VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYLUHOVATELNOST BA A CR Z ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATRIC

LEACHABILITY OF BA AND CR FROM ALKALI-ACTIVATED MATRICES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Vladislav Cába
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. Jan Koplík, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2018

ABSTRAKT

Cílem této práce je zjištění použitelnosti alkalicky aktivovaných matric z popílků k inhibici barya a chromu. Popílky, jak fluidní, tak vysokoteplotní, byly porovnány s klasickým cementem používaným k inhibici. Pomocí atomového emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem byly zjištěny koncentrace barya a chromu ve výluzích na základě normy ČSN EN – 12457-4. Dále pro zjištění struktury byly pořízeny snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Také byla pořízena krystalografická spektra z rentgenové krystalografie. Z výsledků vyplývá, že fluidní popílky jsou vhodné pro inhibici barya a chromu, zatímco vysokoteplotní nedokáží s takovou úspěšností udržet dané prvky.

ABSTRACT

The aim of this work is to determine the usability of alkaline activated matrices made from ashes to inhibition of barium and chrome. Ashes – fly ashes and ashes from fluidized bed combustion – were compared with cement used for inhibition. By using inductively coupled plasma atomic emmission spectrometer were determined concentrations of barium and chrome in leachates based on norm ČSN EN – 12457-4. In addition, images were taken on the scanning electron microscope and crystallographic spectra from X-ray crystalography were obtained to determine structure. The results show that ashes from fluidized bed combustion are suitable for inhibition of both barium and chrome, whereas fly ashes can not sustain these elements with such success.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalicky aktivované matrice, inhibice, popílky, výluh, baryum, chrom

KEYWORDS

Alkaline activated matricies, inhibition, ashes, leachate, barium, chrome

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych tímto poděkovat svému vedoucímu Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D. za trpělivost, ochotu a odborné rady při konzultacích. Dále bych rád poděkoval projektu Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, za jehož podpory tato bakalářská práce vznikla.

OBSAH

1 ÚVOD 6
2 Teoretická část 7
2.1 Historie alkalicky aktivovaných cementů 7
2.2 Alkalicky aktivované materiály 7
2.3 Pevné prekurzory 8
2.3.1 Popílek 8
2.3.2 Strusky 12
2.4 Alkalická aktivace 12
2.5 Alkalický aktivátor 15
2.5.1 Alkalické hydroxidy 15
2.5.2 Alkalické křemičitany 16
2.6 Inhibice 16
2.6.1 Inhibice chromu 16
2.6.2 Inhibice barya 17
3 Experimentální část 18
3.1 Použité materiály 18
3.1.1 Popílky 18
3.1.2 Vodní sklo 23
3.1.3 Cement 23
3.2 Příprava vzorků 23
3.3 Použité analytické metody 24
3.3.1 Pevnostní zkoušky 24
3.3.2 Rentgenová krystalografie 25
3.3.3 Rastrovací elektronový mikroskop 26
3.3.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem 27
3.3.5 Porozimetrie 28
4 Výsledky a diskuze 30
4.1 Pevnostní zkoušky 30
4.2 Porozimetrie 30
4.3 pH výluhů 31
4.4 ICP-OES 31
4.5 XRD 33
4.6 SEM 35
5 Závěr 45
6 Použitá literatura 46
7 Seznam zkratek a symbolů 49

1 ÚVOD

V současné společnosti je u všech možných činností produkováno velké množství vedlejších produktů, které jsou více méně prozatím jen odpadní materiál. Proto je snaha najít využití pro dané vedlejší produkty, jako jsou například popílky z elektráren nebo strusky ze zpracování kovů. Většina tohoto materiálu je pouze skladována v půdě, protože nemá využití. Takové nakládání s tímto materiálem je problematické s ohledem na značné využívání půdy. V místě ukládání je pak zhoršena úroveň životního prostředí a tato místa zabírají velké plochy půd.

Skladování či využití popílků bývá obtížné, kvůli složení popílků. To se liší elektrárna od elektrárny, jelikož je závislé jak na složení vstupní suroviny – palivu, kdy žádná dvě ložiska neposkytují stejné složení uhlí, tak na způsobu zpracování – je několik technologií spalování a při každé je důležité dodržovat ekologické postupy pro omezení emisí – například oxidů síry či oxidů dusíku, ty mají velký vliv pak na složení popílků. Popílky mohou obsahovat nežádoucí sloučeniny či dokonce toxické látky. Popílky se začaly využívat ve stavebnictví jako příměsi betonu zlepšující jeho vlastnosti.

Zároveň je potřeba efektivně skladovat nebezpečný odpad jako jsou například těžké kovy, které jsou nebezpečné pro celý ekosystém. Tyto kovy bývají v dnešní době často skladovány v portlandském cementu, který se pro některé kovy velmi osvědčil, ale u některých je nedostačující.

Cílem této práce je zjistit použitelnost různých popílků pro vytvoření alkalicky aktivovaných matric pro inhibici barya a chromu, jako alternativa k portlandskému cementu a ovlivnění vlastností alkalicky aktivované matrice přídavkem barya a chromu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie alkalicky aktivovaných cementů

První vědecké práce s alkalicky aktivovanými cementy byly zaznamenány ve 40. letech 20. století, avšak je možné, že tyto materiály byly využívány už v starověkých civilizacích, jako například Mezopotámii. Nejvíce se vývoji alkalicky aktivovaných materiálů věnovali v bývalém sovětském svazu, Skandinávii a Číně. Roku 1930 Kühl (Německo) zkoumal chování směsi pomleté strusky a roztoku hydroxidu draselného, roku 1937 Chassevent měřil reaktivitu strusky s roztokem hydroxidu sodného a sody, avšak první velká studie o alkalicky aktivovaných materiálech byla provedena roku 1940 Purdonem (Belgie). Soustředil se na cementy skládající se ze strusky a hydroxidu sodného nebo hydroxidu jiného alkalického kovu.[1][2]

Roku 1957 Glukhovsky (Sovětský svaz socialistických republik) jako první objevil možnost přípravy pojiva použitím hlinitokřemičitanů s malým nebo žádným obsahem vápníku a roztokem alkalického kovu. Tyto pojiva Glukhovsky pojmenoval „soil cements“ a z nich vyráběné betony jako „soil silicates“. Dále lze tato pojiva rozdělit do dvou skupin na základě složení vstupních surovin, a to na pojiva vázána alkalickými kovy (Me_2O-Me_2O_3-SiO_2-H_2O) a pojiva vázána kovy alkalických zemin (MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O). Dále na tuto studii navazuje rozsáhlý výzkum například ve Skandinávii 1983 Forss „The Trief cements and F-cements“, nebo 1988 Davidovits, 1992 Roy a Silsbee alkalicky aktivované směsné cementy.[1][2]

V roce 1981 Davidovits (Francie) připravoval pojiva z alkalických kovů a přepálenou směsí kaolinitu, vápence a dolomitu. Kvůli polymerní struktuře tato pojiva pojmenoval jako geopolymery. Někdy jsou nesprávně pojmenovávány všechny alkalicky aktivované materiály jako geopolymery. Roku 1994 Krivenko (Ukrajina) zjistil, že v alkalicky aktivovaných materiálech probíhají reakce, které vytvářejí strukturu podobnou přírodním zeolitům a slídám.[1][2]

Největší rozvoj a využití těchto materiálů byl v bývalém sovětském svazu, kde se alkalicky aktivované materiály začaly používat pro různé konstrukční účely, například betonové potrubí, chodníky a dřezy, žáruvzdorné betony, skladování a stabilizace nebezpečného odpadu.[1][2]

2.2 Alkalicky aktivované materiály

Podle definice mezi tyto materiály patří prakticky všechny pojivové systémy odvozené od reakce alkalických kovů – v pevném stavu nebo roztoku – s pevnými prekurzory. Jako pevný prekurzor se používá křemičitan vápenatý pro více konvenční slinky nebo pevný prekurzor s vyšším obsahem křemičitanu hlinitého – strusky, popílky, pucolány.[3]

2.3 Pevné prekurzory

V této podkapitole bych se chtěl zaměřit na pevné prekurzory s vyšším obsahem křemičitanu hlinitého, které lze dále rozdělit na dva druhy, a to s nízkým obsahem vápníku a s vysokým obsahem vápníku. Do první skupiny – s nízkým obsahem vápníku – patří například popílky produkované v elektrárnách fluidním nebo vysokoteplotním spalováním uhlí a metakaolin. Do druhé skupiny – s vysokým obsahem – patří vysokopecní strusky a další strusky používané při zpracování nejen železa, ale i dalších kovů, jako například mědi, niklu, titanu.[3]

Tyto prekurzory se mohou používat jako příměs k portlandskému cementu ke zlepšení některých vlastností. Také je možné tyto prekurzory kombinovat k dosažení lepších vlastností alkalicky aktivovaných matric, například přidáním vysokoteplotního popílku k vysokopecní strusce zlepší objemovou stabilitu.[3]

2.3.1 Popílek

Popílky vznikají dvěma procesy – fluidním a vysokoteplotním spalováním uhlí. Fluidní spalování probíhá při nižších teplotách (do 850 °C), a díky tomuto spalování se uvolňuje mnohem méně oxidů dusíku. Avšak nižší teplota představuje problém nedokonalého spálení uhelných částic. Fluidní spalování využívá speciálního roštu, tzv. fluidní lože. Tento rošt umožňuje kontinuální přísun paliva, což je jemně namleté uhlí, zároveň umožňuje přístup proudu vzduchu, který není pouze zdrojem kyslíku pro spalovaní, ale také trvale víří palivo. Je důležité dosáhnout toho, aby tíha částic byla přibližně rovna odporu v proudu vzduchu, tím se dosahuje fluidizace – proces, při kterém vrstva částic pevné látky je uvedena do vznosu a tím se začíná chovat jako kapalina. Při fluidizaci se jednotlivé částice oddalují od sebe a tím dochází k dobrému kontaktu fluidizačního média s palivem, díky této skutečnosti může docházet k intenzivní výměně tepla.[4][5][6][7]

Kvůli snižování emisí oxidu siřičitého se do paliva přidává aditivum, jedná se hlavně o vápenec, který funguje jako sorbent pro oxid siřičitý, který je tak přetvářen na síran vápenatý. Přídavek vápence má značný dopad na prvkové složení fluidního popílku. Jak jde vidět na Tab. 1 tak hned po kyslíku, který je obsažen ve všech sloučeninách obsažených v popílku, je druhý nejzastoupenější prvek vápník. Proto se fluidní popílky při používání jako pevný prekurzor pro alkalicky aktivované materiály chováním značně liší od vysokoteplotních popílků, které vápník obsahují v minimálním množství. Díky přídavku vápníku ve formě vápence fluidní popílky nevykazují pouze pucolánové vlastnosti, ale také hydraulické vlastnosti.[5][8][9][10]

Tab. 1 Složení fluidního popílku[9]

Prvek	Zastoupení [%]
SiO_2	24,4
Al_2O_3	9,56
CaO	32,52
Fe_2O_3	8,64
SO_3	18,21
MgO	3,82
Na_2O	0,12
K_2O	1,18
P_2O_5	0,1
TiO_2	0,41
Loss on ignition	8,3

Vysokoteplotní spalování probíhá za vyšších teplot (1150–1750 °C). Využívá se několik technologií spalování, které se liší konstrukcí ohniště a formou paliva. V roštových kotlích se využívají kusové uhlí a hlavně biomasa, popřípadě komunální odpad, zatímco v práškových kotlích s granulačním či výtavným ohništěm se používá mletý uhelný prach. Namletím uhlí na velikost zrn do 1 mm se mnohonásobně zvýší měrný povrch paliva a probíhá spalovací reakce intenzivněji a tím rychleji (jednotky sekund na rozdíl od desítek minut u roštových kotlů).[5][11]

