velké Británii na řece Witham byl zahájen pilotní projekt zpevnění hrází pomocí pneumatik. Ty jsou svázány do balíků o rozměrech 1,5 x 1,25 x 0,75 m, pokládány na nepropustnou folii, překryty půdou a tvoří zvýšený břeh řeky [23].

Pro využití granulátu se nabízí obrovské množství aplikací. Slouží jako materiál pro sportovní povrchy, uplatní se při stavbě golfových hřišť, skládek jako odvodňovací

podklad pod dálnice, protihlukové bariéry, podklad pod koleje a pražce, který má snížit jejich vibrace a tím i hluk. Pryžový granulát se také přidává do asfaltu a vzniká tak modifikovaný asfalt. V Rakousku je ve zkušebním provozu úsek s takovýmto povrchem na trati Vídeň – Linec [10, 11].

1.1.5.2 USA

V roce 2001 v USA vzniklo 281 milionů opotřebovaných pneumatik přičemž 218 milionů pneumatik bylo dále zužitkováno. V **Tab. 3** jsou uvedeny způsoby využití opotřebovaných pneumatik. V minulosti byly použité pneumatiky převážně skládkovány. Od roku 1990 vzrostlo využití pryže z původních 17 % na 77,6 % v roce 2001 [16].

Tab. 3: Způsob využití odpadních pneumatik v USA v roce 2001 [16]

Způsob užití	Množství [mil. kusů]	%
Palivo	115	40,9
Recyklace nebo stavební užití	40	14,2
Granulace	34	12,1
Export	15	5,3
Rozsekání na menší kusy	8	2,8
Zemědělství a další užití	7	2,5

Ve stavebnictví pryž nahrazuje materiály, které se běžně používají. Slouží jako výplň pro velmi lehké materiály, surovina pro porézní odvodňovací trubky nebo jako materiál pro zpevnění půd [16].

Pryžová drť se v největší míře používá pro výrobu modifikovaného asfaltu. Ročně se na tuto aplikaci asi použije 12 milionů pneumatik. Státy Florida a Arizona, kde má tato technologie dvacetiletou tradici, spotřebují při stavbě silnic a dálnic asi 80 % z celkového množství modifikovaného asfaltu v USA [16].

1.1.6 Produkce a nakládání s použitými pneumatikami v České republice

Vyprodukované množství použitých pneumatik je v jednotlivých letech a v různé literatuře výrazně odlišné. Pohybuje se od 49000 tun za rok [6] po 80000 tun za rok [26] s rostoucí tendencí. Za nejsprávnější se jeví čísla doložená analýzou trhu v [6], která předpokládají produkci kolem 50000 tun pneumatik za rok v následujících 7 letech.

Zákon ukládá zpětný odběr použitých pneumatik. Úspěšnost zpětného odběru v roce 2002 byla 24,97 %, přičemž 99,8 % představovaly pneumatiky odebrané z obchodů a zbytek pneumatiky odebrané v průmyslu. V 71 % byly takto získané pneumatiky energeticky využity, 5% bylo zpracováno materiálovým a 22 % jiným způsobem.

Způsob využití opotřebovaných pneumatik v ČR je uveden v **Tab. 4**.

Tab. 4: Způsob využití opotřebovaných pneumatik v letech v ČR v tisících tun

Způsob Využití	Rok		
	1999	2000	2001
Recyklace	8,0	6,9	5,3
Spalování	14	21,2	19,5
Skládkování	4,2	2,3	2,8
Ostatní	6,8	10,5	33,3
Celkem	33	40,9	60,9

Spalování pneumatik probíhá ve spalovně ve Vřesové, v cementárnách Čížkovice, Mokrá u Brna a Hranice [6].

Protektorování provádí firmy Protek, s.r.o., Alma pneu, s.r.o.

Ačkoliv se výrobou granulátu pro materiálové použití zabývají firmy Montstav, s.r.o., Renogum Nilos, a.s., Friedrich, s.r.o a Ateko, a.s, která používá metodu kryogenního drcení, je jediným bezproblémově fungujícím zařízením recyklační linka firmy Monstav. Přestože má linka roční kapacitu 10000 t pneumatik zpracovává zhruba polovinu a to se ještě jedná z 95 % o dovezené pneumatiky [6].

Společnosti Bobr Jihočeský, a.s. a Aquatest, a.s. vyrábějí granulát pro použití jako alternativní palivo [6].

Granulát se využívá k výrobě různých typů dlažeb (společnost Renogum Nilos, a.s.), stavebních dílů pro tlumení hluku a vibrací (Pragoelast, s.r.o.), sportovních povrchů (Regutec s.r.o.), upravený granulát se používá jako sorbent nebezpečných látek SORB-EX a PETRO-EX (Kac, s.r.o.) [6]. Ačkoliv se v dostupné literatuře prezentuje, že je používán gumový granulát jako aditivum do živičných směsí, čímž se zlepší jejich vlastnosti a jsou již i postaveny zkušební úseky, praxe je poněkud jiná. Nabídne-li výrobce granulát stavebním firmám, je odmítnut, protože je dražší než kamenivo, které se do asfaltu běžně přidává.

Zajímavostí je, že dle slovního sdělení zaměstnance společnosti Barum Continental, se část jimi odebraných pneumatik vyváží do Německa, kde se ukládají v nepoužívaných

dolech a lomech, zakonzervují se a jsou k dispozici do budoucna, až budou známy možnosti lepšího využití než nyní.

1.2 Ostatní pryžový odpad

Ostatní pryžový odpad tvoří pouze malou část pryžových odpadů (většina jsou odpadní pneumatiky) [5, 6]. Lze jej recyklovat všemi způsoby uvedenými v kapitole 1.1.4.

1.3 Geopolymery

Po katastrofických požárech ve Francii v letech 1970/73 vyvstala potřeba výzkumu nových tepelně odolných, nehořlavých materiálů. Výsledkem tohoto výzkumu jsou geopolymery [27]. Byly vyrobeny za podobných podmínek, za kterých probíhá syntéza organických fenolových plastů na straně jedné a minerálních živců a zeolitů na straně druhé. Všechny tyto procesy probíhají v prostředí o vysoké hodnotě pH, v koncentrovaných zásadách, za atmosférického tlaku a teplot do 150°C [28].

Geopolymery jsou ekvivalenty syntetických zeolitů s amorfni či semikrystalickou strukturou. Vznikají polykondenzační reakcí hlinitokřemičitanů (v nichž má iont Al^{3+} koordinační číslo IV) s alkalickými křemičitany za vzniku polymerní vazby $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ [28].

Struktura polysialátů (jak jsou tyto látky nazývány) se skládá z tetraedrů SiO_4 a AlO_4 navázaných přes sdílené kyslíky. V dutinách mřížky se musí nacházet kationty (mohou to být Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+), které vyrovnávají negativní náboj na Al^{3+} v koordinaci IV. Polysialáty mají obecný empirický vzorec:



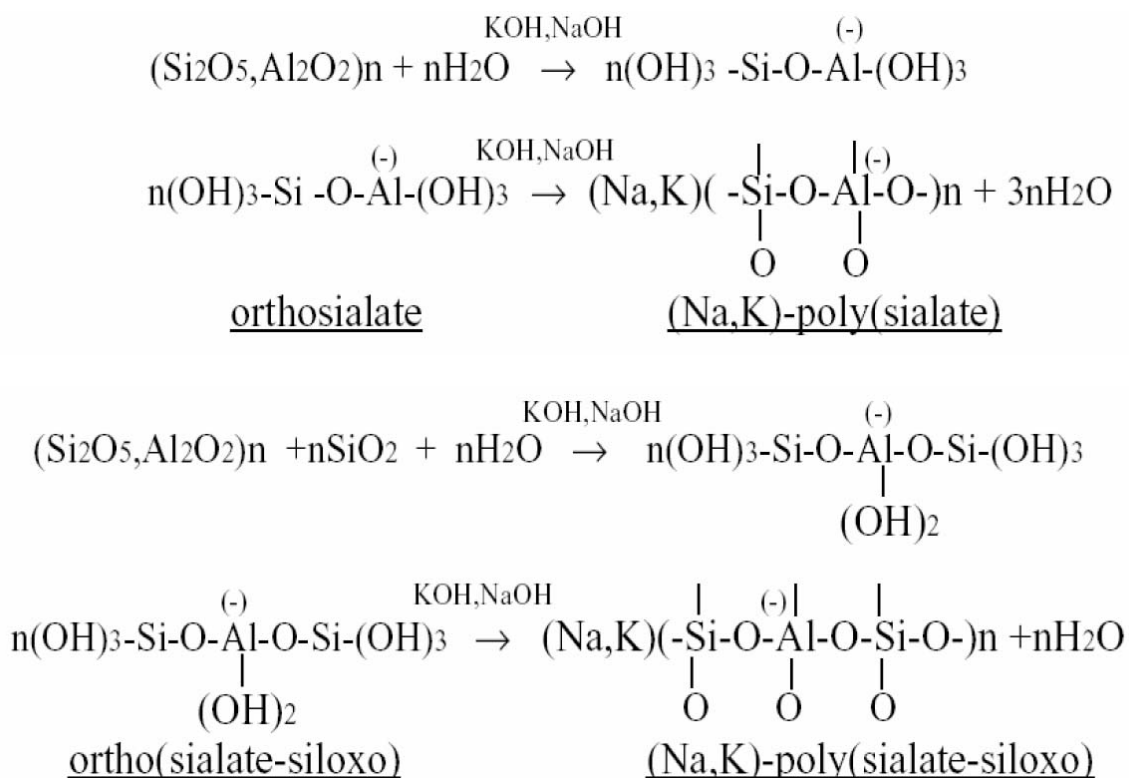
kde M je kationt (viz výše), n je stupeň polykondenzace, z je číslo nabývajících hodnoty 1, 2, 3. Podle čísla z se polysialáty rozdělují na:

polysialáty (PS) – opakující se jednotkou je $(-\text{Si} - \text{O} - \text{Al} -)$.

polysialáty-siloxo (PSS) – s opakující se jednotkou $(-\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} -)$.

polysialáty-disiloxo (PSDS) – s jednotkou $(-\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} -)$ [29].

Geopolymerace je exotermní reakce, jejíž mechanismus není přesně znám, ale předpokládá se, že probíhá reakcemi uvedenými na **Obr. 3**.



Obr. 3: Předpokládaný mechanismus geopolymrace [30]

1.3.1 Vlastnosti a použití

Geopolymery jsou minerální materiály vznikající polykondenzací za teplot pod 100°C, které jsou velmi pevné, odolné vůči vodě, kyselinám, slané vodě, počasí, jsou nehořlavé, neuvolňují toxické zplodiny při hoření a jsou stabilní až do teplot kolem 1000°C. Jsou odolné vůči UV záření, mají nízkou elektrickou, teplotní a akustickou vodivost [19, 29, 30, 31].

Všechny vlastnosti jsou ovlivňovány způsobem přípravy geopolymery, materiály z nichž jsou vyráběny a plnivy, která se do matrice přidávají.

Hustota geopolymery se pohybuje v rozmezí 1-2 g/cm³, jsou stabilní až do teplot kolem 1000°C, koeficient teplotní roztažnosti se pohybuje v rozmezí 4 – 25·10⁻⁶K⁻¹. Pevnost v tlaku dosahuje hodnot až 80 MPa a s delším časem se zvyšuje, protože polykondenzační reakce v materiálu neustále probíhá (– OH skupiny na koncích řetězců se odštěpují za vzniku vody a jednotlivé řetězce se spojují a síťují) [29, 32].

Další velkou výhodou geopolymerních materiálů je fakt, že při jejich výrobě vzniká 5x méně CO₂ než při výrobě portlandského cementu. Při výrobě 1 tuny portlandského

cementu vznikne 1 tuna CO_2 , zatímco při výrobě 1 tuny geopolymery je to pouze 0,2t [19, 20].

Díky jejich vynikajícím vlastnostem mají geopolymerní materiály širokou škálu použití. Mohou být používány jako ohnivzdorné či žáruvzdorné materiály pro formy na odlévání, ohnivzdorné kompozitní materiály, tepelné izolace, stavební materiály (kanalizační potrubí, železniční pražce, stavební produkty včetně tepelně a chemicky odolných panelů a cihel, ochranné nátěry, materiály vhodné pro výrobu podlah, silnic, dálnic a přistávacích drah a pro opravy starých budov včetně historických staveb). V neposlední řadě mohou být geopolymery používány jako matrice pro stabilizaci/solidifikaci nebezpečných i radioaktivních odpadů [19, 32, 33, 34]. Předpokládá se, že stabilizace těžkých kovů do struktury geopolymery probíhá jednak fyzikální enkapsulací dále adsorpcí iontů kovů do geopolymerních struktur a také vazbou těchto kovových iontů do struktury geopolymery [30].

1.3.2 Suroviny

Surovinami pro výrobu geopolymery (geopolymerních pojiv) jsou materiály, které obsahují hliník (s koordinačním číslem IV) a křemík – aktivované jílové minerály, vysokopeční strusky, popílký, silika s oxidem hlinitým apod [19, 30, 35].

Dále je třeba většinou přidávat do reakční směsi další zdroj křemíku, což se provádí prostřednictvím přidavku alkalických křemičitanů (sodného či draselného vodního skla), pro stabilizaci náboje ve výsledném geopolymery a pro vytvoření výrazně alkalického prostředí přidávat hydroxid (sodný, draselný, apod.). Potřeba a množství těchto složek se odvíjí od molárních poměrů Si/Al , Me/Al , $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ v surovině s tím, že pro geopolymeraci je vždy potřeba alkalický aktivátor, kterým může být buď vodní sklo, hydroxid, či jejich směs.

Z uvedeného výčtu surovin je vidět, že geopolymerace nabízí způsob, jak převést odpadní suroviny (obsahující křemík a hliník) na materiály s výbornými chemickými, fyzikálními a mechanickými vlastnostmi.

1.3.3 Kompozitní materiály

Do geopolymerační směsi lze přidávat různé druhy plniv či výztuží, které budou ovlivňovat výsledné vlastnosti materiálu po ztvrdnutí.

Přídavkem výztuží s výrazně se lišícími fyzikálními a chemickými vlastnostmi vznikají kompozity, které mohou mít ve srovnání s jednotlivými komponenty podstatně odlišné a unikátní vlastnosti [36].

Rozmanitost kompozitních materiálů, výztuží a způsobů jejich přípravy je obrovská. V této kapitole budou obecně popsány a v další části bude provedena rešerše dostupné literatury o konkrétních způsobech zabudování cizorodých materiálů do geopolymerní matrice.