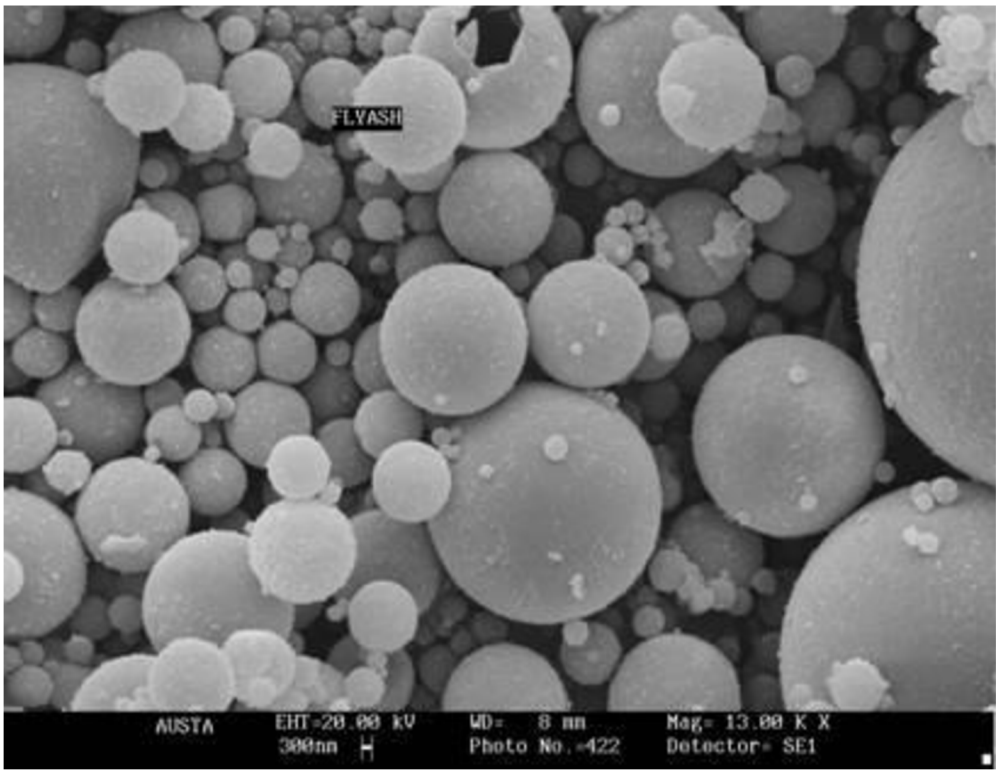
Vysokoteplotní popílek se dá dělit na dvě třídy F a C na základě složení. Vysokoteplotní popílek třídy F má menší obsah oxidu vápenatého, sám o sobě po smíchání s vodou netvoří cementovou pastu a následně netvrdne, avšak lze tento popílek aktivovat například vodním sklem (Na_2SiO_3). Lze ho používat jako příměs do portlandského cementu. Vysokoteplotní popílek třídy C má vyšší obsah oxidu vápenatého a díky tomu na rozdíl od třídy F tyto popílky po smíchání s vodou mohou být využívány jako pojivo, avšak tyto pojiva nedosahují vysokých pevností. Tyto popílky jsou také využívány pro výrobu cihel.[12]

V Tab. 2 lze vidět složení vysokoteplotního popílku obou tříd úletového popílku. Z porovnání s Tab. 1 vyplývá, že vysokoteplotní popílky obsahují znatelně méně vápníku a síry. Důvodem je, že při vysokoteplotním spalováním dochází k odsiřování spalin po oddělení popílku na rozdíl od fluidního, kdy odsiřování probíhá při spalování.[5][9]

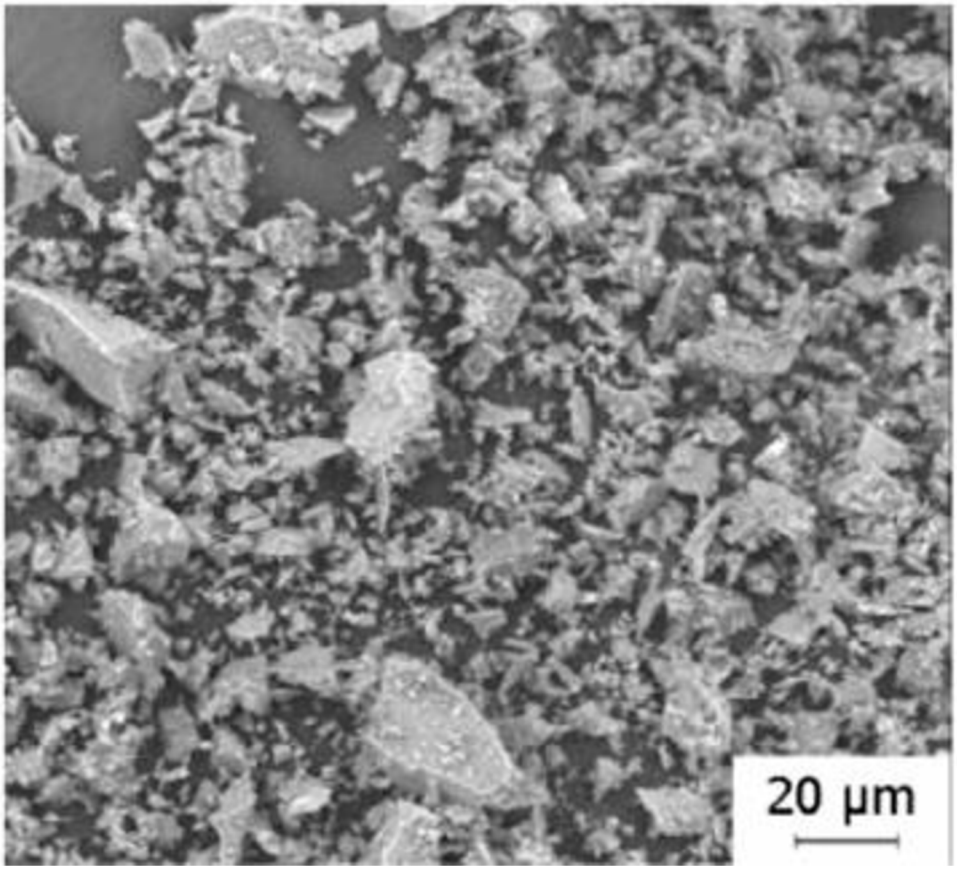
Tab. 2 Složení vysokoteplotního popílku[9]

Prvek	Zastoupení [%]	
	Popílek třídy C	Popílek třídy F
SiO_2	42,78	45,07
Al_2O_3	22,27	19,10
CaO	18,34	3,33
Fe_2O_3	6,51	18,76
SO_3	1,06	0,94
MgO	4,44	0,86
Na_2O	1,44	0,37
K_2O	1,22	2,40
P_2O_5	0,95	0,20
TiO_2	1,38	1,24
Loss on ignition	0,43	1,32

Na Obr. 1 a Obr. 2 lze vidět rozdíly ve struktuře mezi popílkem vzniklým při vysokoteplotním spalování a fluidním spalování. U vysoko teplotního spalování vznikají částice sférického tvaru, jelikož mají dostatek energie změnit strukturu tak aby měla co nejmenší povrchové napětí. Tyto částice jsou relativně hladké a mají různé velikosti. Zatímco u fluidního spalování se dosahuje menších teplot, tudíž částice nemají dost energie na přeměnu. Fluidní popílek je složený zejména z hrubých, hranatých, vločkovitých a nepravidelných částic různých velikostí.[8][13]



Obr. 1: Mikroskopový snímek vysokoteplotního popílku[14]



Obr. 2: Mikroskopový snímek fluidního popílku[15]

Při spalování uhlí ať už ve fluidním kotli nebo při vysokoteplotním spalování, vznikají dva druhy popílku, úletový a ložový. Rozdíl mezi nimi je, že úletový popílek je unášen ze spalovací komory spalinami, zatímco ložový popílek padá na dno spalovací komory.[16]

Úletový popílek je velmi jemná směs prachového charakteru, složení této směsi záleží na spalovaném uhlí a typu spalování, jelikož při fluidním spalování se přidávají aditiva, která výrazně mění složení. Hlavní složky této směsi tvoří oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxidy železa (Fe_2O_3, Fe_3O_4) a v popílcích z fluidního spalování jsou dále oxid vápenatý (CaO), síran vápenatý ($CaSO_4$). Ve stopových množství mohou obsahovat arsen, beryllium, bor, chrom, rtuť a další kovy. Složením jsou úletové popílky velmi podobné sopečnému popelu a mají podobné vlastnosti jako pucolány.[16]

Ložový popílek je hrubější (nutné pomlet před využitím jako základ pro alkalicky aktivovaný cement) a těžší frakce popílku uvolňovaných při spalování uhlí. Strukturou připomíná písek, avšak popílek je lehčí a křehčí a tím pádem se více podobá cementovému slinku. Může také obsahovat těžké kovy, což může působit problémy při využívání při alkalické aktivaci, těžké kovy můžou mít dopad na mechanické vlastnosti, na vnitřní strukturu výsledného cementu a také se mohou uvolňovat do okolí. Kvůli tomu musíme být obezřetní při konstrukci s použitím alkalicky aktivovaného materiálu odvozeného od ložního popílku.[13]

2.3.2 Strusky

Strusky vznikají jako vedlejší produkty při výrobě především kovů (hlavně železa, oceli nebo také mědi, titanu a niklu) nebo například fosforu. Složení strusek závisí nejen na produkci jednotlivých prvků, ale i na jednotlivých procesech při výrobě a složení výchozích látek, takže složení strusek se liší továrna od továrny.[3]

Mineralogické složení strusky bývá převážně: alit (C_3S), belit (β-C_2S, γ-C_2S), ferrit (C_4AF), $(CaO)_2Fe_2O_3$ (C_2F), pevný roztok CaO-FeO-MnO-MgO a také volné oxidy vápenatý a hořečnatý. Díky přítomnosti C_3S, C_2S, C_4AF a C_2F tyto strusky vykazují slabé hydraulické vlastnosti, které jsou závislé na bazicitě strusky. S rostoucí bazicitou rostou i hydraulické vlastnosti.[3]

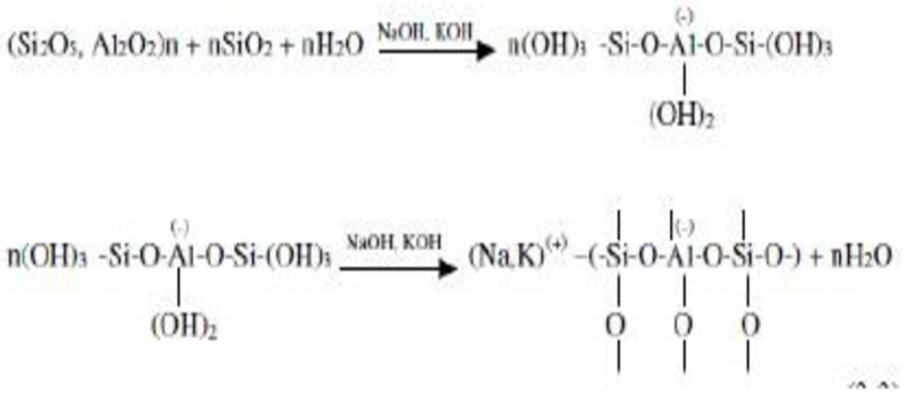
2.4 Alkalická aktivace

Aktivace pevných prekurzorů zatím není zcela dobře popsána. Je možné ji popisovat jako sérii destruktivních a kondenzačních reakcí, které prvotně vedou k převážně nestabilním strukturám, později přecházejí v tixotropní koagulační struktury, které kondenzují na hydratované produkty. Tento proces aktivace lze rozdělit do tří etap.[17]

Prvním krokem je rozštěpení původních vazeb jak v pevné substanci, tak i kapalné. Štěpí se vazby Si-O-Si, Al-O-Al a Al-O-Si. Aby začalo štěpení těchto vazeb, je nutný

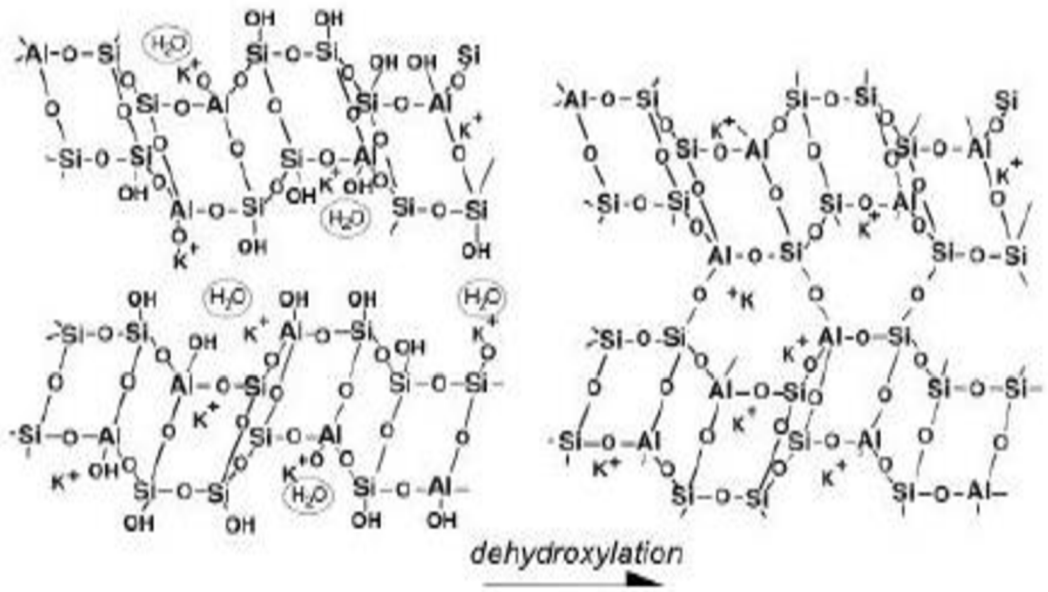
nějaký podnět, v tomto případě změna iontové síly roztoku, přidáváním iontů odevzdávajících elektrony (alkalické kovy). Důsledkem je redistribuce elektronové hustoty na křemíku tak, že se štěpí vazba Si-O-Si a díky zvýšení stupně hydroxylace vznikají nestabilní komplexy, které se přetvářejí na kyselinu orthokřemičitou ($Si(OH)_4$) a anionty $Si\text{-}O^-$. Podobně jsou ovlivňovány i Al-O-Al a Al-O-Si. V závislosti na pH jsou vytvářeny komplexy $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2-}$ a $Al(OH)_6^{3-}$. Rozpuštěním těchto meziproduktů vzniká substance, která má podobnou funkci jako C-S-H gel v portlandském cementu. Ve vytvořeném gelu se mohou všechny rozpuštěné atomy volně pohybovat. V tom to kroku fungují alkalické kovy pouze jako katalyzátory.[16]

Ve druhém kroku se akumulují nově vzniklé produkty a dochází k polykondenzaci. Kvůli tomu, že kyselina orthokřemičitá je slabá kyselina, je důležité vysoké pH, při kterém může disociovat a následně kondenzovat, prvotně v dimery. Hydroxylový ion (OH^-) působí v této části jako katalyzátor. Veškeré procesy a stabilita produktů v tomto kroku jsou řízeny množstvím alkalických kovů ve směsi. Z úbytku pH v kapalné fázi v průběhu tohoto kroku lze odvodit mechanickou sílu výsledného materiálu. Možným důvodem jsou absorpce a interakce alkalických kovů s hydrokřemičitany a hydroalumino-křemičitany. Alkalické kovy v tomto kroku fungují jako prvky vytvářející strukturu, jelikož jsou důležité při vyrovnávání negativního náboje, který je vytvářen komplexy hliníku. Při kondenzaci se uvolňuje voda ze struktury, proto se tomuto procesu říká dehydroxylace. Průběh těchto dvou kroků je zobrazen rovnicemi na Obr. 3.[17]



Obr. 3: Aktivace a vznik polymerní struktury[16]

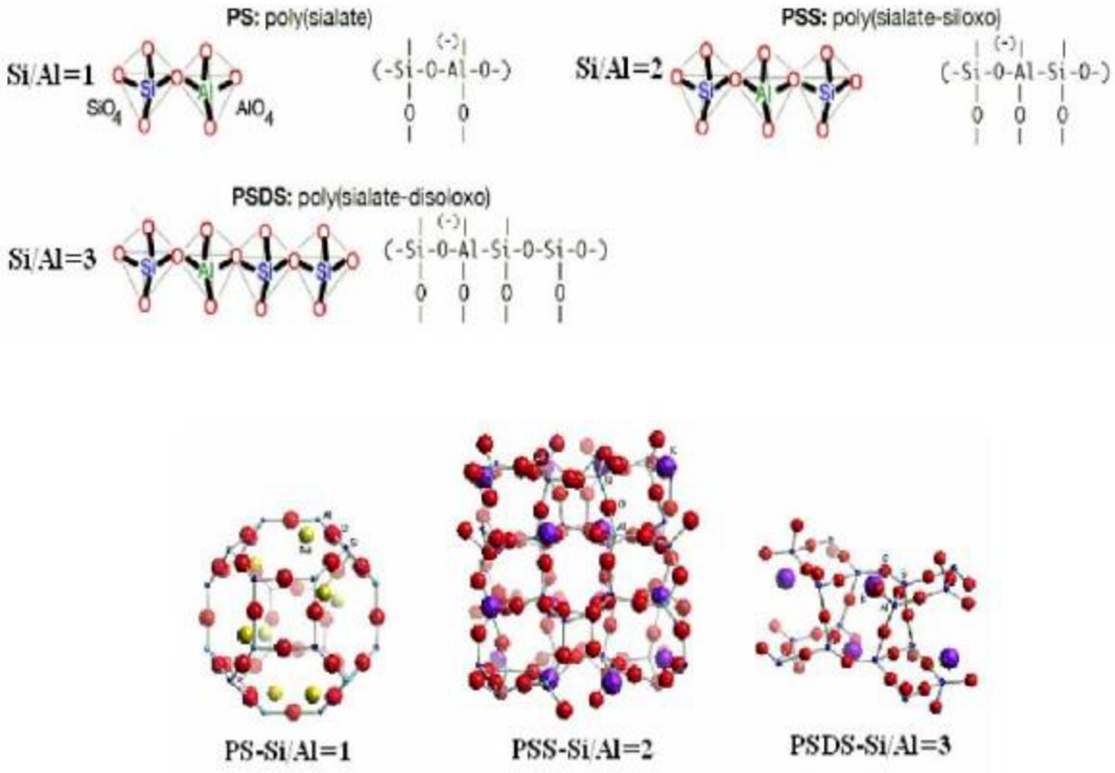
Ve třetím kroku se dokončuje tvorba mikrostruktury a jednotlivých mineralogických produktů, jejichž složení závisí na složení vstupní pevné fáze, typu alkalického aktivátoru a vytvrzovacích podmínek. Oligomery vzniklé v předchozí etapě opět pomocí dehydroxylace vytváří vazby mezi sebou a tím dávají vzniknout pevné 3D struktuře, jak je zobrazeno na Obr. 4.[16][17]



Obr. 4: Vytváření 3D struktury[16]

Atomy křemíku a hliníku vytváří tetraedrické uspořádání. Důležitý je také poměr křemíku ke hliníku, jelikož podle tohoto poměru vznikají různé základní jednotky. Při poměru 1:1 vznikají poly(sialat) (PS), při 2:1 poly(sialat-siloxo) (PSS) a při poměru 3:1 poly(sialaty-disiloxo) (PSDS). Tyto základní jednotky pak tvoří rozdílné výsledné struktury, jak lze vidět na Obr. 5.[16]

Rozdílný poměr křemíku a hliníku má tudíž vliv na morfologii, pevnosti a obecné chování materiálu. Na Obr. 5 lze dále pozorovat, že s rostoucím poměrem mezi křemíkem a hliníkem se vytvářejí delší řetězce ve strukturách, proto takové materiály budou mít menší hustotu budou elastičtější nebo tvárnější a budou mít lepší pevnost při ohybu. Zatím co materiály s poměrem blížícímu se 1:1 budou mít větší hustotu, budou křehčí a budou mít lepší pevnost při tlakovém zatížení. Struktury jsou vytvářeny i s poměrem větším jako 3:1. U těchto materiálů se dále uplatňuje výše zmíněná tendence, že s rostoucím poměrem dochází ke zmenšování hustoty, zvětšování elastičnosti a tvárnosti, zlepšování pevnosti v ohybu.[16]



Obr. 5: Struktury vytvářené při různých poměrech křemíku a hliníku[16]

Používáním odpadních materiálů jakožto základ pro alkalicky aktivované matrice znamená, že struktury, které vznikají, nejsou dokonalé jako na Obr. 5. Jelikož se nejedná o vyráběný materiál, ale o odpadní produkt, dochází k neúplnému zreagování všech oxidů. Dále pak popílky obsahují nečistoty (další oxidy – například oxid železitý a jiné ionty), ty se mohou zabudovávat do struktury a vytvářet tak deformace.[16]

2.5 Alkalický aktivátor

Jako zdroj alkalické aktivace se může používat prakticky jakákoliv látka, která bude mísitelná, bude obsahovat kation alkalického kovu, bude zvyšovat pH směsi a urychlovat rozpouštění pevných složek. Používají se například alkalické hydroxidy, křemičitany, uhličitany, sírany, hlinitany nebo oxidy.[2]

2.5.1 Alkalické hydroxidy

Nejčastěji používané hydroxidy jsou hydroxid sodný nebo draselný. Právě tyto hydroxidy jsou vybrány kvůli jejich relativně vysoké rozpustnosti ve vodě – v porovnání k hydroxidu lithném, který má rozpustnost přibližně 5,4 mol/kg, zatímco hydroxid sodný nebo draselný dosahují rozpustností přes 20 mol/kg, a také kvůli jejich cenové dostupnosti. Další výhodou je nízká viskozita, tudíž i snazší manipulace s koncentrovanými roztoky.[2]

2.5.2 Alkalické křemičitany

Další skupina alkalických aktivátorů jsou alkalické křemičitany. Tak jako u hydroxidů jsou nejpoužívanější křemičitany sodné a draselné (lithné nejsou dost rozpustné, rubidné a cesné jsou příliš drahé na výrobu).[2]

Vlastnosti alkalických křemičitanů závisí na poměru Me_2O a SiO_2, komerční alkalické křemičitany mívají tento poměr v rozmezí 1,60 – 3,85, roztoky s jiným poměrem Me_2O a SiO_2 nemusí být stabilní a tím nejsou vhodné pro používání. Velkou výhodou křemičitanů je, že obsažený křemík se zabudovává do vznikající polymerní struktury. Kvůli obsahu orthokřemičité kyseliny – $Si(OH)_4$, která se deprotonizuje v alkalickém prostředí, se roztoky alkalických křemičitanů stabilizují na pH 11 – 13,5. Vysoké pH je důležité pro polymerizaci, kde je zapotřebí k rozrušení původních vazeb a následné polykondenzaci za vzniku gelu a poté vytvoření pevné struktury. I přes vysokou viskozitu (obtížnější práce s nimi) jsou alkalické křemičitany nejrozšířenějšími aktivátory.[2]

2.6 Inhibice

V mnoha průmyslových odvětví se produkují odpady, které jsou kontaminovány toxickými látkami, a tím se stávají nebezpečnými pro lidské zdraví a ekosystém. Jedná se především o kontaminaci těžkými kovy. Aby se zabránilo kontaktu toxického odpadu s prostředím, využívají se po několik desetiletí cementové imobilizační technologie – jedná se o dva procesy, a to solidifikaci a stabilizaci. Tyto procesy nejsou zcela vysvětleny, ale dosavadní výzkumy ukazují, že jsou založeny na vytvoření nerozpustných solí. U většiny těžkých kovů se jedná o hydroxidy, které dosahují nejmenších rozpustností při vysokém pH. Tím jsou prvky vázané v cementu jak fyzikálně, tak chemicky. Díky této skutečnosti jsou dané materiály odolnější k výluhu fixovaných prvků. Nejrozšířenější pojivo pro využití při inhibici je portlandský cement. Je využíván kvůli cenové dostupnosti a vysokému pH, při kterém je mnoho toxických kovů účinně fixováno srážecími a sorpčními reakcemi. Efektivně takhle fixovány mohou být kationty některých kovů například kationty olovnaté, kademnaté nebo měďnaté.[18]

2.6.1 Inhibice chromu

Chrom je amfoterní, lesklý, světle stříbrný, velmi tvrdý a zároveň křehký kov. Chrom je přechodný kov, který je pro živočichy ve stopovém množství esenciální, avšak při vyšších dávkách se stává toxickým. Letální dávka pro člověka se pohybuje okolo 100 mg/kg tělesné váhy. Chrom se v přírodě nalézá hlavně ve dvou oxidačních číslech Cr^{3+} a Cr^{6+}. Chromové sloučeniny (Cr^{6+}), jakožto oxidovaná forma je velmi toxická pro organismy a je potvrzeným karcinogenem pro člověka. Zatímco chromité sloučeniny jsou relativně nereaktivní a méně toxické. Chrom se využívá nejvíce na slitiny, jako

ochrana proti korozi (pochromování) a pigmenty. Dále pak chromité soli při opracování kůže a chromové soli díky své toxicitě pro ochranu dřeva.[19]