Jelikož v literatuře věnující se kompozitním materiálům nejsou geopolymerní matrice zmíněny, bude zde podán přehled látek, uplatňujících se jako výztuže jak v keramických matricích (vlákna uhlíková, kovová a keramická), které mají podobné vlastnosti jako geopolymery, tak i v polymerních matricích (vlákna skleněná, uhlíková a polymerní). V geopolymerech mohou být použity i materiály, které nejsou vhodné pro tvorbu kompozitů s keramickou maticí, pro jejich malou tepelnou odolnost, a neschopnost odolávat teplotám používaným při výpalu keramiky (skleněná vlákna, polymerní a textilní vlákna).

Protože kompozity jsou většinou vyráběny pro zlepšení mechanických vlastností, studium kompozitních materiálů probíhá zejména prostřednictvím zkoumání mechanismů jejich pevnostního chování. Proto se tyto materiály třídí na základě geometrie vyztužení na [37]:

- částicové kompozity – výztuží jsou částice, které jsou definovány jako nevláknenné útvary, které nemají žádný dlouhý rozměr (s výjimkou destiček) – mastek, kaolin, slída, SiO_2 , uhličitany, práškový kov nebo cement, bronz, grafit, sulfid molybdenu, PTFE, $\text{Mg}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiC.
- vláknové kompozity – výztuží jsou vlákna – mají jeden rozměr výrazně větší než zbývající – skleněná, uhlíková, polymerní, keramická (Al_2O_3 , SiC, multikřemíková) a kovová vlákna (W, Mo, Fe) [38].

Používané výztuže mohou mít různé rozměry a dle jejich velikosti se kompozitní materiály člení na:

- nanokompozity – materiály u kterých se rozměr částicové výztuže pohybuje v nm.

- mikrokompozity – částice výztuže s rozměry $10 - 10^2 \mu\text{m}$.
- makrokompozity – částice výztuže s rozměry nad 10 mm – používají se převážně ve stavebnictví [38].

Forma výztuží je pro většinu vláken stejná. Individuální vlákna jsou z výroby navinutá na bubnech. Svazek těchto vláken tvoří pramenec, mající 200 – 400 vláken. V praxi se používají následující formy výztuže:

- Částicové výztuže
- Individuální vlákna
- Prameny vláken – sdružená individuální vlákna
- Roving – jedná se o pramenec tvořený individuálními nekonečnými vlákny bez krutu navinutý na cívku.
- Krátká vlákna – vyrobená sekáním pramenů a rovingů.
- Whiskery – vláknové monokrystaly, které jsou velmi pevné (např. Al_2O_3).
- Vyztužující rohož – je to netkaná výztuž, která se vyrábí z nasekaných rovingů slabým naimpregnováním pryskyřicí či termoplastem a tepelným slisováním do ploché kontinuální rohože.
- Tkanina – vyrábí se tkaním přízí (stejně jako běžné textilie).
- Povrchová rohož - má velmi jemnou strukturu a nízkou plošnou hmotnost, používá se pro estetické účely – nemá vliv na mechanické vlastnosti výsledného kompozitu [36, 38].

Výztuže používané pro kompozitní materiály bývají povrchově upravovány pro zvýšení adheze k určitému typu matric či za účelem dalšího zpracování a řízení reaktivity povrchu vláken. Jako tato tzv. apretační činidla jsou používány organosilany, titanátová činidla, SiCl_4 apod.[36].

Způsoby výroby vláknových kompozitů:

- Ruční kladení – nanášení matrice i výztuže je prováděno ručně.
- Metoda vakuového vaku – tenký, vzduch nepropouštějící film, je položen na volný povrch ručně kladeného kompozitu, forma je evakuována a tlakem filmu dojde k vytlačení přebytečných bublin.
- Vytvrzování v autoklávu – výroba pomocí tepla a tlaku v autoklávu s přesně řiditelnými parametry vytvrzování.
- Navíjení – kontinuální navíjení svazku vláken či jinak upravených výztuží na kruhovou, smrštitelnou formu.

- Metoda nanášení kompozitu do formy sprejem – na povrch formy se nastříká směs krátkých vláken a matrice, je slisována a vytvrzena.
- Metoda lisování se vstřikem matrice – do formy je vložena suchá výztuž, forma je uzavřena a je do ní pod tlakem vstříknuta matrice.
- Metoda lisování ve formě.
- Lisování z prepregů – z preimpregnovaných vyztužujících tkanin.
- Tažení kompozitních profilů – tažení svazků vláken.
- Odstředivé lití [36].

1.3.4 Zabudování různých materiálů do geopolymerní matrice

Na úvod této kapitoly je třeba poznamenat, že dostupné literatury, která se zabývá způsoby zabudování různých materiálů do geopolymérů, není mnoho. Je to způsobeno tím, že výzkum v této oblasti probíhal dlouhou dobu v soukromém sektoru a jeho výsledky nebyly tedy významněji publikovány. Případné výsledky jsou uváděny ve výzkumných zprávách, které nejsou volně k nalezení či k dispozici. Dalším důvodem je, že literatura výzkumu geopolymérů se stále ještě ve velké míře soustřeďuje na pochopení principů reakcí při jejich vzniku a na popis jejich vlastností. Případné publikované informace se věnují spíše vlastnostem těchto materiálů než způsobům jejich výroby, které jsou často zamlžovány.

1.3.4.1 Odpady

Geopolymery se ukazují jako ideální materiály pro stabilizaci a solidifikaci odpadních materiálů. Již Davidovits [27, 28] bez bližších podrobností uvádí, že nebezpečné prvky mohou být „uzamčeny“ do geopolymerní matrice. Uvádí, že v matrici zůstává „uzamčeno“ u prvků As, Fe, Mn, Zn, Co, Pb, Cu více než 90 %, Hg a V 85 % a Cr a Mg jsou 70 a 45 % z původních koncentrací. Dále také uvádí výrazný pokles radioaktivity u hlušiny z těžby uranu. V patentu 4,859,367 [39] je uveden způsob solidifikace nebezpečných a radioaktivních odpadů – hlušiny z těžby rud, odpadních produktů z petrochemického průmyslu. Odpad je smíchán s geopolymerní směsí a převeden do forem, kde se nechá ztvrdnout. Geopolymery jsou intenzivně studovány jako materiály pro stabilizaci/solidifikaci radioaktivních odpadů [42, 43].

Van Jaarsveld [40] prováděl solidifikaci těžkých kovů do geopolymerů připravených z různých surovin (z metakaolinitu a z popílku s KOH či NaOH). Těžké kovy byly v průběhu míchání přidány do reakční směsi jako vodné roztoky $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v množství 0,1 hmot. %. Byly prováděny TCLP testy rozdrčených vzorků v kyselině octové v poměru 1:25 solid/liquid. Koncentrace Cu a Pb v těchto výluzích se pohybovaly v rozmezí 9 – 33 ppm. Pevnosti v tlaku po 14 dnech se u těchto vzorků pohybovaly v rozmezí 5 – 50 MPa.

Minaříková [41] provádí solidifikaci těžkých kovů (Zn^{2+} ve formě ZnO, Cu^{2+} ve formě CuSO_4 , Cr^{3+} , Cd^{2+} a Pb^{2+}) do geopolymerů připravených z popílku. Hodnoty vodných výluhů po 90 dnech ukázaly výrazný pokles koncentrací uvedených kovů.

Všechny materiály, které obsahují hliník a křemík v amorfni fázi, mohou být použity jako reaktivní plniva – popílek, ložový produkt spalování, recyklované sklo, kaly, struska, hlušina z těžby rud atd. [19].

1.3.4.2 Kompozitní materiály

Částicové kompozity

Podle definice uvedené v kapitole 1.3.3 spadají do této skupiny i kompozity plněné křemenem, pískem, popílkem, kaolinitem apod. Tyto materiály se přimíchávají v průběhu míchání do reakční směsi, zvyšují její viskozitu, někdy zabraňují vzniku prasklin a zvyšují pevnost výsledného výrobku (neobsahují-li ionty Ca^{2+}).

Pro snížení opotřebení geopolymeru byl v práci Wanga [44] přimícháván práškový PTFE v objemových poměrech 5 – 30% do reakční směsi. Aby se odstranily bubliny, byla směs převáděna do forem pod tlakem 4 MPa. Vzorky byly 60 minut ponechány při laboratorní teplotě a posléze 10 hodin zahřívány na 65°C. Se zvyšujícím se obsahem PTFE klesala pevnost v tlaku (z 60 na 17 MPa) i v ohybu (z 36 na 22 MPa) zároveň se však výrazně snižuje koeficient tření (z 0,7 na 0,45) a míra opotřebení (z $269 \cdot 10^{-5}$ na $4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m} \cdot \text{N}$) tedy o 99,4%.

Vláknové kompozity

V dostupné literatuře jsou uvedeny způsoby a výsledky zabudování vláken wollastonitu ($\text{Ca}(\text{SiO}_3)$), keramických, skleněných a uhlíkových vláken do geopolymerní matrice. Mikrovlákna wollastonitu byla dispergována ve vodě a přimíchána do reakční

směsi v objemových poměrech 1, 2, 3, 4 a 5%. Nejvyšší pevnost vykazovaly vzorky s obsahem 2% wollastonitu [45].

Kompozity vytvořené z uhlíkových vláken a geopolymerní matrice vykazují lepší vlastnosti v porovnání s organickými matricemi. Byly připraveny z tkanin uhlíkových vláken kladených na sebe ve vrstvách [46, 47].

Rozsáhlý výzkum v této oblasti probíhá též pod vedením prof. Krivenka. Byly vytvořeny žáruvzdorné materiály s vynikajícími tepelně izolačními vlastnostmi z čedičových (tepelná odolnost do 850°C) a z mulit-křemíkových vláken (tepelná odolnost až do 1300°C). Tyto materiály mohou být vyráběny všemi postupy používanými při výrobě vláknových kompozitů. Jako nejlepší se ale ukázal nástřik do předem připravených forem, či „mokrý“ způsob, který při němž jsou výrobky klasicky odlévány [48].

Dalším směrem výzkumu jsou konstrukční materiály. Zahrnují výrobky s velkou oděruvzdorností (SiC), tepelnou odolností (mulit-křemíková vlákna), jejichž přehled je uveden v **Tab. 5**.

Tab. 5: Vlastnosti geopolymerních kompozitů s různými výztužemi [48].

Typ výztuže	Množství pojiva [hmot. %]	Pevnost v ohybu [MPa]	Max. T použití [°C]
Čedičové rovingy	50	30	250 – 500
Skleněné a čedičové netkané rohože	20 – 40	130	400
Uhlíkové tkaniny	50	110	300
Mulit-křemíková vlákna	nad 25	11	1000
Jutové tkaniny	50 – 90	30 – 45	105
SiC	50	47 – 50	800
Dřevo, hobliny	neuvedeno	3 – 12	105

2 STANOVENÍ CÍLŮ

Jak plyne z vypracované literární rešerše o nakládání s odpadními pneumatikami, množství, které je ročně produkováno zeměmi Evropské unie, je obrovské a bude nadále růst. V dostupné literatuře je uvedeno velké množství způsobů využití této komodity. Ačkoliv je v Evropě i ve světě je kladen důraz na zvyšování materiálového využití pneumatik, je stále velké množství využíváno pro energetické účely a případně skládkováno. Nadějí pro budoucnost v hospodaření s odpadními pneumatikami mohou být nové metody a postupy materiálového využití, které jsou uvedeny v rešeršní části. Další, v dostupné literatuře doposud nepublikovaný způsob použití odpadního granulátu, se snaží tato diplomová práce přinést prostřednictvím zabudování pryžového obrusu do geopolymerní matrice.

Ze studia literatury je zřejmé, že způsoby zabudování cizorodých látek do geopolymerní matrice jsou velice různorodé. Výzkum věnující se této oblasti geopolymerů byl zaměřen jak na stabilizaci/solidifikaci odpadů, tak i na vytvoření nových moderních materiálů obsahujících jak částicové, tak i vláknové výstuže. Takto vzniklé kompozitní materiály vykazují nové, pro použití v praxi velice zajímavé vlastnosti. Způsoby jejich výroby a materiály používané jako výstuže zahrnují v podstatě všechny technologie a typy vláken či částic používaných při výrobě kompozitních materiálů.

V souladu se zadáním práce budou připraveny vzorky kompozitního materiálu pryž – geopolymer a to ve složení 0 – 40 objemových procent odpadního pryžového obrusu z pneumatik. Dále budou připraveny vzorky obsahující 5 objemových procent pryžového obrusu a 0 – 30 objemových procent hutního písku, který by měl v materiálu sloužit jako takzvané ostřívo a měl by tedy zlepšovat jeho mechanické vlastnosti. Pro hodnocení vlastností takto vzniklého materiálu budou použity vyluhovací testy, stanovení nasákavosti a sušiny vzorku. Tato stanovení byla provedena po 10 dnech u vzorků A a B a po 28 dnech u vzorků C a D.

Dle zadání práce měly být provedeny i mechanické zkoušky materiálu, ovšem nejdříve z důvodu nedostupnosti přístrojů a později z časové náročnosti výroby formy na zkušební tělesa pro tato měření, nebylo možno měření mechanických vlastností realizovat.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Základní surovina

Označení suroviny je S-N. Jedná se odpadní jíl z těžby sklářských písků dodaný společností Sklopísek Střeleč a.s. Před použitím je dodaný materiál vysušen, rozemlet a tepelně aktivovat podle postupu uvedeného v [49]. Přibližné chemické složení vysušeného a rozemletého materiálu, které bylo zjištěno pomocí rentgenové fluorescenční analýzy je uvedeno v **Tab. 6**.

Tab. 6: Orientační složení suroviny používané pro geopolymerci

Složka	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	LOI	Σ
[%] (w/w)	58,7	22,6	0,1	0,15	0,16	0,29	6,6	88,6

LOI – loss on ignition – ztráta žiháním stanovená při 1000 °C

Vodní sklo

Použité křemičité vodní sklo druh 46 – 47 bylo dodáno firmou Vodní sklo, a.s. Brno. Jedná se o vodný roztok křemičitanu sodného o složení 31,22 % SiO₂, 10,96 Na₂O a 57,82 H₂O.

Odpadní obrus z pneumatik

Pro přípravu vzorků byl použit odpadní obrus získaný odsáváním při protektorování pneumatik ve společnosti Protek s.r.o. Tento obrus byl používán jak neupravený (velikost částic je do 3 cm), tak s velikostí částic, které prošly sítím s velikostí ok 0,9 mm.

Hutní písek

Dle XRF analýzy se jedná o téměř čistý SiO₂.

Ostatní použité materiály patří k běžnému vybavení laboratoře (NaOH, HCl, destilovaná voda).

3.2 Použité přístroje

- Atomový absorpční spektrofometr, GBC 933 AA výrobce GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Austrálie
- Rentgenový fluorescenční spektrometr Elvax Ser-01, Elvaxtech Ltd., Ukrajina
- Konduktometr InoLab Cond 730, WTW, Německo
- Digitální pH metr CPH 52, Elteca, Česká republika
- Mechanická horizontální třepačka RS 10 Basic, Ika, USA
- Analytické váhy Scaltec SBC 32, Scaltec Instruments, Německo
- Přesné váhy Scaltec SPB 52, Scaltec Instruments, Německo
- Elektrická programovatelná muflová pec MP 05-1.1, Martínek Laboratorní pece, Česká republika
- Elektrické vrtulové míchadlo RZR 2020, Heidolph, Německo
- Elektrická sušárna Memmert, Německo

3.3 Použité metody

3.3.1 Stanovení sušiny

Vzorky byly umístěny do Petriho misky a sušeny při 105°C po dobu tří hodin. Sušina (S) byla vypočtena dle vztahu:

$$S = \frac{m_s}{m_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1),$$

kde m_s je hmotnost vysušeného vzorku v [g] a m_0 je původní hmotnost vzorku ponechaného na vzduchu v [g].

3.3.2 Vodný výluh

Postup přípravy vodného výluhu byl založen na postupu uvedeném v platné legislativě ČR pro hodnocení odpadů. Hmotnostní poměr vzorek: voda činil 1:10. Třepání bylo prováděno v 300 ml uzavřených nádobách po dobu 24 hodin v horizontální třepačce. Následně bylo prováděno měření pH a konduktivity výluhů. U několika předběžných vzorků (s objemovým zlomkem pryže do 60 %) byla také měřena koncentrace zinku ve

vodném výluhu, ale ta byla pod limitem detekce a proto zinek nebyl ve vodných výluzích stanovován. Protože se nepodařilo nalézt pro stanovované parametry hodnoty, které mají splňovat stavební materiály, jsou výsledky vodných výluhů porovnávány s legislativou České republiky pro hodnocení odpadů, ačkoliv výsledný produkt by neměl být odpadem, ale dále využitelným materiálem.

3.3.3 Výluh v 0,1M – HCl

Výluh v 0,1M – HCl byl zvolen pro ověření, zda vzorky odolávají kyselému prostředí. V tomto výluhu byla stanovována koncentrace Zn. Jak bylo uvedeno v kapitole 1.1.2.3, zinek se používá při výrobě pneumatik jako aktivátor vulkanizace ve formě oxidu zinečnatého a existuje tedy možnost, že by se mohl z používaného pryžového obrusu uvolňovat.

Byla připravena 0,1 mol·l⁻¹ HCl (bylo pipetováno 8,8 ml 37 % HCl do 1l odměrné baňky). Hmotnostní poměr vzorek: 0,1M-HCl činil 1:10. Vzorky byly horizontálně protřepávány po dobu 24 hodin v uzavřených 300 ml nádobách. Po této době byla ve výluzích prováděna měření pH, konduktivity a stanovena koncentrace Zn pomocí AAS.

3.3.4 Stanovení nasákavosti

Nasákavost představuje množství otevřených pórů. Vzorek byl zvážen a podroben vodnému výluhu podle postupu uvedeného v odstavci 3.3.2. Poté byl vyjmut a zváženy na analytických vahách. Paralelně byla stanovena sušina vzorku stejného složení podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.1. Nasákavost (δ) byla vypočtena podle vztahu:

$$\delta = \frac{(m_n - S \cdot m_0)}{S \cdot m_0} \cdot \frac{100}{\rho_n} \quad [\%] \text{ (v/w)} \quad (2),$$

kde m_n je hmotnost vzorku nasyceného kapalinou [g], m_0 je hmotnost vzorku před vložením do vodného výluhu [g], S je sušina vzorku [%] a ρ_n je hustota kapaliny použité k sycení vzorku [g·cm⁻³].

3.3.5 Stanovení hustoty geopolymerní směsi

NaOH byl rozpuštěn ve vodě, smíchán s vodním sklem, přidána základní surovina a po 30 minutách míchání byla směs nalita do předem zváženého vysušeného 25 ml odměrného válce. Ten byl následně zvážen a zároveň byl odečten objem, který směs zaujímala. Hustota geopolymerní směsi byla vypočtena podle vztahu

$$\rho_{GP} = \frac{m_{GP}}{V_{GP}} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (3),$$

kde m_{GP} je hmotnost geopolymerní směsi a V_{GP} je objem geopolymerní směsi.

3.3.6 Stanovení hustoty pryžového odpadu z pneumatik

Hustota byla měřena pyknometricky v destilované vodě. Vzorec pro výpočet hustoty vzorku měřený pomocí pyknometru je

$$\rho_{OB} = \frac{m_1}{m_1 + m_2 - m_3} \cdot \rho_{H_2O} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (4),$$

kde m_1 je hmotnost vzorku v [g], m_2 je hmotnost pyknometru naplněného destilovanou vodou v [g], m_3 je hmotnost pyknometru se vzorkem v [g] a s vodou a ρ_{H_2O} je hustota vody při teplotě měření v $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}]$.

Následně byla takto získaná hustota ověřena pomocí vodných roztoků NaCl o koncentracích s hustotou (uvedenou v analytických tabulkách) blízkou pyknometricky změřené hustotě, protože do destilované vody bylo třeba přidat emulgátor (2 kapky), aby pryž neplavala na povrchu a tím se nepatrně změnila hustota vody. Do 50 ml roztoku NaCl byly vloženy 2 g pryžového obruš, směs byla zamíchána a bylo pozorováno chování pryže.

3.3.7 Stanovení hustoty písku

Do 100 ml odměrného válce naplněného 50 ml destilované vody bylo vsypáno 25 g písku. Odměrný válec byl 5 minut protřepáván pro odstranění vzduchových bublin a následně byla odečtena hladina vody. Hustota písku byla vypočtena ze vztahu

$$\rho_P = \frac{m_P}{V_1 - V_0} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (5),$$

kde m_P je hmotnost písku v [g], V_1 je objem odečtený po přidání písku v [ml] a V_0 objem destilované vody před přidáním písku v [ml].

3.3.8 Příprava zkušebních těles

Aktivace základní suroviny, stechiometrické reakční poměry a tedy i navážky jednotlivých reakčních komponent vycházely z optimálních hodnot zjištěných v práci Slavíka [49]. Molární poměry Si/Al, Na/Al a množství vody ve směsi byly ve všech vzorcích konstantní. Míchání směsí probíhalo v PP kelímcích.

Hydroxid sodný byl rozpuštěn v destilované vodě a po ochlazení k němu bylo přidáno vodní sklo. Po zhomogenizování tohoto alkalického aktivátoru byla za neustálého míchání přidávána aktivovaná základní surovina. Tato geopolymerační směs se 30 minut promíchávala s intenzitou 550 otáček za minutu a poté do ní bylo přidáno plnivo, s nímž byla dalších 5 minut míchána. Získaná směs byla převedena do PP forem (o rozměrech asi 2x2x2 cm) a překryta HDPE folií, která měla zabránit nadměrnému odchodu vody z materiálu, kde byla ponechána 7 dní. Po této době byly vzorky z forem vyjmuty a ponechány v laboratorních podmínkách 3 dny (sady těles A a B) a 21 dní (sady těles C a D) a následně podrobeny vyluhovacím testům. Byly připraveny 4 sady zkušebních těles, jejichž přehled je uveden v **Tab. 7**. V každé sadě byly vyrobeny vždy 3 vzorky o stejné objemové koncentraci odpadního pryžového ohrusu (A, B) a ohrusu + hutního písku (C, D).

Tab. 7: Složení a označení sad zkušebních těles

Označení	Plnivo
A	Nerozseparovaný pryžový ohrus v poměrech 0 – 40 obj. %
B	Pryžový ohrus s velikostí částic pod 0,9 mm v poměrech 0 – 40 obj. %
C	Nerozseparovaný pryžový v množství ohrus 5 obj. % + písek v poměrech 0 – 30 objemových %
D	Pryžový ohrus s částicemi pod 0,9 mm v množství 5 obj. % + písek v poměrech 0 – 30 objemových %

Protože v průběhu přípravy geopolymerní směsi dochází ke ztrátě asi 5 % hmotnosti (v důsledku vypařování vody, ulpívání směsi na míchadle), a tedy i k ovlivnění přesnosti, jsou množství jednotlivých surovin pro přípravu zkušebních těles váženy s přesností na 2 desetinná místa.

3.3.8.1 Zkušební tělesa sady A

Tato tělesa byla připravena přidáním takového množství nerozseparovaného ohrusu do geopolymerační směsi, aby objemová koncentrace pryže (v) v tělesech byla od 5 do 40 %. Horní hranice 40 objemových % ohrusu pro zkušební tělesa byla stanovena na základě předběžných pokusů u vzorků s ohrusem v množství až 60 objemových %, v nichž u těles s nejvyšším obsahem pryže nebyla všechna pryž obalena geopolymerní směsí a tělesa proto nedržela tvar a rozpadala se. Navážky a složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v **Tab. 8**.

Tab. 8: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s neupraveným ohrusem bez přídavku písku – sada A

Označení	m_{OB} [g]	m_P [g]	m_{GP} [g]	v_{OB} [%]	v_P [%]	v_{GP} [%]	w_{OB} [%]	w_P [%]	w_{GP} [%]
A0	0	-	59,98	0	-	100	0	-	100
A5	2,07	-	60,14	4,99	-	95,01	3,31	-	96,69
A10	5,75	-	80,20	9,92	-	90,08	6,69	-	93,31
A15	9,07	-	80,69	14,76	-	85,24	10,14	-	89,86
A20	12,84	-	80,48	19,67	-	80,33	13,76	-	86,24
A25	17,11	-	80,14	24,61	-	75,39	17,59	-	82,41
A30	16,50	-	60,20	29,62	-	70,38	21,51	-	78,49
A35	20,75	-	60,25	34,59	-	65,41	25,62	-	74,38
A40	25,63	-	60,18	39,53	-	60,47	29,87	-	70,13

m_i – hmotnost složek i

v_i – objemový zlomek složky i

w_i – hmotnostní zlomek složky i

složky i – OB – pryžový ohrus, GP – geopolymerní směs, P – hutní písek

3.3.8.2 Zkušební tělesa sady B

Získaný odpadní pryžový ohrus byl proset přes síto s velikostí ok 0,9 mm. Částice, které propadly tímto sítem byl použity pro přípravu těles B. Tato tělesa byla připravena přidáním takového množství ohrusu s velikostí částic do 0,9 mm do geopolymerační směsi, aby objemová koncentrace pryže (v) v tělesech byla od 5 do 40 %. Navážky a složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v **Tab. 9**.

Tab. 9: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s neupraveným ohrusem bez přídavku písku – sada B

Označení	m _{OB} [g]	m _P [g]	m _{GP} [g]	V _{OB} [%]	V _P [%]	V _{GP} [%]	W _{OB} [%]	W _P [%]	W _{GP} [%]
B0	0	-	59,98	0	-	100	0	-	100
B5	2,02	-	60,40	4,88	-	95,12	3,24	-	96,76
B10	4,27	-	60,20	9,82	-	90,18	6,62	-	93,38
B15	6,63	-	60,34	14,43	-	85,57	9,90	-	90,10
B20	9,63	-	60,20	19,72	-	80,28	13,79	-	86,21
B25	12,82	-	60,18	24,65	-	75,35	17,56	-	82,44
B30	16,54	-	60,54	29,55	-	70,45	21,46	-	78,54
B35	20,72	-	60,22	34,57	-	65,43	25,60	-	74,40
B40	25,68	-	60,20	39,57	-	60,43	29,90	-	70,10

Význam symbolů viz **Tab. 8**.

3.3.8.3 Zkušební tělesa sady C

Jako plnivo u těchto vzorků byl použit nerozseparovaný obrus v takovém množství, aby objemový zlomek pryže v tělese byl 5 %. Zároveň byl plnivem hutní písek, jehož výsledné objemové koncentrace v tělesech byly 0 – 30 %. Maximální hranice 30 % pro písek byla stanovena z důvodu vysoké viskozity pro směsi s vyššími objemovými zlomky písku – ta už vedla ke špatné zpracovatelnosti, směs netekla a bylo třeba ji převádět do forem pomocí špachtle (takto vytvořené vzorky obsahovaly velké množství vzduchových bublin i na rozhraní tělesa a formy). Navážky a složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v **Tab. 10**.

Tab. 10: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s 5 obj. % neupraveného obrusu a s přidavkem písku– sada C

Označení	m _{OB} [g]	m _P [g]	m _{GP} [g]	V _{OB} [%]	V _P [%]	V _{GP} [%]	W _{OB} [%]	W _P [%]	W _{GP} [%]
C0	2,07	0	60,14	4,99	0	95,01	3,31	-	96,69
C5	2,15	4,92	59,58	4,99	4,97	90,04	3,23	7,38	89,39
C10	2,27	10,44	59,45	4,98	9,99	85,03	3,15	14,47	82,39
C15	2,30	16,65	59,51	4,76	15,02	80,22	2,93	21,22	75,85
C20	2,55	23,80	59,86	4,91	19,98	75,11	2,96	27,61	69,44
C25	2,69	31,72	59,61	4,86	24,98	70,16	2,86	33,74	63,40
C30	3,01	41,02	59,50	5,05	29,97	64,98	2,91	39,62	57,47

Význam symbolů viz **Tab. 8**.

3.3.8.4 Zkušební tělesa sady D

Jako plnivo u těchto vzorků byl použit obrus, jehož částice propadly sítem s velikostí ok 0,9 mm, v takovém množství, aby objemový zlomek pryže v tělese byl 5 %. Zároveň

byl plnivem hutní písek, jehož výsledné objemové koncentrace v tělesech byly 0 – 30 %. Navážky a složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v **Tab. 11**.

Tab. 11: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s 5 obj. % ohrusu s částicemi do 0,9 mm a s přidavkem písku – sada D

Označení	m _{OB} [g]	m _P [g]	m _{GP} [g]	v _{OB} [%]	v _P [%]	v _{GP} [%]	w _{OB} [%]	w _P [%]	w _{GP} [%]
D0	2,02	0	60,40	4,88	0	95,22	3,24	0	96,76
D5	2,15	4,94	59,46	5,00	5,00	90,00	3,23	7,42	89,35
D10	2,21	10,46	59,46	4,86	10,02	85,12	3,06	14,50	82,43
D15	2,28	16,67	59,43	4,72	15,06	80,22	2,91	21,27	75,82
D20	2,58	23,70	59,91	4,97	19,89	75,14	2,99	27,50	69,51
D25	2,70	31,68	60,30	4,84	24,75	70,41	2,85	33,46	63,69
D30	2,90	41,08	62,32	4,72	29,16	66,12	2,73	38,65	58,63

Význam symbolů viz **Tab. 8**.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Protože v průběhu přípravy geopolymerní směsi dochází ke ztrátě asi 5 % hmotnosti (v důsledku vypařování vody a ulpívání na míchadle) a tedy i k ovlivnění přesnosti, jsou množství jednotlivých surovin pro přípravu zkušebních těles váženy s přesností na 2 desetinná místa a naměřené hodnoty zaokrouhlovány na 2 desetinná místa.