Hlavním cílem inhibice jsou ionty Cr^{6+}. Díky redukujícím podmínkám v alkalicky aktivovaných cementech, zajištěnými pomocí obsahu S^{2-}, se Cr^{6+} částečně redukují na méně toxické Cr^{3+}. Následně se vytváří hydroxid chromitý ($Cr(OH)_3$), který je nerozpustný ve vodě a tím se obtížněji vyluhuje z matrice. Hydroxid chromitý je adsorbován do amorfní části. Také probíhá záměna Cr^{3+} za Na^+ ve struktuře geopolymerů a tím vznikají další propojení mezi řetězci $Si(OH)_4$ a $Al(OH)_5^-$, což má za důsledek pevnější vazby. Dále také je možná záměna Cr^{3+} za Al^{3+} v těchto strukturách. [19][20][21]

2.6.2 Inhibice barya

Baryum je měkký tmavě stříbrný kov alkalických zemin, je velmi reaktivní a v přírodě ho nelze najít v elementární formě pouze ve sloučeninách. Díky své velké reaktivitě se baryum využívá k odstraňování nechtěných plynů pro vakuum, zde se využívá slitiny s hliníkem. Používá se jako legovací prvek do dalších slitin například do oceli, kvůli zmenšování uhlíkových zrn a tím zvýšení pevnosti. Kvůli zelenému zbarvení plamene se baryum využívá pro barvení ohňostrojů a další zábavné pyrotechniky. Síran barnatý ($BaSO_4$) se používá jako kontrastní látka při rentgenu zažívacího traktu, protože tato sůl má relativně vysokou hustotu a díky nerozpustnosti není toxická. Barnaté ionty (Ba^{2+}) jsou pro živé organizmy toxické, to znamená veškeré rozpustné soli barya jsou zdraví škodlivé. [22]

Baryum při inhibici kvůli rozpustnosti nevytváří hydroxid jakožto většina jiných těžkých kovů, ale vytváří síran, který je možný díky dostatečnému obsahu síry v používaných popílcích. Baryum je fixováno jako nerozpustná sůl, která se shlukuje a je uzavřena alkalicky aktivovanou matricí do kapslí. Tudíž koncentrace barya není stejná v celém obejmu. [23]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

- Fluidní ložový popílek z elektrárny Tisová (ETI lože)
- Fluidní úletový popílek z elektrárny Tisová (ETI úlet)
- Vysokoteplotní popílek z elektrárny Tušimice (Tušimice)
- Vysokoteplotní popílek z elektrárny Počerady (EPC)
- Vodní sklo
- Demineralizovaná voda
- Cement Horné Srnie CEM I 42,5 R
- Dusičnan barnatý ($Ba(NO_3)_2$) o čistotě p.a. a molární hmotnosti 261,38 g/mol
- Nonahydrát dusičnanu chromitého ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) o čistotě p.a. a molární hmotnosti 400,18 g/mol

3.1.1 Popílky

Jakožto pevné prekurzory jsem používal čtyři různé popílky. Podle rentgenové krystalografie bylo zjištěno složení, které lze vidět v Tab. 3. ETI popílky jsou z fluidního spalování zatím co Tušimice a EPC jsou vysokoteplotní. U vysokoteplotních popílků díky vyšší teplotě spalování vzniká i mulit, popřípadě cristobalit. U fluidních popílků pak vznikají další krystalické sloučeniny díky přídavku vápence při spalování.

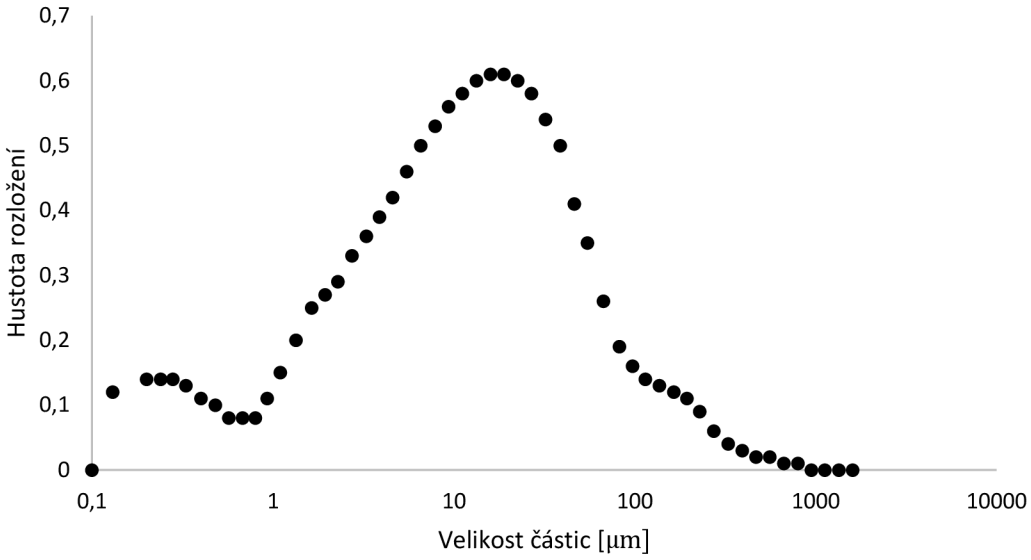
Tab. 3 Krystalografické složení popílků

Tušimice	ETI lože	ETI úlet	EPC
Křemen (SiO_2)	Křemen (SiO_2)	Křemen (SiO_2)	Křemen (SiO_2)
Cristobalit (SiO_2)			
Magnetit (Fe_3O_4)	Magnetit (Fe_3O_4)	Magnetit (Fe_3O_4)	Magnetit (Fe_3O_4)
Hematit (Fe_2O_3)	Hematit (Fe_2O_3)	Hematit (Fe_2O_3)	Hematit (Fe_2O_3)
Anatas(TiO_2)	Anatas(TiO_2)	Anatas(TiO_2)	
Mulit			Mulit
($Al_{2,5}Si_{1,5}O_{9,75}$)			($Al_{2,8}Si_{1,2}$ $O_{9,6}$)
	Vápenec (CaO)	Vápenec (CaO)	
	Kalcit ($CaCO_3$)	Kalcit ($CaCO_3$)	
	Anhydrit ($CaSO_4$)	Anhydrit ($CaSO_4$)	
	Portlandit ($Ca(OH)_2$)	Portlandit ($Ca(OH)_2$)	
	Muskovit	Muskovit	
	($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$)	($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$)	
	Albit ($NaAlSi_3O_8$)	Albit ($NaAlSi_3O_8$)	
	Ortoklas ($KAlSi_3O_8$)	Ortoklas ($KAlSi_3O_8$)	

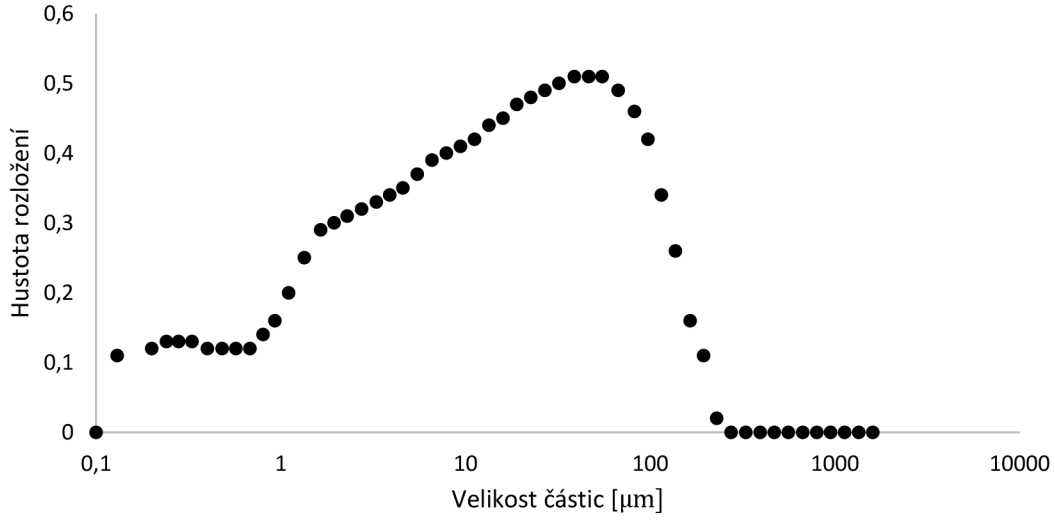
U popílků byl dále změřen měrný povrch pomocí vysokorychlostního analyzátoru sorpce plynu NOVA 2200e od firmy Quantachrome instruments a také byla změřena velikost částic na přístroji HELOS (H2568) od firmy Sympatec GmbH. Výsledky těchto dvou analýz viz Tab. 4.

Tab. 4 Měrný povrch a velikost částic popílků

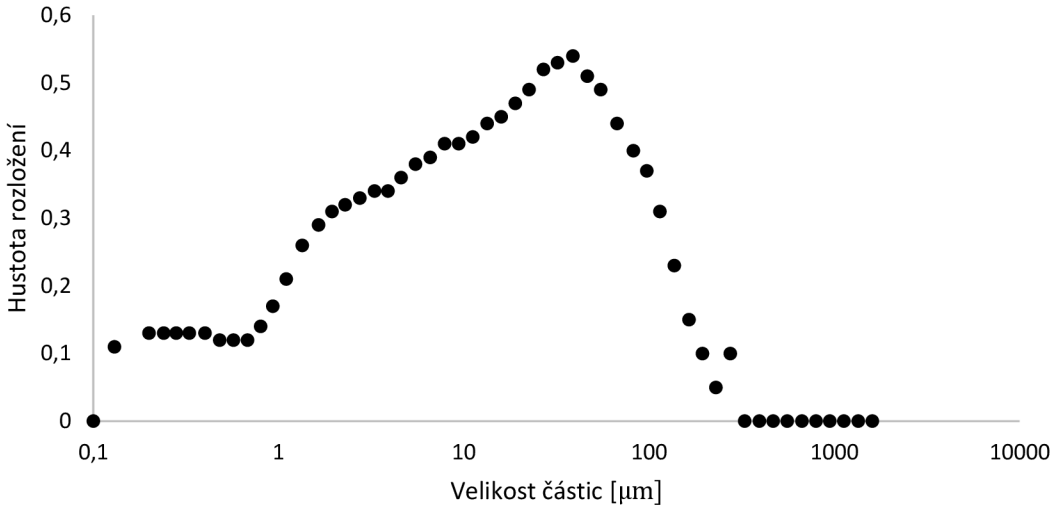
	Měrný povrch	Velikost částic [µm]		
	[m^2/g]	x_{10}	x_{50}	x_{90}
Tušimice	3,936	0,75	11,29	65,95
ETI lože	16,486	0,70	13,39	89,93
ETI úlet	17,194	0,66	12,63	85,35
EPC	7,377	2,40	27,40	145,65



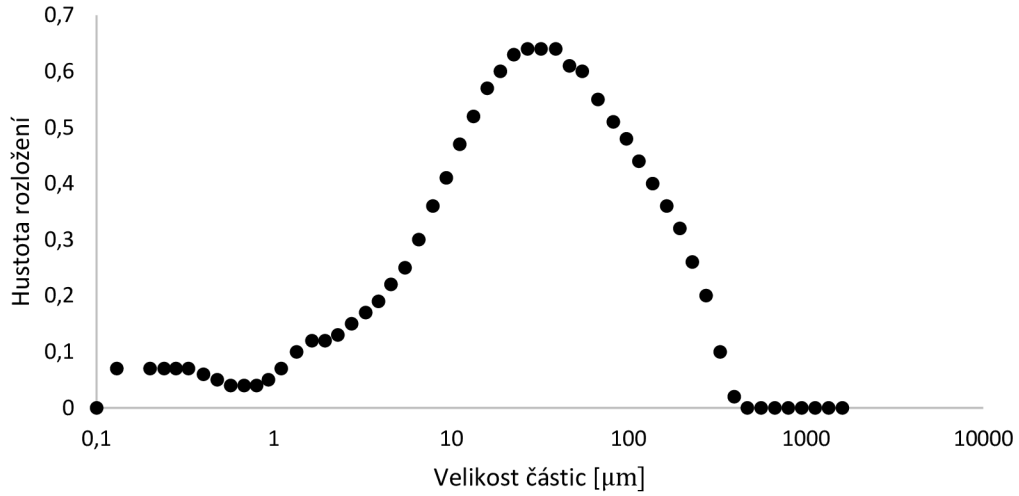
Graf 1 Granulometrické složení Tušimice



Graf 2 Granulometrické složení ETI lože



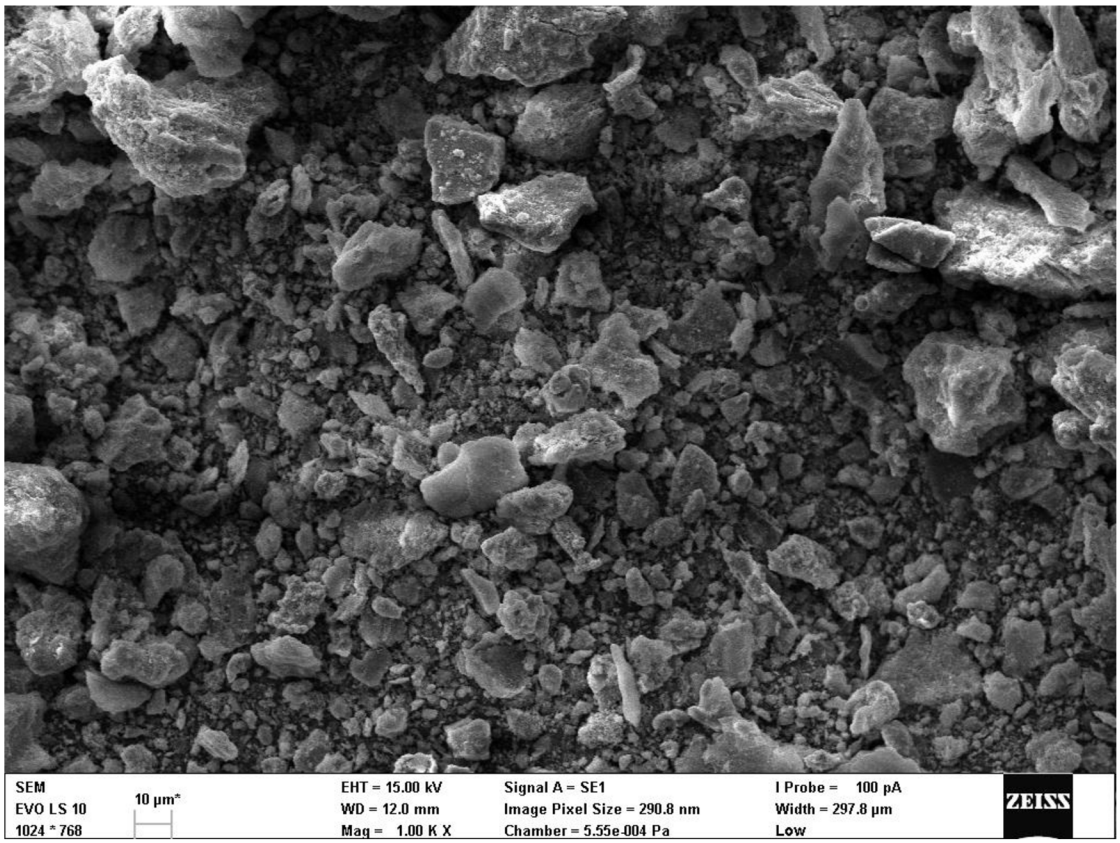
Graf 3 Granulometrické složení ETI úlet



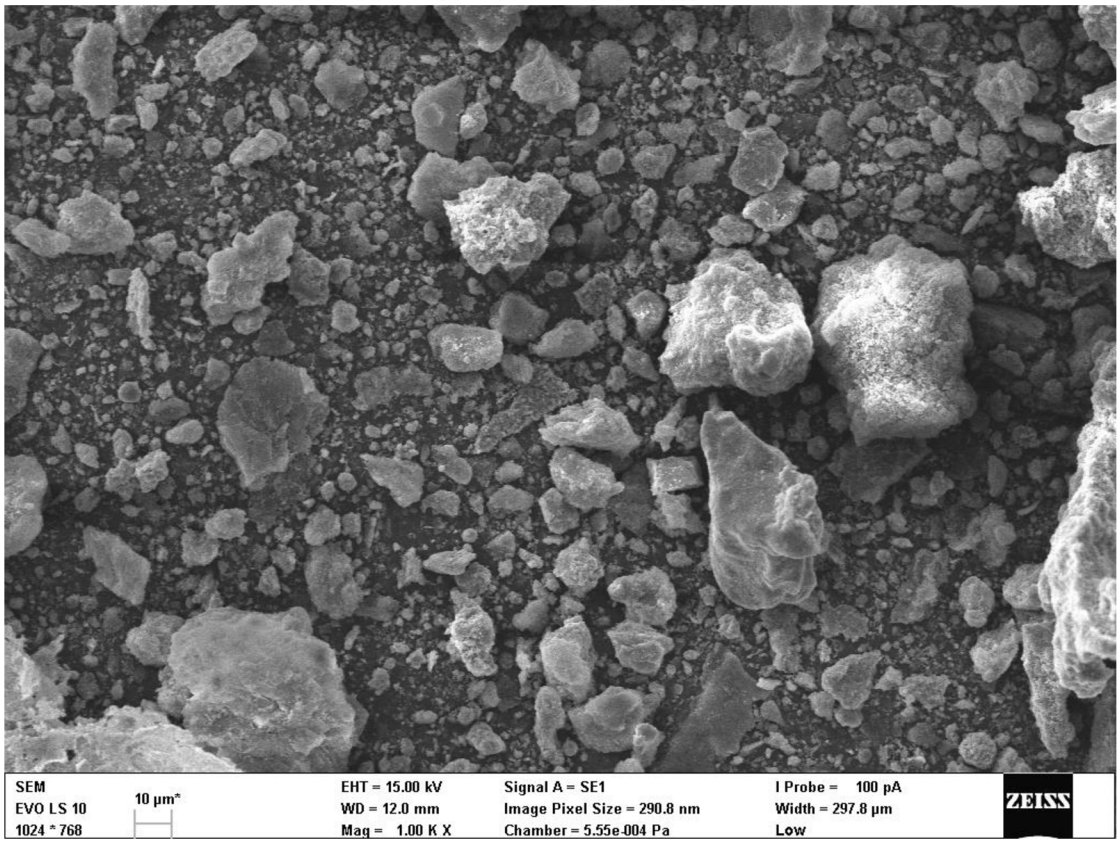
Graf 4 Granulometrické složení EPC

Fluidní popílky ETI mají menší částice, proto by měly mít i větší měrný povrch, což se potvrdilo při měření měrného povrchu.

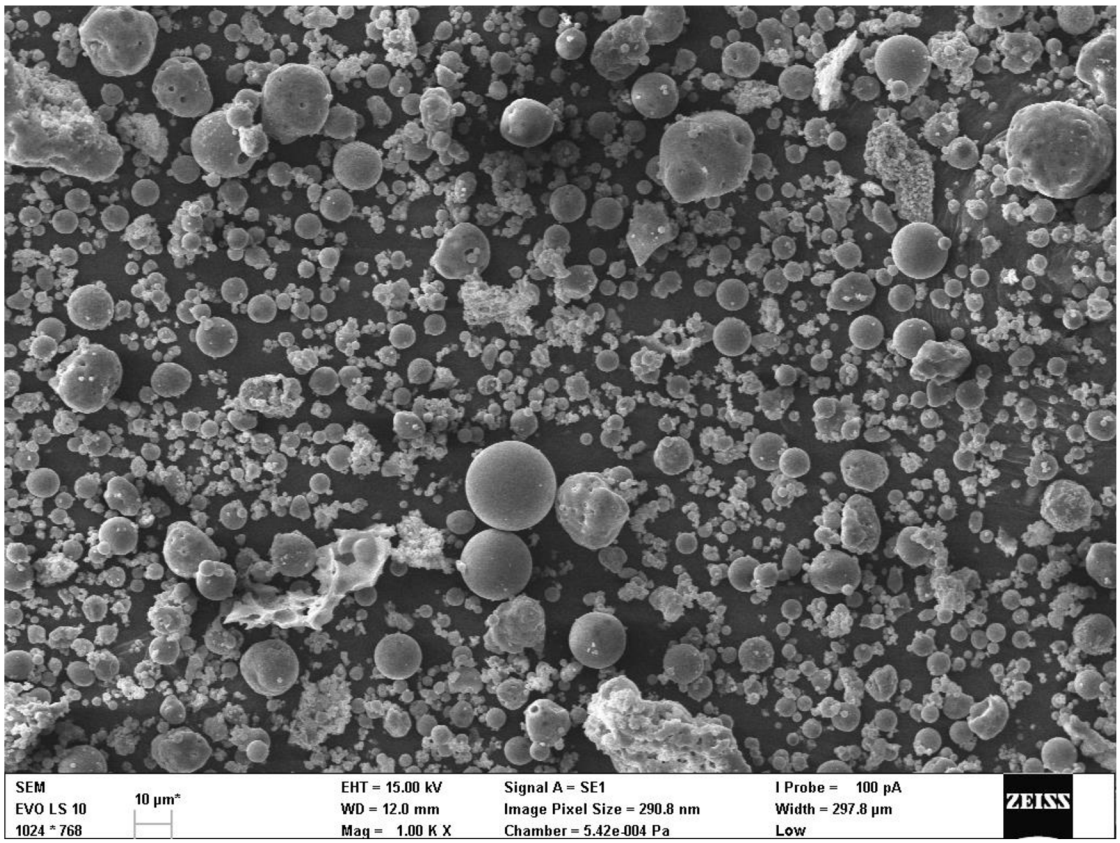
Ze snímků sekundárními elektrony ze SEM lze pozorovat rozdíly ve struktuře jednotlivých popílků. Na Obr. 6 a Obr. 7 lze vidět typickou strukturu pro fluidní popílky, nepravidelné, hranaté částice. Popílky ETI lože a ETI úlet se nijak výrazně neliší strukturou. Vysokoteplotní popílky na Obr. 8 a Obr. 9 se na první pohled liší tvarem částic. Tyto popílky mají hladký sférický tvar spíše menších velikostí. Lze vidět, že EPC je tvořeno většími částicemi, čímž se potvrdily výsledky z granulometrické analýzy.