4.1 Stanovení hustoty komponent použitých při výrobě zkušebních těles

Hustoty jednotlivých složek použitých při výrobě zkušebních těles byly stanoveny v souladu s postupy uvedenými v kapitole 3.3 a jejich hodnoty jsou uvedeny v **Tab. 12**.

Tab. 12: Naměřené hodnoty hustot komponent použitých při výrobě zkušebních těles

Složka	ρ [g·cm ⁻³]
Geopolymerní směs	1,74
Pryžový obrus *	1,13
Hutní písek	2,60

* hustotu bylo nutno ověřit z důvodu přidavku emulgátoru do pyknometru

Hustota byla ověřena pomocí roztoků NaCl o hmotnostní koncentraci 16 a 20 % s hustotou 1,1162 a 1,1478 g·cm⁻³. Pryžový obrus v 16 % roztoku NaCl plaval a v 20 % roztoku klesal ke dnu. Experimentální ověření hustoty v roztocích NaCl potvrdilo pyknometricky zjištěnou hodnotu hustoty pryžového obrusu.

4.2 Tělesa obsahující jako plnivo odpadní pryžový obrus

4.2.1 Zkušební tělesa A

Vyrobená tělesa se složením uvedeným v **Tab. 8** byla podrobena vyluhovacím testům v destilované vodě a v 0,1 M – HCl, v nichž byla měřena konduktivita, pH a koncentrace zinku. Dále byla u těchto vzorků měřena sušina a nasákavost. Tělesa byla hodnocena i vizuálně a to na základě barvy a vzhledu. U některých směsí byl při převádění do formy problém s příliš velkými kusy pryžového obrusu, které vyčnívaly z povrchu vzorků a bylo nutno je ve formě orientovat tak, aby z povrchu tělesa nevyčnívaly. S vyšším objemovým

zlomkem pryže ve vzorku se měnila i jeho barva od světle oranžové s patrnými černými částicemi pryže v objemu vzorku až po šedou (u vzorku se 40 obj. % pryže). Směsi pro výrobu vzorků s 35 a 40 % ohrusu měly vysokou viskozitu a po přelití do formy nedokázaly ani větší vzduchové bublinky (až 5 mm) odcházet z jejich objemu. Po převedení vzorku do formy zůstaly u těchto koncentrací na hladině patrné hrbolky, které se ani po jemném protřepání nezarovnaly. Výsledky prováděných měření jsou uvedeny v **Tab. 13**.

Tab. 13: Sledované parametry zkušebních těles sady A

Označení	v _{OB} [%]	Sušina [%]	δ [%] (v/w)	Vodný výluh		Výluh v 0,1 M-HCl		
				pH [1]	κ [mS·cm ⁻¹]	pH [1]	κ [mS·cm ⁻¹]	c _{Zn} [mg·l ⁻¹]
A0	0	93,14	27,21	11,67	5,7	2,73	9,94	-
A5	4,99	93,27	26,37	11,08	4,04	2,62	10,61	0,318
A10	9,92	93,23	30,68	11,53	4,16	3,36	10,65	0,334
A15	14,76	93,50	27,03	11,48	3,79	3,27	10,67	0,616
A20	19,67	94,33	24,60	11,44	3,66	3,17	10,66	1,598
A25	24,61	94,69	23,93	11,03	2,78	2,10	13,10	2,245
A30	29,62	93,91	22,16	11,38	1,56	2,47	9,85	2,775
A35	34,59	94,67	19,18	11,39	1,38	2,38	10,07	3,645
A40	39,53	95,05	18,92	11,13	1,37	2,28	10,36	4,580

v_{OB} – objemový zlomek pryže v připravených tělesech

δ – nasákavost v destilované vodě

κ – konduktivita

c_{Zn} – koncentrace zinku

Nasákavost, tedy množství otevřených pórů, vzorků s rostoucím množstvím pryžového ohrusu klesá. Je to důsledek nahrazení porézní geopolymerní matrice v objemu vzorku méně porézním pryžovým ohrusem. Hodnoty od 27 % po 19 % ukazují, že se jedná o velmi porézní materiál.

Sušina těles roste se zvyšujícím se objemovým zlomkem pryžového ohrusu. Je to způsobeno zejména tím, že ohrus nahrazuje ve vzorku geopolymerní matrice, který má možnost do své porézní struktury vázat vodu, zatímco pryž tuto schopnost nemá.

Výsledky vodných výluhů splňují ve všech případech hodnoty pro inertní odpad, které jsou u pH 5,5 – 12, u konduktivity 6 mS·cm⁻¹, koncentrace zinku byla ve vzorcích pod limitem detekce.

Vzorky po vyjmutí z 0,1M – HCl měly narušený povrch, a v nádobě byl patrný sediment, který byl ze zkušebních těles vyloužen v průběhu vyluhovacího testu. Jeho množství však bylo v porovnání s hmotností vzorku nepatrné.

Výluh v 0,1M – HCl potvrdil předpoklad, že se z pryže v kyselém prostředí uvolňuje zinek. Jeho množství ve vzorcích roste s objemovým zlomkem pryže. Ve všech tělesech této sady je však pod přípustnou limitní hranicí pro vodný výluh (kterou jsme vzali jako relevantní pro toto stanovení) pro klasifikaci jako inertní odpad dle legislativy platné v České republice.

4.2.2 Zkušební tělesa B

Vzorky, jejichž složení je uvedeno v **Tab. 9**, byly podrobeny stejným vyluhovacím testům jako v předchozí kapitole. Z charakteru pryžových částic použitých pro přípravu těchto vzorků vyplývá, že na rozdíl od sady A nebyly problémy s jejich velikostí a tvarem při převádění do formy (toto se jeví jako významná výhoda oproti sadě A, která je však dána rozměrem forem, který byl asi 2 x 2 x 2 cm – byla-li by forma v rozměrech dm či m, problémy s částicemi o velikosti řádů cm by nenastaly). Stejně jako u předchozí sady A se u vzorků s vyšším objemovým zlomkem pryže měnila jejich barva od světle oranžové s černými tečkami v objemu vzorku až po oranžovo-šedou (u vzorku se 40 obj. % pryže). Také směsi pro výrobu vzorků B35 a B40 měly vysokou viskozitu a výsledná tělesa měla na povrchu patrné nerovnosti vzniklé v důsledku vzduchových bublin na rozhraní formy a tělesa, které nemohly velmi viskózní směsí odejít k povrchu. Výsledky prováděných měření jsou uvedeny v **Tab. 14**.

Nasákavost, tedy množství otevřených pórů, vzorků s rostoucím množstvím pryžového ohrusu klesá. Příčina tohoto jevu je stejná jako v předchozí kapitole, tedy snížení množství geopolymerní matrice klesá a je nahrazena pryží, která není tak porézní, jako tato matrice.

Sušina těles roste s objemovým množstvím pryžového ohrusu. Vysvětlení je opět stejné jako v předchozí kapitole – náhrada geopolymerního ohrusu.

Výsledky analýzy vodných výluhů splňují opět ve všech případech hodnoty pro inertní odpad, koncentrace zinku byla ve vzorcích pod limitem detekce.

Vzorky po vyjmutí z 0,1M – HCl měly narušený povrch, a v nádobě byl patrný sediment, který byl ze zkušebních těles vyloužen v průběhu vyluhovacího testu. Jeho množství však bylo v porovnání s hmotností vzorku nepatrné. Koncentrace zinku ve výluhu se zvyšovala se zvyšujícím se množstvím ohrusu ve vzorcích. U těles B30, B35 a

B40 byla naměřená hodnota vyšší než $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, což je limitní hodnota pro zařazení do kategorie inertní odpad podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí číslo 363/2001 Sb.

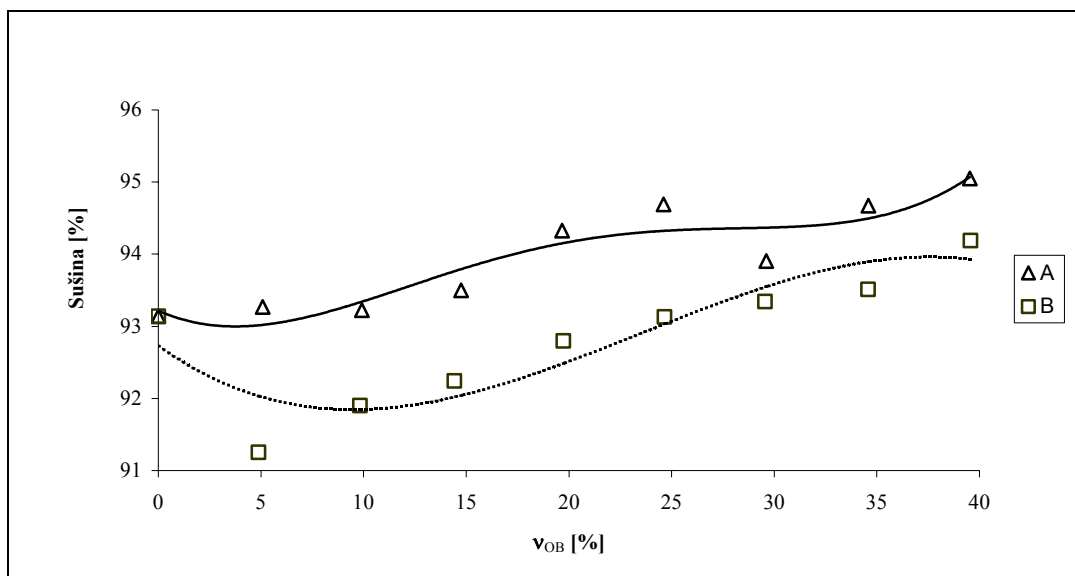
Tab. 14: Sledované parametry zkušebních těles sady B

Označení	v_{OB} [%]	Sušina [%]	δ [%] (v/w)	Vodný výluh		Výluh v 0,1 M-HCl		
				pH [1]	κ [mS·cm ⁻¹]	pH [1]	κ [mS·cm ⁻¹]	c_{Zn} [mg·l ⁻¹]
B0	0	93,14	27,21	11,67	5,7	2,73	9,94	-
B5	4,99	91,25	30,59	11,38	2,28	2,76	10,40	0,664
B10	9,92	91,90	28,51	11,32	1,98	2,75	10,51	1,387
B15	14,76	92,24	28,28	11,33	2,00	2,58	10,82	2,098
B20	19,67	92,80	26,55	11,25	1,81	2,46	11,06	3,200
B25	24,61	93,13	24,91	11,18	1,63	2,33	11,46	4,600
B30	29,62	93,34	24,02	11,22	1,75	2,05	13,19	5,385
B35	34,59	93,51	23,51	11,08	1,71	1,96	14,05	6,280
B40	39,53	94,19	21,80	10,96	1,92	2,04	13,35	8,910

Význam symbolů viz **Tab. 13**.

4.2.3 Sušina

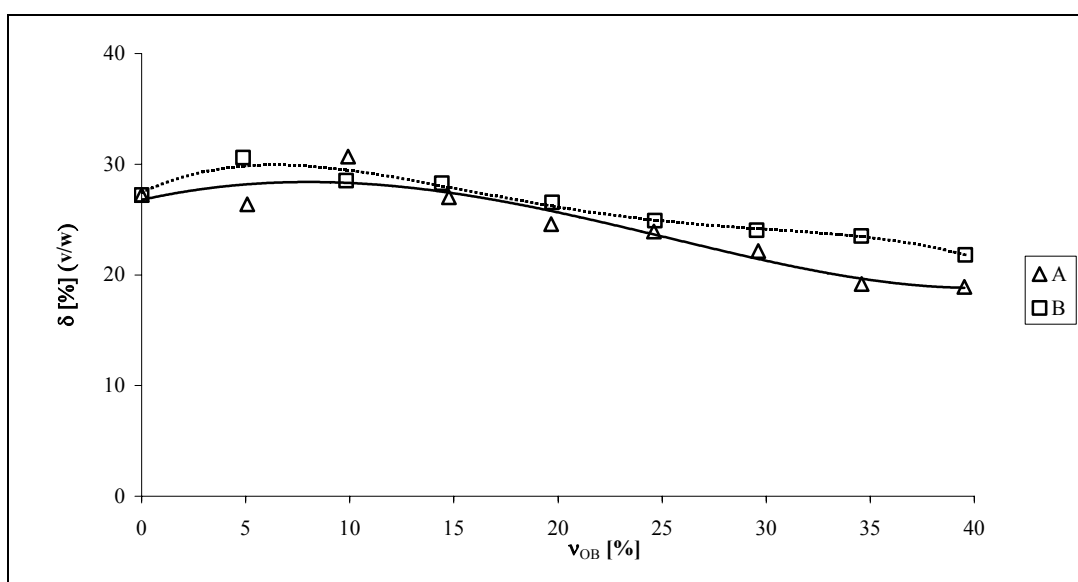
Všechna tělesa byla po vyjmutí ze sušárny rozpraskaná. Graf zobrazující hodnoty sušiny pro sady těles A (do nichž byl přidáván nerozseparovaný obruš) a B (v nichž je obruš, jehož částice propadly sítem s velikostí ok 0,9 mm) je uveden na **Obr 4**. Lze říci, že sušina u obou sad těles se zvyšujícím se množstvím ohrusu roste. Sušina těles sady A je vyšší než u sady B. To je zřejmě způsobeno tím, že částic ohrusu s velikostí pod 0,9 mm je při stejné hmotnosti více a jsou tedy více rozptýleny v objemu geopolymerní matrice. Protože nedochází k reakci pryže a geopolymerní směsi, vede vyšší počet pryžových částic rozptýlených v objemu vzorku k vyššímu množství otevřených pórů. Vzdušná vlhkost se adsorbuje na povrch těchto pórů a tedy při větším množství pórů bude vyšší sušina.



Obr. 4: Závislost sušiny na objemovém zlomku ohrusu pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (A) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)

4.2.4 Nasákavost

Graf zobrazující hodnoty nasákavostí pro sady těles A (do nichž byl přidáván nerozseparovaný ohrus) a B (v nichž je ohrus, jehož částice propadly sítem s velikostí ok 0,9 mm) je uveden na **Obr 5**.



Obr. 5: Závislost nasákavosti na objemovém zlomku ohrusu při vyluhovacím testu v H₂O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (A) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)

U obou sad těles je patrný pokles měřené veličiny s rostoucím množstvím ohrusu ve vzorku. Zajímavá je nepatrně vyšší hodnota nasákavosti u vzorků řady B v porovnání s řadou A. Ta souvisí s rozdílnou sušinou sad A a B a vysvětlení je obdobné jako v kapitole 4.2.3. Použití pryžového ohrusu s menšími částicemi vede ke zvýšení jejich počtu v objemu vzorku a tedy i k vyššímu množství pórů a nasákavosti.