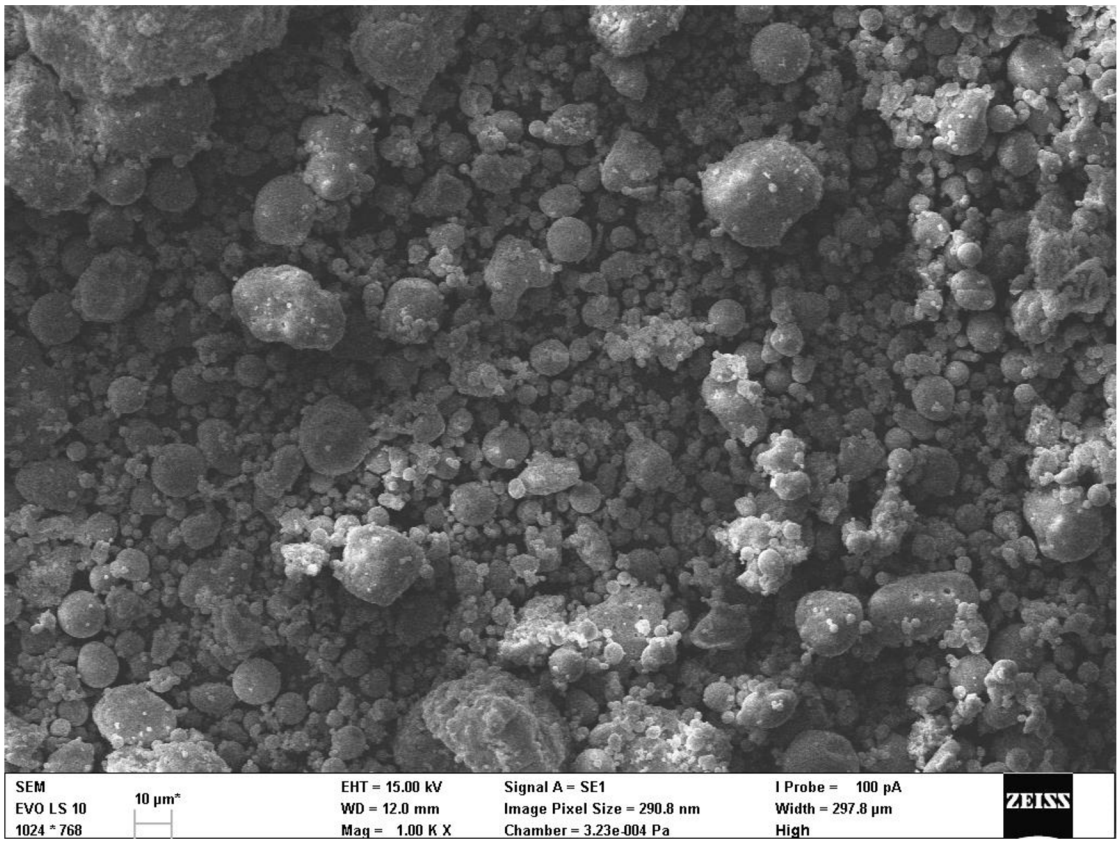
Obr. 6 SEM Snímek ETI lože zvětšení 1000x



Obr. 7 SEM Snímek ETI úlet zvětšení 1000x



Obr. 8 SEM Snímek Tušimice zvětšení 1000x



Obr. 9 SEM Snímek EPC zvětšení 1000x

3.1.2 Vodní sklo

Jako alkalický aktivátor bylo použito vodní sklo, o složení podle Tab. 5 a s křemičitým modulem 2,24. Křemičitý modul je molární poměr SiO_2/Na_2O.

Tab. 5 Složení použitého vodního skla

Látka	Množství [%]
Na_2O	15,52
SiO_2	33,72
H_2O	50,76

3.1.3 Cement

Pro srovnávací záměsi s cementem byl použit cement Horné Srnie CEM I 42,5 R s vodním součinitelem 0,3. Množství přidaných solí bylo takové, aby čistý kov odpovídal 1 % hmotnosti pojiva.

3.2 Příprava vzorků

Receptura pro jednotlivé popílky byla prvně testována pro optimální vlastnosti k vytvoření testovacích těles o rozměrech 20x20x100 mm. Důležité vlastnosti jsou ne příliš vysoká viskozita pro snadné převedení do forem a jejich vyplnění a dostatečně rychlé tvrdnutí, aby mohla být testovací tělesa vyjmuta z forem po 24 hodinách. Pro získání optimální viskozity a rychlosti tvrdnutí bylo upravováno množství vody přidáváné do směsi, popřípadě prvních 24 hodin tvrdnutí probíhalo za zvýšené teploty v sušárně ve vlhkém prostředí. Prvotní testovací receptura byla 270 g popílku, 139 g vodního skla a 32 g vody. Množství vodního skla bylo vypočítané tak aby množství Na_2O odpovídalo 8 % množství popílku. Pro Tušimice bylo přidáváno postupně méně vody až na 10 g, zatím co u ETI úlet bylo množství vody zvyšováno kvůli příliš rychlému tuhnutí (pravděpodobně způsobené vyšším obsahem vápníku) až na 250 g vody. Využití sušárny na prvních 24 hodin nastavené na 50 °C bylo potřeba u Tušimice, ETI úlet a EPC.

Z takto otestovaných poměrů hmotností jednotlivých složek pak byly vypočítány trojnásobné navážky a podle množství popílku dopočítané množství jednotlivých solí, to odpovídá 1 % množství popílků. Z každého popílku byly připraveny tři záměsi (blank, s přídavkem chromu a s přídavkem barya) a z každé záměsi byly připraveny tři formy – devět kvádrů. Použité receptury lze vidět v Tab. 6. Míchání probíhalo na normované míchačce BS MI-CM5AX od společnosti Beton System.

Po namíchání a převedení směsi do forem byla směs nechána 24 hodin tvrdnout ve vlhkém prostředí při laboratorní teplotě nebo při 50 °C. Po 24 hodinách byly formy

odstraněny a testovací tělesa byla dána do zrací vany při laboratorní teplotě. Po 28 dnech byly provedeny pevnostní zkoušky v tlaku, výluh, rentgenová krystalografie, snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu a zkouška porozity. Výluh probíhal na základě normy ČSN EN – 12457-4, na třepačce po dobu 24 hodin, po kterých bylo změřeno pH a filtrát byl podroben analýze na atomovém emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem.

Tab. 6 Použité receptury popílků

	Tušimice II	ETI lože	ETI úlet	EPC
		m [g]		
Popílek	810	810	810	810
Vodní sklo	417	417	417	417
Voda	30	96	750	96
Nonahydrát dusičnanu chromitého	62,3	62,3	62,3	62,3
Dusičnan barnatý	15,4	15,4	15,4	15,4

3.3 Použité analytické metody

3.3.1 Pevnostní zkoušky

Byly provedeny pevnostní zkoušky po 28 dnech v tlaku na hydraulickém lisu DESTTEST 3310 od společnosti Beton Systém.

3.3.1.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Přístroj DESTTEST 3310 má pro betonové směsi lis BS-3000 a lamačku BS-100, pro cementové směsi lis BS-300 a lamačku BS-10.

Pevnost v ohybu je měřena tak, že se daný materiál položí na stojan, který podporuje materiál pouze na krajních bodech a měrná hlavice pak působí na střed materiálu, dokud se nezlomí. Síla, při které byl materiál zlomený, je zaznamenávána. Při měření pevnosti v tlaku se materiál položí na stojan, který vytváří podporu materiálu v celé ploše podstavy a z vrchu působí silou měřící hlava opět na celou plochu materiálu. Síla, při které materiál praskne, je zaznamenávána.

3.3.1.2 Měření

Z každé záměsi byla použita tři testovací tělesa, která byla prvně nalámána na poloviny pomocí lamačky BS-10 a následně na jednotlivých polovinách byla změřena pevnost v tlaku pomocí lisu BS-300 (šest měření na záměs). Měření probíhalo pří nárůstu síly 2,4 kN/s a hydraulickém offsetu 24 %.

3.3.2 Rentgenová krystalografie

Pomocí rentgenové krystalografie (XRD) byla určená krystalografická struktura. Měření probíhalo na fakultním přístroji Empyrean od firmy PANalytical.

3.3.2.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Princip měření práškové analýzy je založený na měření závislosti intenzity difrakčních paprsků na úhlu mezi primárním paprskem a difrakčním paprskem. Rentgenové záření podléhá při průchodu látkou difrakci (pružnému ohybu). Intenzita difraktovaného záření závisí na struktuře analyzované látky. Amorfní látky jsou pouze pozadí výsledného grafu, protože nevytvářejí pravidelnou strukturu tudíž intenzita difrakčních paprsků se vyrušuje a je nevýrazná. Zatímco u látek s pravidelnou strukturou dochází ke skládání intenzit z jednotlivých hladin. Tímto způsobem se hledají rovnoběžné roviny, které splňují Braggovu podmínku (1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \qquad (1)$$

Každá krystalická látka vytváří jiné spektrum, které je dohledatelné v knihovně, a tím se určí, jaké látky jsou obsaženy ve vzorku. Jelikož tato metoda nezaznamenává amorfní látky, dokáže určit pouze krystalické látky ve vzorku. Procentuální složení vzorku včetně amorfní části (pouze procentuální množství celkově všech amorfních částic dohromady) lze vyhodnotit pomocí metody vnitřního standardu. K tomu se používá nejčastěji fluorid vápenatý, který se přidá ke vzorku v definovaném množství. Z procentuálního množství vnitřního standardu, z jeho hmotnosti a z hmotnosti vzorku se určí celkové zastoupení jednotlivých krystalických látek ve vzorku.

3.3.2.2 Příprava vzorku a měření

Z každé záměsi bylo pomleto jedno testovací těleso na vibračním mlýně. Vzorky byly naneseny na měřicí celu tak, aby měřicí plocha byla zarovnána. Vzorek byl vložen do přístroje, který pak změřil spektrum pro θ od 5° do 90°.

Měření probíhalo za podmínek viz Tab. 7.

Tab. 7 Podmínky měření XRD

Podmínky	Hodnoty
Anodový materiál	Měď
K-α vlnová délka [Å]	1,5405980
Monochromátor	Nebyl použitý
Napětí [kV]	40
Proud [mA]	30
Skenovací osy	Gonio
Skenovací rozsah [2°θ]	5-90
Skenovací krok [2°θ]	0,0131303
Čas kroku [s]	95,880

3.3.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Byly pořízeny snímky a prvková spektra jednotlivých vzorků pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) s detekcí charakteristického rentgenového záření, EVO LS 10 od firmy Zeiss.

3.3.3.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Princip je založený na zaměření každého místa proudem elektronů, které při dopadu interagují se vzorkem pružnou nebo nepružnou srážkou. Při pružné srážce se nepředává žádná energie a elektrony se zpětně odrážejí. Vzniká obraz, na kterém prvky s vyšším protonovým číslem jsou světlejší než s nižším protonovým číslem. Při nepružné srážce jsou vyráženy z nižších vrstev atomu sekundární elektrony a vzniká rentgenové záření.

Primární elektrony vznikají na katodě (wolframové vlákno), anoda je tvořena měděným prstencem umístěným okolo katody. Proud elektronů je zaměřován a urychlován cívkami. Z vyzařovaného rentgenového záření se zjišťuje prvkové složení.

3.3.3.2 Příprava vzorku a měření

Vzorky byly nalámány na malé kousky přibližně na kvádry o hraně 1,5 cm, nejvhodnější kousek byl potažen zlatem kvůli vodivosti.

Podmínky při měření lze vidět na pořízených fotografiích, všechny byly pořízeny při vystřelovacím napětí 10 kV. Proud použitý při snímaní pomocí sekundárních elektronů byl 100 pA.

3.3.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) byly zanalyzovány filtráty po třepaní pro zjištění koncentrace barya a chromu. ICP-OES bylo provedeno na přístroji Horiba Jobin Yvone, typ Ultima 2.

3.3.4.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Pro použití této metody je důležité, aby vzorek byl v kapalné formě. Roztok je následně zmlžen a pomocí proudu argonu je veden do hořáku, ve kterém je udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K. Plazma je udržováno střídavým vysokofrekvenčním magnetickým polem.

V hořáku dochází k odpaření rozpouštědla a k atomizaci sloučenin. Energie v hořáku je dostatečná k excitaci elektronů, které při deexcitaci vyzařují záření charakteristické pro daný atom. Vyzařované záření je vedeno na monochromátor, kde dochází k výběru vlnové délky, světlo pak pokračuje na detektor, který převede intenzitu dopadajícího světla na elektrický signál. Intenzita signálu pak je úměrná množství stanovovaného prvku.

3.3.4.2 Příprava vzorku a měření

Vzorek byl připraven výluhem v demineralizované vodě, množství vody dopovídalo desetinásobku hmotnosti testovacího tělesa. Výluh trval 24 hodin na třepačce s otáčkami nastavenými na 10 otáček/minutu. Výluh byl následně přefiltrován, ETI (lože i úlet) vzorky byly filtrovány na membránových filtrech s velikostí pórů 0,40 μm. Tušimice II a EPC vzorky nebylo možné přefiltrovat na membránovém filtru s velikostí pórů 0,40 μm jelikož se tyto filtry ucpávaly. Proto byly tyto vzorky prvně odstředěny a následně filtrovány na filtračním papíře Munktell 391 modrý.

Přístroj pracoval při podmínkách viz Tab. 8.

Tab. 8 Podmínky měření ICP-OES

Podmínky	Hodnoty
Výkon [W]	1400
Otáčky pumpy [ot/min]	18
Plazmový plyn [l/min]	12,5
stínící plyn [l/min]	0,2
Tlak na zmlžovači [bar]	3
Napětí fotonásobiče [V]	750
Vlnová délka pro měření Ba [nm]	230
Vlnová délka pro měření Cr [nm]	206
Vstupní štěrbina [μm]	20
Výstupní štěrbina [μm]	15

3.3.5 Porozimetrie

Porozita byla měřena na přístroji PoreMaster 33 od firmy Quantachrome instruments a výsledky byly vyhodnoceny pomocí softwaru Poremaster.

3.3.5.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Metoda je založená na vlastnostech rtuti, která se využívá při měření. Díky nesmáčivosti rtuti a kontaktnímu úhlu 140° se dostává do pórů pouze vnějším tlakem. Velikost použitého tlaku je nepřímo úměrná velikostí pórů, je potřebný menší tlak pro větší póry.

3.3.5.2 Příprava vzorků a měření

Bylo použito jedno testovací těleso, které bylo zbroušeno na rozměry 6,5x6,5x20 mm. Vzorky byly zváženy na analytických vahách a byly změřeny přesné rozměry jednotlivých vzorků.

Specifikace důležité pro nízkotlaké měření (NM) a vysokotlaké měření (VM) lze vidět v Tab. 9.

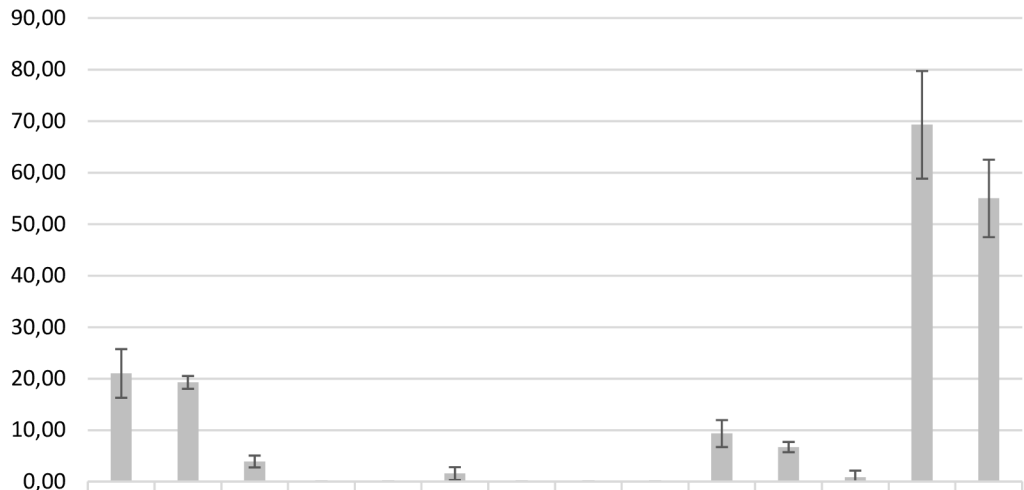
Tab. 9 Specifikace měření porozimetrie

Specifikace	Hodnota
Povrchové napětí rtuti [J/cm^2]	$4{,}8 \cdot 10^5$
Kontaktní úhel rtuti	140°
Rozsah tlaku (NM) [Pa]	1 378 – 344 737
Rychlost evakuace (NM)	7
Jemná evakuace (NM) do: [μm Hg ∧ 10 min]	500
Hrubá evakuace (NM) do: [μm Hg ∧ 10 min]	80
Pokyn (NM)	intruze a extruze
Rozsah tlaku (VM) [Pa]	137 895 – 227 526 990

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Pevnostní zkoušky

Z naměřených pevností byly vytvořeny pomocí programu MS Excel sloupcové diagramy s chybovými úsečkami určenými ze směrodatných odchylek vypočítaných v programu MS Excel.



	Tušimice II Blank	Tušimice II Ba	Tušimice II Cr	ETI lože Blank	ETI lože Ba	ETI lože Cr	ETI úlet Blank	ETI úlet Ba	ETI úlet Cr	EPC Blank	EPC Ba	EPC Cr	CEM I Ba	CEM I Cr
pevnost v tlaku	21,00	19,26	3,91	0,00	0,00	1,56	0,00	0,00	0,00	9,32	6,70	0,84	69,27	54,98

Graf 5 Pevnosti v tlaku [N/mm2]

V Graf 5 lze vidět, že popílky nevykazují dobré pevnosti v porovnání s klasickým cementem. Fluidní popílky (ETI) měly většinou pevnosti pod hranicí detekce přístroje, zatímco vysokoteplotní (Tušimice II a EPC) vykazovaly relativně nízké pevnosti. Přídavek solí měl většinou negativní vliv na pevnost.

4.2 Porozimetrie

Tato analýza proběhla pouze u testovacích těles vysokoteplotních popílků (Tušimice a EPC). Vzorky ETI nebylo možné zbrousit, jelikož se začaly rozpadat, kvůli nízkým pevnostem.

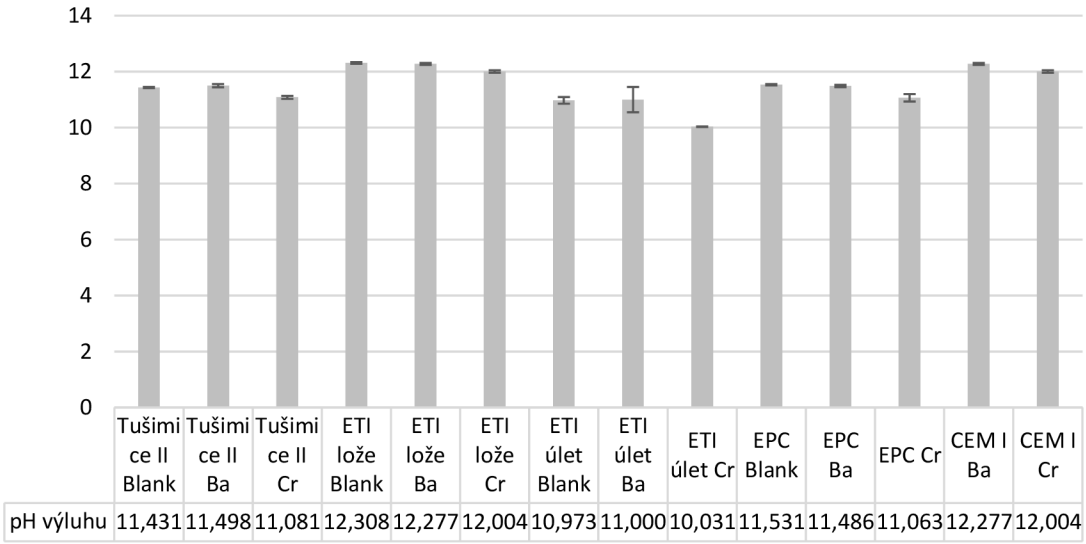
V Tab. 10 jsou sepsány výsledky testu porozity. Přídavek chromu v obou případech vedl ke zvýšení porozity. Zvýšená porozita se odrazila i na pevnostech (Graf 5), kde přídavek chromu vedl ke snížení pevnosti. Přídavek barya nemá výraznější vliv na porozitu, stejně tak neměl výrazný vliv ani na pevnost (Graf 5), kde docházelo pouze k mírnému poklesu pevnosti.

Tab. 10 Porozita testovacích těles Tušimice a EPC

	Tušimice	EPC
	Porozita [%]	
Blank	17,3638	12,1602
Ba	16,5294	12,1540
Cr	24,2641	22,2945

4.3 pH výluhů

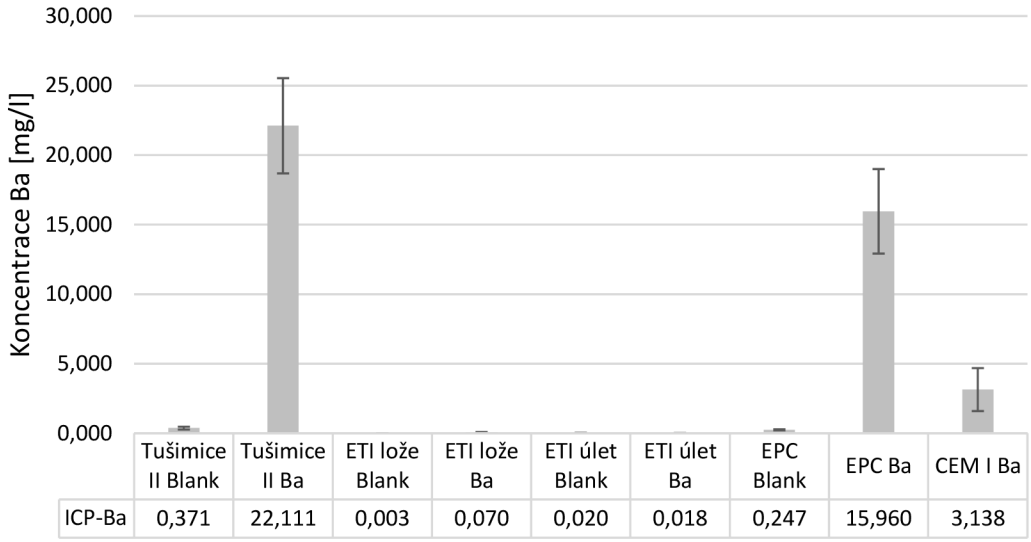
Přídavek solí do záměsi mělo vždy za následek snížení pH, výrazněji u přídavku chromu. V Graf 6 lze vidět porovnání pH a jeho změnu při přidání solí.



Graf 6 pH výluhů

4.4 ICP-OES

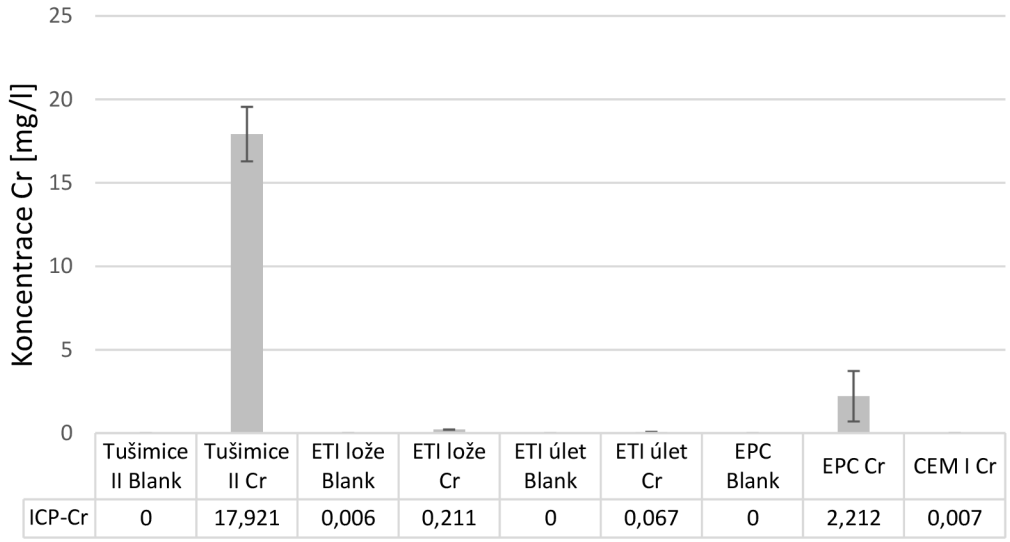
Z Graf 7 je patrné, že vysokoteplotní popílky nejsou vhodné pro solidifikaci Ba, jelikož v měření pomocí ICP-OES lze pozorovat vyšší koncentraci Ba ve výluhu. Naopak u fluidních popílků ETI byly koncentrace Ba téměř nulové. Pro porovnání cementová záměs dosáhla lepších výsledků než vysokoteplotní popílky, avšak stále částečně Ba unikalo do výluhu na rozdíl od fluidních popílků.



	Tušimice II Blank	Tušimice II Ba	ETI lože Blank	ETI lože Ba	ETI úlet Blank	ETI úlet Ba	EPC Blank	EPC Ba	CEM I Ba
ICP-Ba	0,371	22,111	0,003	0,070	0,020	0,018	0,247	15,960	3,138

Graf 7 Koncentrace Ba změřena pomocí ICP-OES

Z Graf 8 je patrné, že vysokoteplotní popílky nejsou vhodné pro solidifikaci Cr, jelikož z měření pomocí ICP-OES lze vidět vyšší koncentraci Cr ve výluhu. Naopak u fluidních popílků ETI byly koncentrace Cr téměř nulové. U cementové záměsi koncentrace byly téměř nulové.