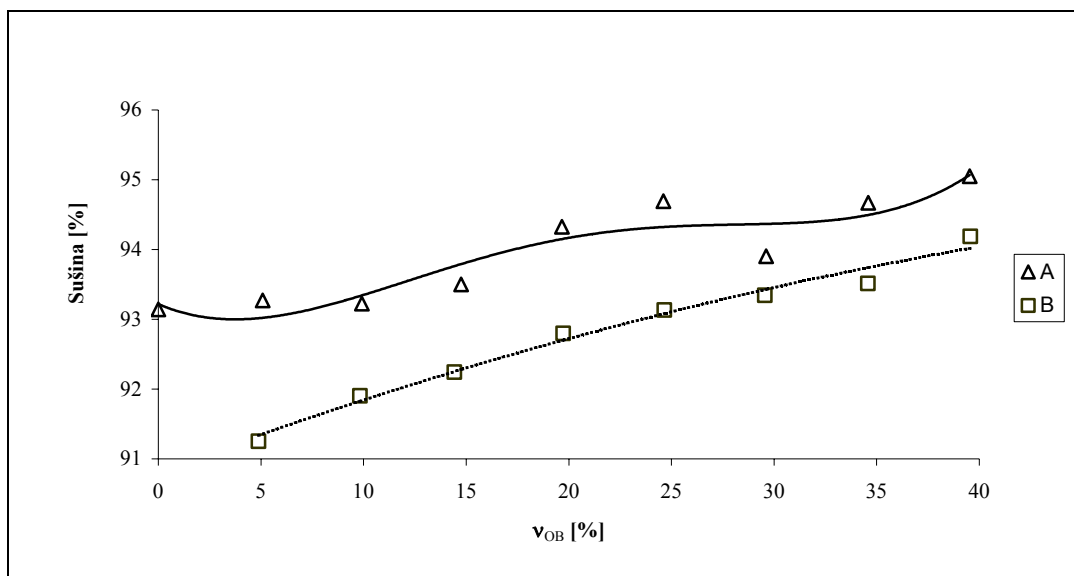
4.2.5 Vodný výluh

Staří vzorků sad A a B, které byly podrobeny vyluhovacím testům, bylo 10 dnů. Destilovaná voda, která byla pro výluhy použita má pH 4,54 a konduktivitu $1,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Všechny vodné výluhy měly nažloutlou barvu, jejíž intenzita s vyšším obsahem pryže ve vzorku rostla. Ve vodném výluhu bylo stanoveno pH, konduktivita a u předběžných vzorků koncentrace zinku, která však byla vždy pod limitem detekce a nebyla tedy dále u zkušebních vzorků stanovována.

4.2.5.1 pH

Hodnoty pH vodných výluhů těles sady A a B se pohybují od v rozmezí 11,67 – 10,96 a jsou uvedeny na **Obr 6**. Vysoká hodnota pH je důsledkem uvolňování nezreagovaného NaOH z objemu vzorků do vodného prostředí. Je patrný pokles hodnoty pH výluhu u obou sad těles s rostoucím množstvím pryžového ohrusu. Tento pokles lze zdůvodnit tím, že ve vzorcích s vyšším obsahem pryže klesá množství geopolymerní matrice, z níž je NaOH vymýván a do roztoku se bude tedy uvolňovat menší množství OH^- iontů a tedy pH výluhu bude nižší. Zajímavostí jsou nepatrně nižší hodnoty pH u sady B v porovnání se sadou A (kromě vzorků s obsahem A5 a A25 ohrusu, které však vybočují z trendu závislosti pH na objemovém zlomku ohrusu). Za předpokladu, že k vyluhování z tělesa dochází pouze z povrchu tělesa (protože geopolymerní matrice brání difúzi iontů z objemu vzorku a v průběhu testu nestihnou všechny tyto ionty prodifundovat až do vyluhovacího média), lze tento jev vysvětlit následujícím způsobem. Tělesa sady A obsahují větší pryžové částice než sada B. Bude-li u povrchu tělesa větší kousek pryže (u tělesa sady A), může kolem této pryžové částičky projít snadněji (a hlouběji do tělesa) vyluhovací medium než kolem částičky malé (které jsou rovnoměrněji distribuovány v objemu vzorku – plocha rozhraní geopolymerní matrice – pryž je u povrchu vzorku v tomto případě menší) a tedy pH výluhů těles řady A by mělo být nepatrně vyšší než u sady B.



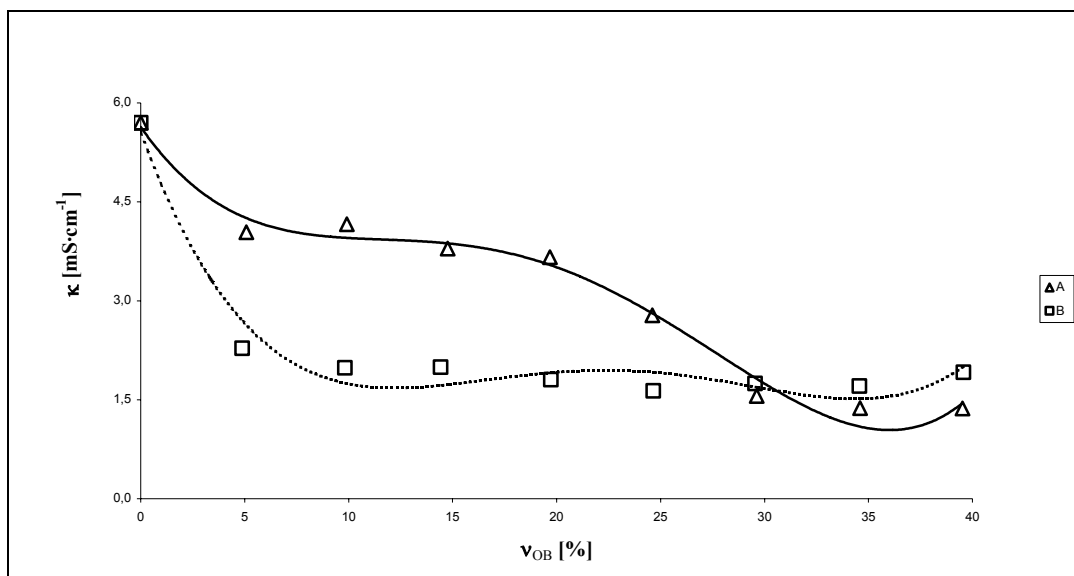
Obr. 6: Závislost pH na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v H_2O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)

4.2.5.2 Konduktivita

Hodnoty konduktivity vodných výluhů těles obsahujících pryžový obrus se pohybují v rozmezí $1,5 - 4,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (viz **Obr. 7**). Splňují tedy předepsané hodnoty pro klasifikaci inertní odpad.

Sada těles A vykazuje s rostoucím objemovým zlomkem obrusu pokles konduktivity vodného výluhu, zatímco její hodnoty u vzorků řady B oscilují kolem $1,7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Konduktivita vzorků řady A je vyšší než u těles řady B s výjimkou objemových koncentrací 35 a 40 % pryžového obrusu. Vysvětlení tohoto jevu je obdobné jako v předchozím případě, tedy přítomnost větších pryžových částic u povrchu vzorků A, která umožňuje snadnější možnost pronikání média do vzorku.

Konduktivita výluhů sady B obsahujících pryž se pohybuje v úzkém rozmezí. Je zajímavé, že i malý přídavek pryže (5 objemových procent – vzorek B5) oproti čistému geopolymeru (těleso B0) snižuje výrazně konduktivitu vodného výluhu, která se s dále výrazně nemění se zvyšujícím se množstvím pryže.



Obr. 7: Závislost konduktivity na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v H_2O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)

4.2.6 Výluh v 0,1M – HCl

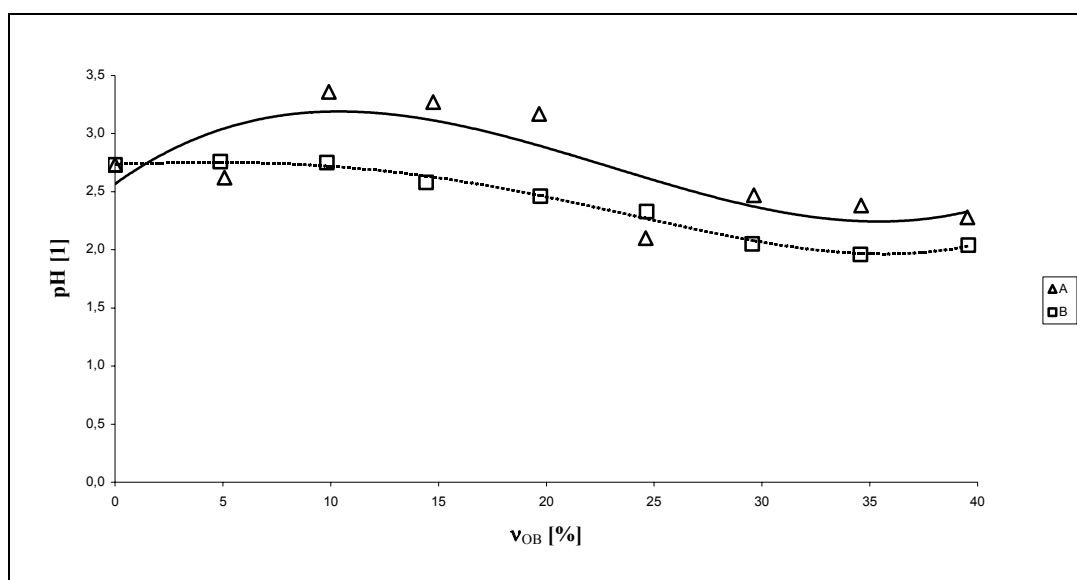
Četní autoři uvádějí, že geopolymery jsou odolné vůči kyselému prostředí (viz kapitola 1.3.1). Pro potvrzení této informace, byla zkušební tělesa podrobena výluhům v 0,1M – HCl. Výluhy byly prováděny dle postupu uvedeného v kapitole 3.3.3. U výluhů bylo měřeno pH, konduktivita a koncentrace zinku. Všechny výluhy v HCl měly čirou barvu a na dně nádob byly patrné částičky geopolymery a pryže, které odpadly z povrchu vzorků, jejichž množství však bylo zanedbatelné vzhledem k objemu a hmotnosti zkušebních vzorků. Tělesa vyjmutá z HCl měla narušený povrch, který se snadno drotil. Bohužel je nutno konstatovat, že námi zkoumané vzorky nejsou odolné vůči 0,1M – HCl, neboť ta naruší jejich povrch a následně může docházet k jeho drolení. Výluhy byly prováděny po 10 denním zrání vzorků. Geopolymery jsou materiály, které se stále více sítují a zpevňují s časem a lze tedy předpokládat že vzorky, které by zrály delší dobu by měly vyšší odolnost vůči kyselému prostředí. Tato hypotéza bude potvrzena či vyvrácena v průběhu dalších pokusů (u řad C a D).

4.2.6.1 pH

Hodnoty pH výluhů v 0,1M – HCl jsou uvedeny v **Obr. 8**. Maximální hodnota pH činí 3,5. Dochází sice k otupení kyseliny, jejíž původní pH bylo 1,37, ale to je pravděpodobně

způsobeno uvolňováním kyseliny křemičité (tedy nezreagovaného Si) a nezreagovaného NaOH jak z povrchu, tak i z porézní struktury materiálu. Jak však již bylo uvedeno v kapitole 4.2.6, povrch vzorků po vyjmutí z HCl je narušen a bylo tedy konstatováno, že materiál není odolný vůči kyselému prostředí. Jedná se však zřejmě pouze o důsledek krátkého zrání materiálu (od vyjmutí z formy, v níž vzorky „vlhkostně zrály“ do vyluhovacího testu uběhly pouze 3 dny).

Hodnoty pH u obou řad vzorků s rostoucím množstvím ohrusu v tělesech klesají. Stejně jako u vodných výluhů, jsou i zde hodnoty u sady A vyšší než u sady B a vysvětlení je opět stejné (větší plocha rozhraní pryž – geopolymer u povrchu vzorků sady A a tedy vyšší hodnoty u výluhů řady A).

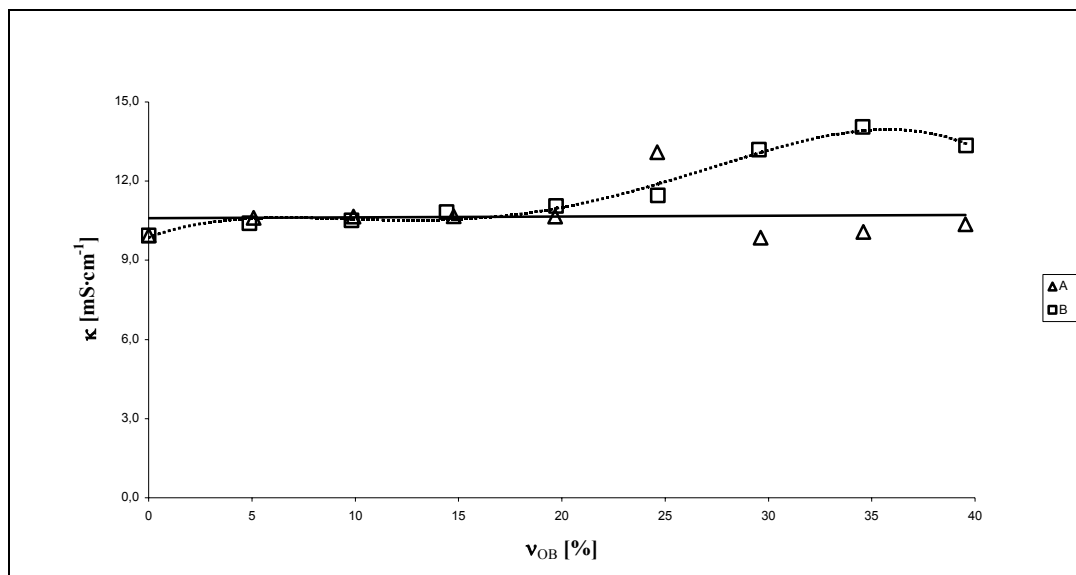


Obr. 8: Závislost pH na objemovém zlomku ohrusu při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (A) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)

4.2.6.2 Konduktivita

Jak je patrné z **Obr. 9**, konduktivita výluhů v 0,1M – HCl je ve všech případech nižší, než čisté kyseliny (která činí $40,0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$). V kyselině dochází k vyluhování OH^- iontů, které neutralizují v ní přítomné H^+ ionty a tím tedy dochází ke snižování konduktivity výsledného roztoku (dochází také k vyluhování dalších iontů, ty ale nemají na výslednou konduktivitu roztoku takový vliv, jako ionty OH^-). Je tedy zřejmé, že vyšší hodnota konduktivity indikuje lepší vlastnosti materiálu. Stejně jako ve vodných výluzech i při pH

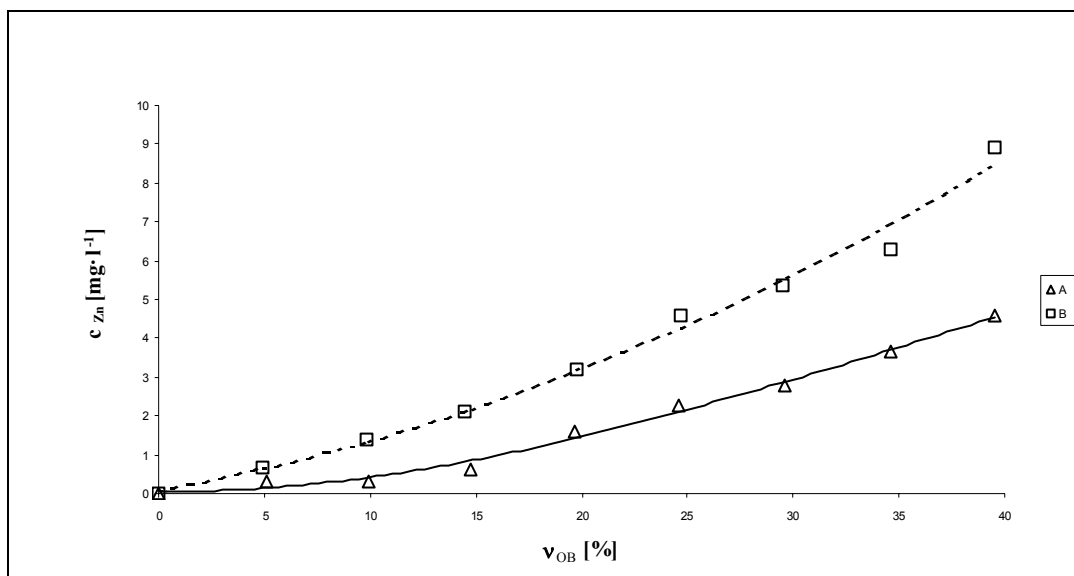
v kyselém výluhu vykazuje lepší hodnoty (byť jen nepatrně a u vyšších obsahů pryže) sada vzorků s obrusem s částicemi pod 0,9 mm.



Obr. 9: Závislost konduktivity na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)

4.2.6.3 Koncentrace zinku

Koncentrace zinku ve výluzích v 0,1M – HCl má rostoucí trend se zvyšujícím se množstvím obrusu v materiálu (viz **Obr. 10**). Je však nutno poznamenat, že je výrazně nižší, než u čisté pryže, kde činila $81,313 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Hodnoty jsou vyšší u sady obsahující obrus s menšími částicemi v důsledku větší porozity materiálu – vyluhovací médium se může snadněji dostat k částčkám pryže, které navíc mají mnohem větší povrch než u vzorků s nerozseparovaným obrusem. Výluhy vzorků B30, B35 a B40 mají koncentraci zinku vyšší než $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, která byla stanovena jako limit pro toto měření. Jak však bylo uvedeno v rešeršní části práce, v praxi se používá velké množství výrobků z nesolidifikované odpadní pryže z pneumatik, a tedy by mírně zvýšená koncentrace zinku v kyselém výluhu neměla být problém pro další využití.



Obr. 10: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)

4.3 Tělesa obsahující jako plnivo odpadní pryžový obrus a hutní písek

Přidávaný písek by měl sloužit jako ostřívo a měl by zvyšovat pevnost výsledných těles.

Vzorky byly vyrobeny dle postupu uvedeného v kapitole 3.3.8. Protože povrch těles sady A a B byl v kyselině narušován, bylo rozhodnuto, že další sady (tedy C a D) budou podrobeny vyluhovacím testům až po 28 dnech, kdy by měl být geopolymér více zesíťovaný a tedy odolnější vůči kyselému prostředí.

Horní hranice objemového zlomku písku byla stanovena na 30 % z důvodu obtížné zpracovatelnosti směsí s vyšším obsahem pryže v předchozích měřeních a horších vizuálních vlastností vzorků A35, A40, B35 a B40 (nerovnosti v povrchu vzorků v důsledku vzduchových bublin). Vyrobená tělesa byla podrobena vyluhovacím testům v destilované vodě a v 0,1 M – HCl, v nichž byla měřena konduktivita, pH a koncentrace zinku. Dále byla u těchto vzorků měřena sušina a nasákavost.

4.3.1 Zkušební tělesa C

Byla připravena tělesa s měnícím se objemovým zlomkem písku 0 – 30 %. Z vizuálního hlediska se od sebe jednotlivé vzorky nelišily. Směsi s vyšším obsahem písku (C25, C30)

šly již obtížně převádět do formy v důsledku vysoké viskozity. Výsledky prováděných měření jsou uvedeny v **Tab. 15**.

Sušina těles roste se zvyšujícím se objemovým zlomkem písku. Je to způsobeno zejména tím, že písek nahrazuje ve vzorku porézní geopolymerní matici, a snižuje tím množství a tedy i celkový povrch pórů, na který může probíhat adsorpce vzdušné vlhkosti. Sušina vzorků se pohybuje v rozmezí 93,27 – 97,20 %.

Nasákavost, tedy množství otevřených pórů vzorků, s rostoucím množstvím písku klesá. Písek, působící jako reakční plnivo ve směsi, při jeho zvyšujícím se obsahu nahrazuje geopolymerní matici, a snižuje porozitu výsledného materiálu. Nasákavost vzorků je 26,37 – 12,01 % (v/w). Tělesa s menším množstvím póru by měla vykazovat lepší mechanické vlastnosti – lze tedy předpokládat, že se zvyšujícím se množstvím písku bude růst pevnost vzorků.

Výsledky vodných výluhů splňují ve všech případech hodnoty pro inertní odpad, které jsou u pH 5,5 – 12, u konduktivity $6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentrace zinku byla ve vzorcích pod limitem detekce.

Vzorky po vyjmutí z 0,1M – HCl měly narušený povrch, a v nádobě byl patrný sediment, který byl ze zkušebních těles vyloužen v průběhu vyluhovacího testu. Jeho množství však bylo v porovnání s hmotností vzorku nepatrné.

Tab. 15: Sledované parametry zkušebních těles sady C

Označení	v_p [%]	Sušina [%]	δ [%] (v/w)	Vodný výluh		Výluh v 0,1 M-HCl		
				pH [1]	κ [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]	pH [1]	κ [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]	c_{Zn} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
C0	0	93,27	26,27	11,08	2,10	2,61	10,63	0,315
C5	4,97	94,71	23,77	11,21	2,08	3,03	10,17	0,427
C10	9,99	95,10	20,85	11,15	1,77	2,98	10,15	0,432
C15	15,02	96,07	17,60	11,19	1,51	2,68	10,52	0,541
C20	19,98	96,43	16,41	11,25	1,46	2,71	10,47	0,430
C25	24,98	96,92	14,16	11,06	1,21	2,15	12,45	0,541
C30	29,97	97,20	12,01	11,20	1,05	2,38	11,34	0,403

Význam symbolů viz **Tab. 13**.

4.3.2 Zkušební tělesa D

Vzorky byly vyrobeny dle postupu uvedeného v kapitole 3.3.8. Výluhy byly prováděny po 28 dnech od vytvoření vzorků. Vyrobená tělesa byla podrobena stejným testům jako řady A, B a C.

Po vzhledové stránce se tělesa od sebe nelišila. Směsi s vyšším obsahem písku (D25, D30) šly již obtížně převádět do formy a bylo nutno použít špachtli. Výsledky prováděných měření jsou uvedeny v **Tab. 16**.

Nasákavost, tedy množství otevřených pórů vzorků, s rostoucím množstvím písku klesá. Stejně jako v sadě C, působí písek jako reaktivní plnivo ve směsi a při jeho zvyšujícím se obsahu nahrazuje geopolymerní matici, v důsledku toho se snižuje množství pórů ve výsledném materiálu. Hodnoty v rozmezí 24,74 – 14,40 % ukazují, že se jedná o porézní materiál.

Sušina těles roste se zvyšujícím se objemovým zlomkem písku. Vysvětlení je stejné jako v předchozím případě u sady C.

Výsledky vodných výluhů splňují ve všech případech hodnoty pro inertní odpad, které jsou u pH 5,5 – 12, u konduktivity $6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentrace zinku byla ve vzorcích pod limitem detekce.

Stejně jako u sady C vykazovaly vzorky po vyjmutí z 0,1M – HCl narušený povrch a v nádobě byl patrný sediment, který ze zkušebních těles odpadl v průběhu vyluhovacího testu.

Tab 16: Sledované parametry zkušebních těles sady D

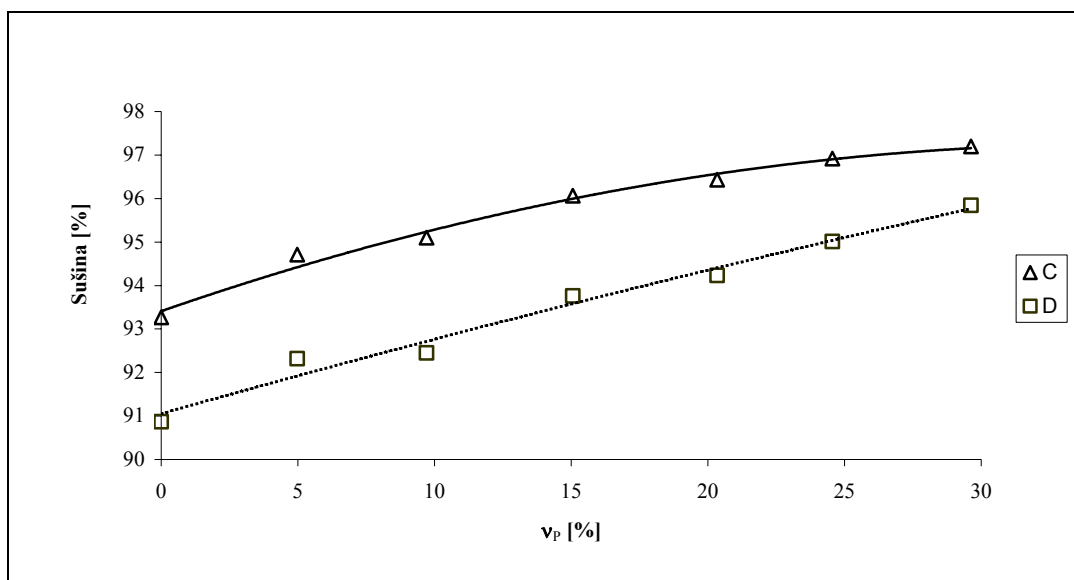
Označení	v_p [%]	Sušina [%]	δ [%] (v/w)	Vodný výluh		Výluh v 0,1 M-HCl		
				pH [1]	κ [mS·cm ⁻¹]	pH [1]	κ [mS·cm ⁻¹]	c_{Zn} [mg·l ⁻¹]
D0	0	90,85	30,56	11,36	2,26	2,74	10,38	0,661
D5	5,00	94,16	24,64	11,22	2,09	2,94	10,54	0,743
D10	10,02	94,52	21,60	11,12	1,74	2,79	10,64	0,703
D15	15,06	95,75	18,19	11,12	1,60	2,55	10,87	0,742
D20	19,89	96,03	15,97	11,03	1,30	2,17	12,15	0,762
D25	24,75	96,48	14,65	10,97	1,16	2,00	13,24	0,759
D30	29,16	96,71	14,40	10,97	1,28	1,95	13,75	0,831

Význam symbolů viz **Tab. 13**.

4.3.3 Sušina

Na rozdíl od řad A a B, kdy na všech vzorcích po vyjmutí ze sušárny byly patrné praskliny, tělesa C20, C25, C30, D25 a D30 nebyla rozpraskaná. Vyšší obsah písku ve vzorcích tedy vede buď ke zvýšení pevnosti nebo umožňuje snadnější pronikání vody z tělesa na povrch a snižuje tak napětí v tělese.

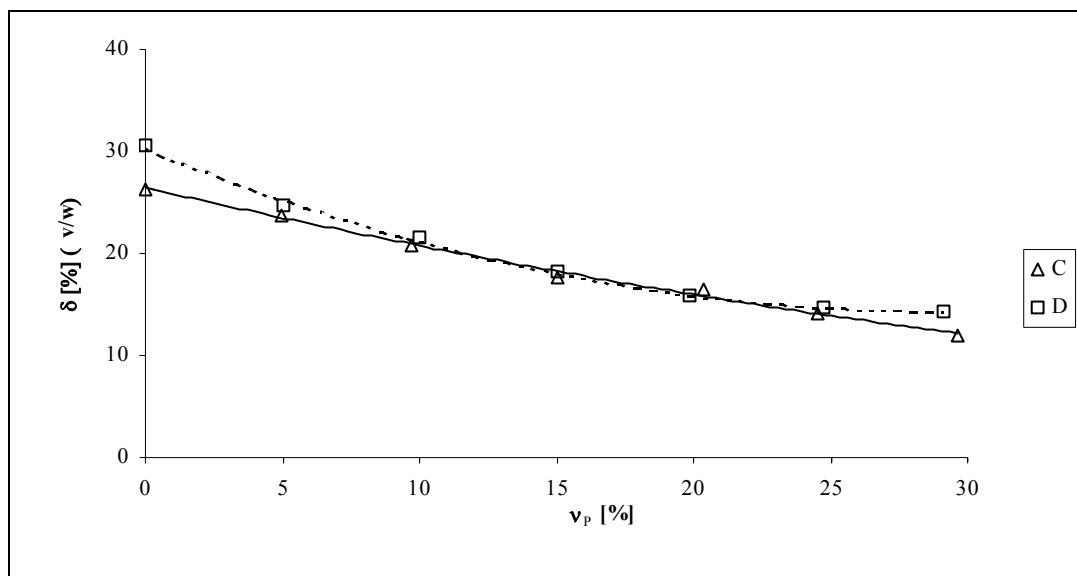
Jak je patrné z **Obr. 11**, sušina obou řad s rostoucím množstvím písku v tělese roste. Sušina vzorků řady D je nižší, než u řady C, v nichž byl použit obrus s velikostí částic do 0,9 mm. Vysvětlení tohoto stavu je v důsledku většího povrchu pryže u vzorků řady D a tedy většího množství pórů (v důsledku špatného smáčení pryžových částic geopolymerní směsí), na jejichž povrch se může adsorbovat vzdušná vlhkost.



Obr. 11: Závislost sušiny zkušebních těles na objemovém zlomku písku pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)

4.3.4 Nasákavost

Při mechanickém namáhání vzorku dochází nejdříve k deformacím v místech, kde jsou ve struktuře těles defekty. Proto lze předpokládat, že se mechanické vlastnosti těles budou zlepšovat s rostoucím množstvím písku (s nímž, jak ukazuje **Obr. 12**, klesá nasákavost).



Obr. 12: Závislost nasákavosti zkušebních těles na objemovém zlomku písku pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)

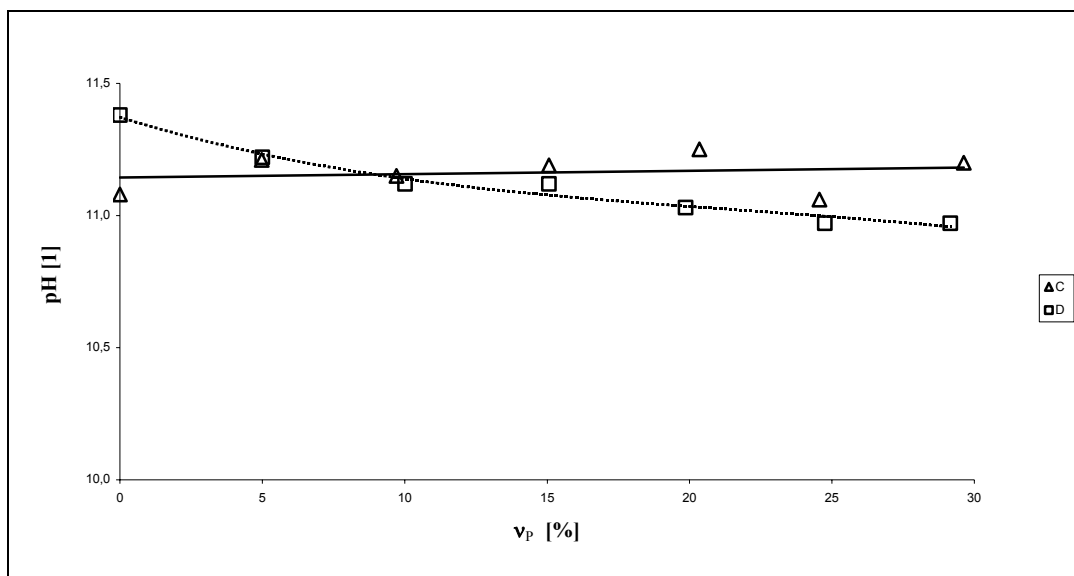
Je zajímavé, že přes rozdílné hodnoty sušiny, mají obě řady těles téměř srovnatelnou nasákavost, jejíž hodnoty ukazují že se stále jedná o porézní materiál.

4.3.5 Vodný výluh

Tělesa byla vyluhována ve stáří 28 dnů podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.2. Destilovaná voda, použitá pro tento výluh, má pH 4,54 a konduktivitu $1,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vodný výluh byl u všech vzorků čirý a nebyl v něm patrný zákal. Lze říci, že geopolymery odolávají vodnému prostředí.

4.3.5.1 pH

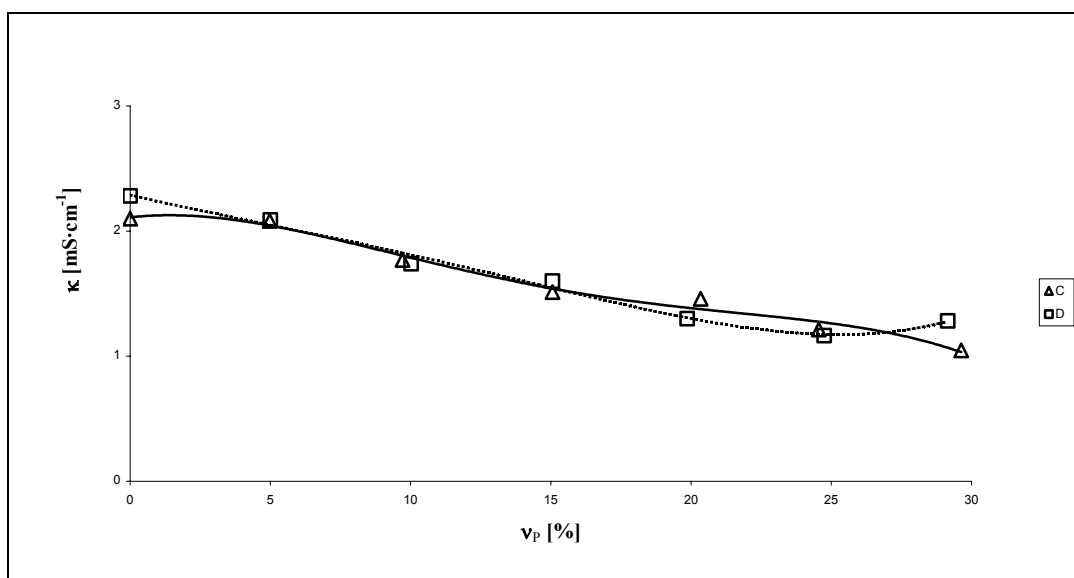
Zatímco hodnoty pH vodného výluhu u řady D klesají s vyšším množstvím obsahu písku ve vzorcích, pH výluhů řady C se téměř nemění (viz **Obr. 13**).



Obr. 13: Závislost pH na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v H_2O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)

4.3.5.2 Konduktivita

Hodnoty konduktivity vodných výluhů těles jsou pro obě sady téměř shodné a pohybují se v rozmezí $1,05 - 2,28 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (viz **Obr. 7**).



Obr. 14: Závislost konduktivity na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v H_2O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)

Obě sady vykazují její pokles s rostoucím množstvím písku v tělesech. Splňují tedy hodnoty pro klasifikaci inertní odpad.

4.3.6 Výluh v HCl

Protože u zkušebních těles řad A a B docházelo u výluhu v 0,1M – HCl k rozrušování jejich povrchu, byly vzorky sad C a D podrobeny výluhům až po 28 dnech, kdy by tělesa měla mít lepší vlastnosti (v důsledku neustálých polykondenzačních reakcí probíhajících mezi konci řetězců geopolymerních makromolekul). Výluhování bylo prováděno podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.3 (tedy za stejných podmínek jako výluhy těles řad A a B).

Povrch všech vzorků řad C a D po vyjmutí z kyselého výluhu po 24 hodinách byl narušen stejným způsobem, jako u těles, která zrála pouze 10 dní.

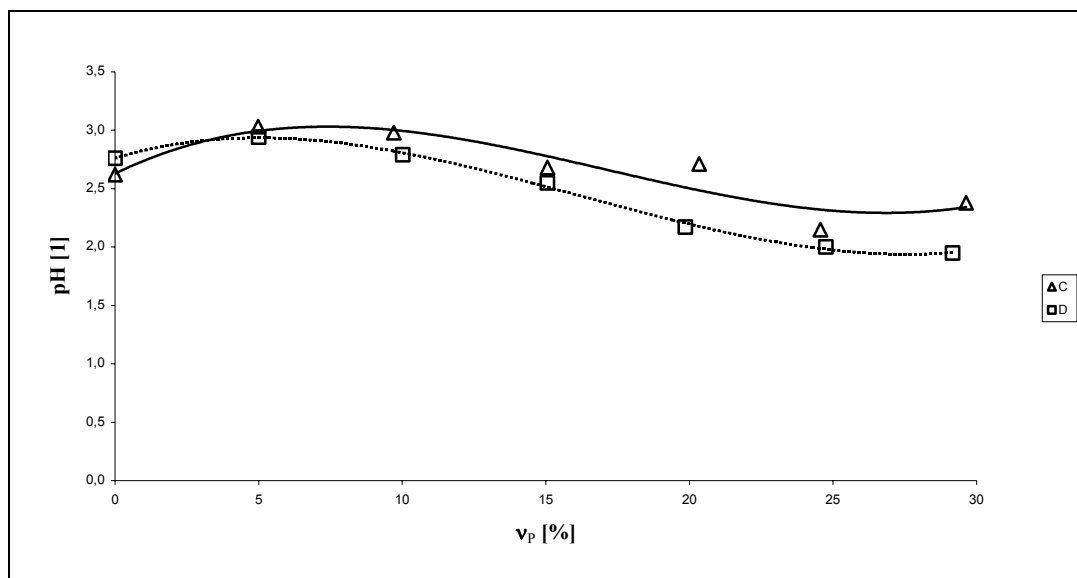
Ačkoliv nebylo složení všech připravených vzorků srovnatelné (u řad A a B se měnil objemový zlomek pryže a u sad C a D se měnilo množství písku a objemový zlomek pryže byl konstantní 5 %), lze za předpokladu, že v 0,1M – HCl nedochází k rozpouštění písku a pryžových částic, konstantovat, že připravený solidifikát neodolává kyselému prostředí po 10 ani po 28 dnech zrání.

4.3.6.1 pH

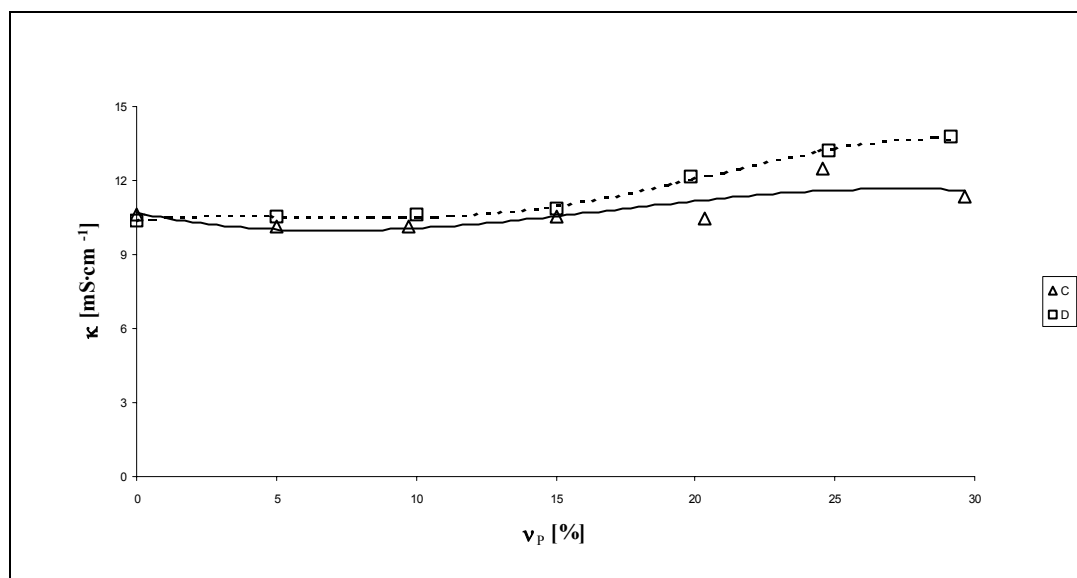
Jak je vidět z **Obr. 15** hodnoty pH u výluhů řady těles C i D klesají s rostoucím množstvím písku v tělesech. Příčinou tohoto jevu je skutečnost, že s rostoucím množstvím písku, se snižuje množství geopolymeru ve vzorcích, z něhož dochází k vyluhování OH^- a dalších iontů, které zvyšují pH výluhu. Řada těles C vykazuje nepatrně vyšší pH ve srovnání s řadou D.

4.3.6.2 Konduktivita

Konduktivita 0,1M – HCl je $40 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Konduktivity výluhů zkušebních těles jsou nižší než tato hodnota a s rostoucím množstvím písku ve vzorku nepatrně rostou (viz **Obr. 16**), což je způsobeno poklesem množství geopolymeru ve zkušebních tělesech, z něhož difundují ionty, které reagují s H^+ ionty a tím snižují konduktivitu vyluhovacího média.



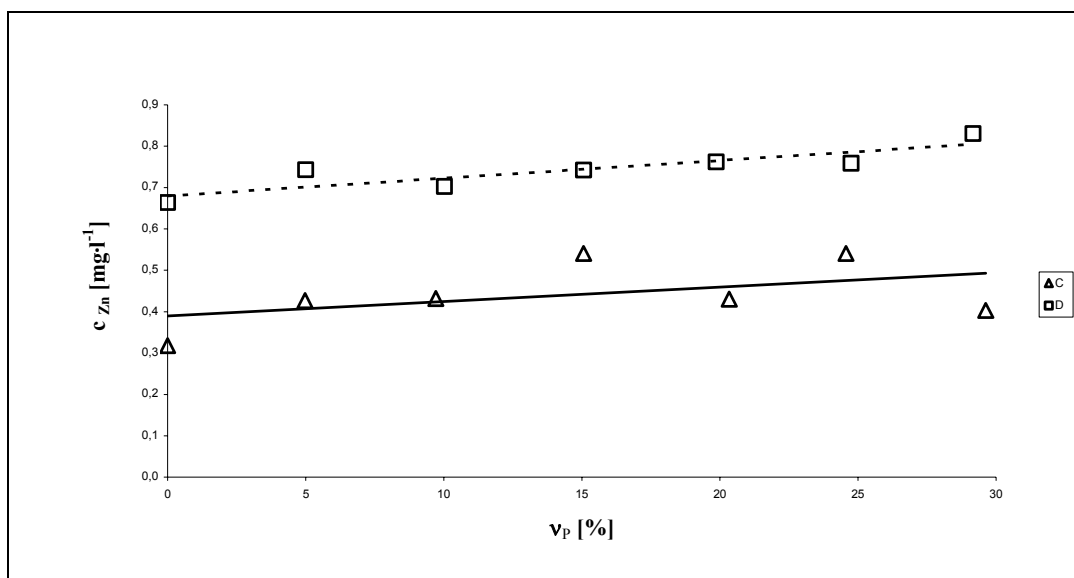
Obr. 15: Závislost pH na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)



Obr. 16: Závislost konduktivity na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)

4.3.6.3 Koncentrace zinku

Koncentrace zinku ve výluzích nepatrně roste se zvyšujícím se objemovým množstvím písku (viz **Obr. 17**). U těles s obrusem s částicemi pod 0,9 mm je výluh vyšší (větší množství pryžových částic u sady D ve srovnání se sadou C má větší povrch a dochází tedy k vyluhování zinku z většího povrchu, což vede k vyšším koncentracím zinku).



Obr. 17: Závislost konduktivity na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrubem (C) a s ohrubem s částicemi pod 0,9 mm (D)

ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byl solidifikací odpadního pryžového obrusu do geopolymerní matrice připraven nový materiál. Pro jeho studium byla připravována zkušební tělesa tohoto materiálu pryž – geopolymer s různým objemovým složením, u nichž byly prováděny vyluhovací testy v destilované vodě, v 0,1M – HCl, stanovována nasákavost a sušina. Výsledky ukazují, že připravený kompozitní materiál (solidifikát) odolává vodnému prostředí. V kyselém prostředí je však narušován jeho povrch a následně může docházet k jeho vydrolování.

Výsledky měření vodných výluhů zkušebních těles splňují limity pro zařazení materiálu do skupiny inertní odpad podle platné legislativy ČR pro klasifikaci odpadů. Koncentrace zinku, který je v pneumatikách obsažen v důsledku přídavku ZnO při výrobě pneumatik, byla ve vodném výluhu pod limitem detekce a v kyselém výluhu téměř ve všech případech pod limitem 5 mg·l⁻¹ (pouze u těles s 30 – 40 objemovými procenty obrusu s velikostí částic pod 0,9 mm byly hodnoty vyšší).

V další části práce byla připravena tělesa s konstantním objemovým zlomkem pryžového obrusu, který činil 5 %, a s měnícím se množstvím písku. Protože s rostoucím obsahem písku v tělesech klesá nasákavost (tedy množství pórů), lze předpokládat, že se s rostoucím obsahem písku budou zlepšovat mechanické vlastnosti (např. pevnost v tlaku). Na základě provedených pokusů nelze zatím jednoznačně rozhodnout, jaké je optimální složení připravených kompozitů pryž – geopolymer. Pouze lze konstatovat, že pro přípravu těles ve vyzkoušeném pracovním měřítku jsou nejlepší směsi obsahující 5 – 20 objemových % pryžových částic s velikostí pod 0,9 mm, u nichž byla dobrá zpracovatelnost v průběhu míchání i převádění směsí do forem. Jako ostřívo do těchto směsí lze přidávat písek, jehož přídavek by měl zlepšit mechanické vlastnosti výsledného materiálu. Optimální složení pro kompozitní materiál pryž – geopolymer bylo nalezeno v rozmezí 5 – 20 objemových % pryže s přídavkem ostřiva (písku) v množství 5 – 20 objemových procent. Pro zjištění optimálního složení z tohoto rozmezí bude však nutno charakterizovat vzorky z hlediska mechanických vlastností.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1) *Pneumatiky* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL:
<http://www.waste.cz/waste.php?clanek=pneuuvod.htm>.
- 2) *Co je to pneumatika?* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL:
http://www.michelin.cz/cz/auto/auto_cons_bib_qu_est_pne.jsp
- 3) Špaček, J. *Technologie gumárenská a plastikářská II*. 2. vyd. Zlín: VUT v Brně, 1987. 200 s.
- 4) Maláč, J. *Gumárenská technologie I - suroviny, směsi, zkoušení*. 1. vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně ve Zlíně, 2004, 108 s.
- 5) Peňázová M., Kotrčová J., Peňáz P. *Zpráva projektu VaV Recyklační programy za rok 2002, 2003*.
- 6) ECO trend s.r.o. *Výzkumný projekt VaV/720/4/03 Stanovení procenta recyklace pneumatik ve vazbě na technické a ekonomické možnosti získaných produktů, 2004*.
- 7) Směrnice Rady 1999/31/EC z 26. dubna 1999 o skládkování odpadů.
- 8) Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/EC z 18. září 2000 o vozidlech s ukončenou životností.
- 9) Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/79/EC ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadů.
- 10) *Basic facts about tyres* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL:
www.etra.eu.com/public.htm.
- 11) Doležal J., Synková M.. *Využití opotřebených pneumatik a jejich recyklace*, Univerzita Pardubice, 2001.
- 12) *Pryžový odpad a pneumatiky* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL:
<http://www.waste.cz/waste.php?clanek=pneuhoracek.htm>.
- 13) *PETRO-EX* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL:
kac.d2.cz/etroex.htm.
- 14) Sába, P. *Recyklace a likvidace odpadů, učební texty do předmětu Recyklace a likvidace odpadů*. [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL:
www.ft.utb.cz/cpm/.
- 15) Emons J. Artificial grass a challenge or a threat for our industry. In *Tyre recycling: A European Industry*. Proceedings of Sborník z 11. konference,

- konané ve dnech 24. – 27. března 2004 v Bruselu. European Tyre Recycling Association.
- 16) *Management of scrap tires* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL: www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/tires/index.htm.
 - 17) *Sources of carbon dioxide – industry* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL: www.ghgonline.org/co2industry.htm
 - 18) *Why cement-making produces carbon dioxide* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL: www.cs.ntu.edu.au/homepages/jmitroy/sid101/uncc/fs030.html
 - 19) Gourley, J., T. Geopolymers: Opportunities for environmental friendly construction materials. *Materials 2003 conference, “Adaptive Materials for a Modern Society”*, 1-3 October, Sydney 2003.
 - 20) Davidovits J. Global warming impact on the cement and aggregates industries. *World Resource Review*. 1994, Vol. 6, No. 2, Page. 263-278
 - 21) Shulman, V. Tyre recycling: A European Industry. In *Tyre recycling: A European Industry*. Sborník z 11. konference, konané ve dnech 24. – 27. března 2004 v Bruselu. European Tyre Recycling Association.
 - 22) Ahung, B. Destruction of chlorinated hydrocarbons in cement kiln. *Environmental science & technology*. 1979. Vol. 13, Page 1377-1379.
 - 23) Simm, J. Re-use of tyres in coastal and river engineering - progress update. In *Tyre recycling: A European Industry*. Proceedings of Sborník z 11. konference, konané ve dnech 24. – 27. března 2004 v Bruselu. European Tyre Recycling Association.
 - 24) Collins, K. Artificial reefs. In *Tyre recycling: A European Industry*. Sborník z 11. konference, konané ve dnech 24. – 27. března 2004 v Bruselu. European Tyre Recycling Association.
 - 25) Babáková, K. Analýza zpětného odběru některých výrobků. Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka.
 - 26) *Kam s nimi a co s nimi?* [online]. [cit. 2005-01-14]. Dostupný z URL: www.pneurevue.cz.
 - 27) Davidovits J. Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis*. 1989, Vol. 35, Page 429-441.

- 28) Davidovits J. Geopolymers Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis*. 1991, Vol. 37, Page 1633-1656.
- 29) Davidovits J. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. *Proceedings of Second International Conference Géopolymère '99* (Davidovits J., Davidovits R., James C., ed.), Page 9-39. Institut Géopolymère, Saint-Quentin 1999.
- 30) Van Jaarsveld J.G.S, et al. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. theory and applications. *Minerals Engineering*. 1997, Vol. 10, No. 7, Page 659-669.
- 31) Bakharev T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*. 2005, Vol. 35, No. 4, Page 658-670.
- 32) Lee W.K.W., Deventer J.S.J. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2002, Vol. 211, Page. 115-126.
- 33) Hermann E. et al. Solidification of various radioactive residues by GÉOPOLYMÈRE® with special emphasis on long-term-stability. *Proceedings of Second International Conference Géopolymère '99* (Davidovits J., Davidovits R., James C., ed.), Page. 211-228. Institut Géopolymère, Saint-Quentin 1999.
- 34) Davidovits J., Comrie D. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposal. *Proceedings of First European Conference on Soft Mineralurgy* (Davidovits J., Orlinsky J., ed.), Vol. 1, Page 125-134. Geopolymer Institut, Compiègne 1988.
- 35) Xu H., Deventer J. S. J. The geopolymerisation of natural alumino-silicates. *Proceedings of Second International Conference Géopolymère '99* (Davidovits J., Davidovits R., James C., ed.), Page. 43-63. Institut Géopolymère, Saint-Quentin 1999.
- 36) Jančář J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, Fakulta chemická, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- 37) Bhagwan D. et al. *Vláknové kompozity*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 295 s.
- 38) Ptáček L. a kol. *Nauka o materiálu II*. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- 39) Davidovits J. Waste solidification and disposal method. US patent 4,859,367. 1989.

- 40) van Jaarsveld J.G.S, et al. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. material and leaching characteristics. *Minerals Engineering*. 1999, Vol. 12, No. 1, Page 75-91.
- 41) Minaříková M. Fixace těžkých kovů v matrici geopolymernu.
- 42) Chervonnyi A. D., Chervonnaya N. A. Geopolymeric agent for immobilization of radioactive ashes after biomass burning. *Radiochemistry*. 2003, Vol. 45, No. 2, Page 182-188.
- 43) Hermann E., Kunze Ch. Schadloose Beseitigung von Rückständen mit erhöhten spezifischen Aktivitäten natürlicher Radionuklide. *UmweltPraxis*. 2001, Vol. 1-2, Page 17-20.
- 44) Wang H., Li H., Yan F. Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE. *Wear*. 2005, Vol. 258, No. 10, Page 1562-1566
- 45) Silva F. J., Thaumaturgo C. Fibre reinforcement and fracture response in geopolymeric mortars. *Fatigue and Fracture Engineering of Material Structures*. 2003, Vol. 26, Page 167-172.
- 46) Foden A. J. et al. Flexural fatigue properties of geopolymer matrix-carbon fiber composite. *Proceedings of Second International Conference Géopolymère '99* (Davidovits J., Davidovits R., James C., ed.), Page. 143-152. Institut Géopolymère, Saint-Quentin 1999.
- 47) Kurz S. et al. Geopolymer composites layers for strengthening concrete structures. *Proceedings of Second International Conference Géopolymère '99* (Davidovits J., Davidovits R., James C., ed.), Page. 173-180. Institut Géopolymère, Saint-Quentin 1999.
- 48) Krivenko P., Mokhort M., Petropavlovskii O. Industrial uses of geocement-based materials in construction and other industries. *Third International Conference Geopolymers 2000 Turning potential into profit* 28-29 October, Melbourne, 2002.
- 49) Slavík R. Studium reakčních podmínek geopolymernace. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2005.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ρ_{GP} – hustota hustota geopolymerní směsi [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

ρ_{OB} – hustota pryžového obrusu [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

ρ_P – hustota hutního písku [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

δ – nasákavost (množství otevřených pórů) [%] (v/w)

κ – konduktivita [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]

v_{GP} – objemový zlomek geopolymerní směsi [%] (v/v)

v_{OB} – objemový zlomek pryžového obrusu [%] (v/v)

v_P – objemový zlomek hutního písku [%] (v/v)

c_{Zn} – koncentrace zinku [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

S – sušina [%] (w/w)

m_{GP} – hmotnost geopolymerní směsi [g]

m_{OB} – hmotnost pryžového obrusu [g]

m_P – hmotnost hutního písku [g]

w_{GP} – hmotnostní zlomek geopolymerní směsi [%] (w/w)

w_{OB} – hmotnostní zlomek pryžového obrusu [%] (w/w)

w_P – hmotnostní zlomek písku [%] (w/w)

(v/v) – (volume/volume) – objem/objem

(v/w) – (volume/weight) – objem/hmotnost

(w/w) – (weight/weight) – weight/hmotnost

BR – Butadiene Rubber – butadienový kaučuk

E-SBR – butadien styrenový kaučuk vznikající emulzní polymerací

HDPE – High Density Polyethylen

IR – Isoprene Rubber – isoprenový kaučuk

LOI – Loss on Ignition – ztráta žíháním [%] (w/w)

Me - Metal

NR – Natural Rubber – přírodní kaučuk

PP – Polypropylen

PTFE – Polytetrafluorethylen – teflon

RSS – Ribbed Smoked Sheet

SBR – Butadiene-Styrene Rubber – butadienstyrenový kaučuk

SMR – Standard Malaysian Rubber – standardní malajský kaučuk

S-SBR – butadienstyrenový kaučuk vyráběný roztokovou polymerací

TCLP – Toxicity Characteristic Leaching Procedure

XRF – X-Ray Fluorescence – rentgenová fluorescence

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Stavba pneumatiky: 1 - vnitřní vložka, 2 – vrstva kostry, 3 – patka pláště, 4 – patní lana , 5 – ohebné pryžové bočnice, 6 – nárazníky, 7 – běhoun [2]	8
Obr. 2: Způsoby použití opotřebovaných pneumatik v EU v letech 1992-2003 [10]	20
Obr. 3: Předpokládaný mechanismus geopolymerace [30]	25
Obr. 4: Závislost sušiny na objemovém zlomku obrusu pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)	45
Obr. 5: Závislost nasákavosti na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v H ₂ O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B).....	45
Obr. 6: Závislost pH na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v H ₂ O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B).....	47
Obr. 7: Závislost konduktivity na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v H ₂ O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B).....	48
Obr. 8: Závislost pH na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B).....	49
Obr. 9: Závislost konduktivity na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B)	50
Obr. 10: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na objemovém zlomku obrusu při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (A) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (B).....	51
Obr. 11: Závislost sušiny zkušebních těles na objemovém zlomku písku pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D).....	54
Obr. 12: Závislost nasákavosti zkušebních těles na objemovém zlomku písku pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým obrusem (C) a s obrusem s částicemi pod 0,9 mm (D).....	55

- Obr. 13:** Závislost pH na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v H_2O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (C) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)..... 56
- Obr. 14:** Závislost konduktivity na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v H_2O pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (C) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)..... 56
- Obr. 15:** Závislost pH na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (C) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)..... 58
- Obr. 16:** Závislost konduktivity na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (C) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)..... 58
- Obr. 17:** Závislost konduktivity na objemovém zlomku písku při vyluhovacím testu v 0,1M - HCl pro tělesa s nerozseparovaným pryžovým ohrusem (C) a s ohrusem s částicemi pod 0,9 mm (D)..... 59

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Materiálové složení pneumatik v EU v % [10]	9
Tab. 2: Použití opotřebovaných pneumatik ve státech EU pro vybrané aplikace v roce 2003 v tis. tun, údaje jsou zaokrouhleny na stovky tun; * údaje za rok 2000 [6, 21] .	21
Tab. 3: Způsob využití odpadních pneumatik v USA v roce 2001 [16]	22
Tab. 4: Způsob využití opotřebovaných pneumatik v letech v ČR v tisících tun	23
Tab. 5: Vlastnosti geopolymerních kompozitů s různými výztužemi [48]	31
Tab. 6: Orientační složení suroviny používané pro geopolymeraci	33
Tab. 7: Složení a označení sad zkušebních těles	37
Tab. 8: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s neupraveným obruem bez přídavku písku – sada A	38
Tab. 9: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s neupraveným obruem bez přídavku písku – sada B	38
Tab. 10: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s 5 obj. % neupraveného obrusu a s přídavkem písku – sada C	39
Tab. 11: Označení, navážky a složení zkušebních vzorků s 5 obj. % obrusu s částicemi do 0,9 mm a s přídavkem písku – sada D	40
Tab. 12: Naměřené hodnoty hustot komponent použitých při výrobě zkušebních těles	41
Tab. 13: Sledované parametry zkušebních těles sady A	42
Tab. 14: Sledované parametry zkušebních těles sady B	44
Tab. 15: Sledované parametry zkušebních těles sady C	52
Tab. 16: Sledované parametry zkušebních těles sady D	53