	Tušimice II Blank	Tušimice II Cr	ETI lože Blank	ETI lože Cr	ETI úlet Blank	ETI úlet Cr	EPC Blank	EPC Cr	CEM I Cr
ICP-Cr	0	17,921	0,006	0,211	0	0,067	0	2,212	0,007

Graf 8 Koncentrace Cr změřena pomocí ICP-OES

Buňky v tabulce u Graf 8 obsahující 0 znamenají, že hodnoty byly pod mezí detekce přístroje.

4.5 XRD

V Tab. 11, Tab. 12, Tab. 13, Tab. 14 lze vidět, že všechna testovací tělesa s přidaným baryem obsahují minerál baryt ($BaSO_4$ – síran barnatý). Tím se potvrdilo, že baryum vytváří nejméně rozpustnou sůl, která je pro něj možná. Naopak u testovacích těles s přídavkem chromu nebyla ani v jednom případě určena žádná krystalická sloučenina obsahující chrom. To může znamenat, že chrom je vázaný v amorfní sloučenině nebo přístroj nebyl schopný zaznamenat danou krystalickou sloučeninu. Ovšem testovací tělesa vysokoteplotních popílků s přídavkem chromu obsahují některé krystalické sloučeniny, které nejsou v testovacích tělesech s přídavkem barya, jedná se o chilský ledek ($NaNO_3$) a Darapskit ($Na_3SO_4NO_3 \cdot H_2O$). To je pravděpodobně způsobeno větším poměrem mezi skupinou NO_3^- a chromem (3:1) na rozdíl od barya (2:1).

Tab. 11 Krystalografické složení testovacích těles ETI lože s přídavkem kovů

ETI lože – Ba	ETI lože – Cr
Křemen (SiO_2)	Křemen (SiO_2)
Hematit (Fe_2O_3)	Hematit (Fe_2O_3)
Portlandit ($Ca(OH)_2$)	Portlandit ($Ca(OH)_2$)
Muskovit ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$)	Muskovit ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$)
Albit ($NaAlSi_3O_8$)	Albit ($NaAlSi_3O_8$)
Ortoklas ($KAlSi_3O_8$)	Ortoklas ($KAlSi_3O_8$)
Anatas(TiO_2)	Anatas(TiO_2)
Kalcit ($CaCO_3$)	Kalcit ($CaCO_3$)
Anhydrit ($CaSO_4$)	Anhydrit ($CaSO_4$)
Baryt ($BaSO_4$)	
	Sádrovec ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

Tab. 12 Krystalografické složení testovacích těles ETI úlet s přídavkem kovů

ETI úlet – Ba	ETI úlet – Cr
Křemen (SiO_2)	Křemen (SiO_2)
Hematit (Fe_2O_3)	Hematit (Fe_2O_3)
Magnetit (Fe_3O_4)	Magnetit (Fe_3O_4)
Rutil (TiO_2)	Rutil (TiO_2)
Thenardit (Na_2SO_4)	Thenardit (Na_2SO_4)
Anatas(TiO_2)	Anatas(TiO_2)
Kalcit ($CaCO_3$)	Kalcit ($CaCO_3$)
Anhydrit ($CaSO_4$)	Anhydrit ($CaSO_4$)
Baryt ($BaSO_4$)	
	Albit ($NaAlSi_3O_8$)

Tab. 13 Krystalografické složení testovacích těles Tušimice s přídavkem kovů

Tušimice – Ba	Tušimice – Cr
Křemen (SiO_2)	Křemen (SiO_2)
Hematit (Fe_2O_3)	Hematit (Fe_2O_3)
Magnetit (Fe_3O_4)	Magnetit (Fe_3O_4)
Mulit ($Al_{2,5}Si_{1,5}O_{9,75}$)	Mulit ($Al_{2,5}Si_{1,5}O_{9,75}$)
	Chilský ledek ($NaNO_3$)
Baryt ($BaSO_4$)	
	Darapskit ($Na_3SO_4NO_3 \cdot H_2O$)

Tab. 14 Krystalografické složení testovacích těles EPC s přídavkem kovů

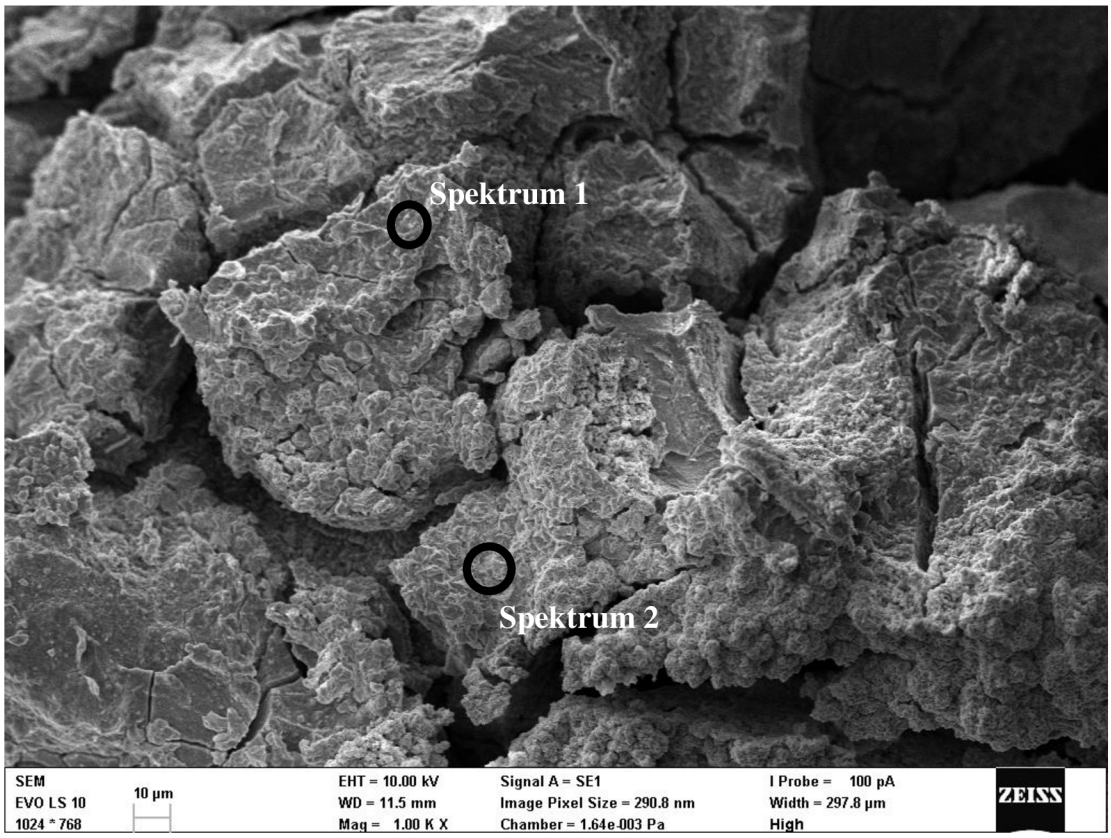
EPC – Ba	EPC – Cr
Křemen (SiO_2)	Křemen (SiO_2)
Hematit (Fe_2O_3)	Hematit (Fe_2O_3)
Magnetit (Fe_3O_4)	Magnetit (Fe_3O_4)
Mulit ($Al_{2,5}Si_{1,5}O_{9,75}$)	Mulit ($Al_{2,5}Si_{1,5}O_{9,75}$)
	Chilský ledek ($NaNO_3$)
Baryt ($BaSO_4$)	

4.6 SEM

Na snímcích ze SEM lze porovnat vliv přidaných prvků na strukturu. Na snímcích jsou zobrazena místa, kde byla změřena atomová spektra. Místa byla vybírána tak, aby bylo možno rozeznat a porovnat atomová spektra struktury s kumulovaným kovem a samotnou matricí. Pokud se nepodařilo najít místo s kumulovaným zkoumaným kovem, tak bylo náhodně zvoleno místo, jelikož kov byl rozprostřen v celém povrchu vzorku.

Nepodařilo se připravit vzorek ETI úlet pro tuto analýzu, proto chybí snímky testovacích těles s přídavkem solí a jejich prvková analýza tohoto popílku.

Na Obr. 10 vypadá, že baryum vytváří porézní povlak na základní struktuře složené z částic popílku, které mají charakteristický tvar pro fluidní popílky, nepravidelné hranaté částice. Z Tab. 16 lze odhadnout na základě podobného procentuálního zastoupení barya a síry, že baryum vytváří síran barnatý (baryt), což bylo možné pozorovat i u XRD analýzy (Tab. 11). Tímto se potvrdily výsledky dosažené také ve článku: The Characterization of Fixation of Ba, Pb, and Cu in Alkali-Activated Fly Ash/Blast Furnace Slag Matrix [23].



Obr. 10 SEM Snímek ETI lože - Ba zvětšení 1000x

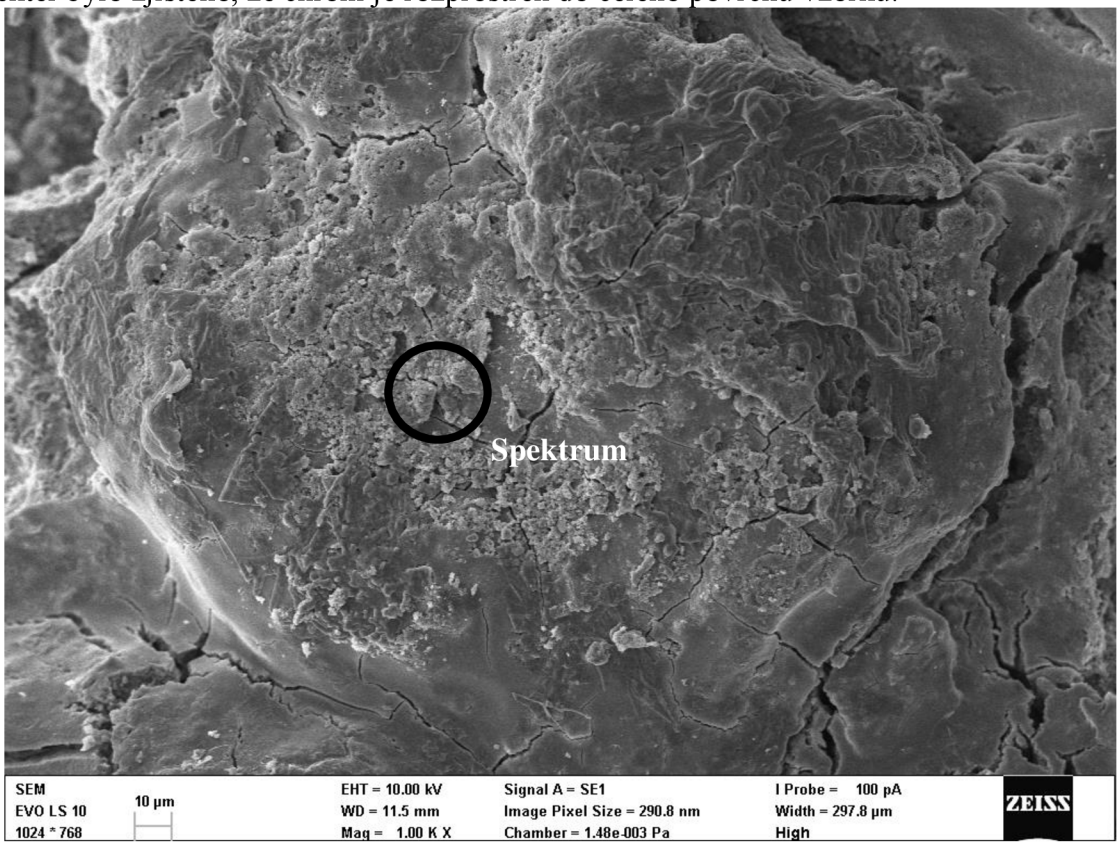
Tab. 15 Atomové spektrum 1 - ETI lože Ba

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	24,37
O	55,36
Na	4,60
Al	0,62
Si	8,04
S	0,43
Ca	6,33
Ba	0,26

Tab. 16 Atomové spektrum 2 - ETI lože Ba

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
O	67,18
Si	1,51
S	14,45
Ca	0,56
Ba	16,30

Na Obr. 11 lze vidět celistvou strukturu, na které není možné na rozdíl od Obr. 10 pozorovat kumulaci zkoumaného kovu ani zřetelné částice popílku. Dle atomových spekter bylo zjištěno, že chrom je rozprostřen do celého povrchu vzorku.

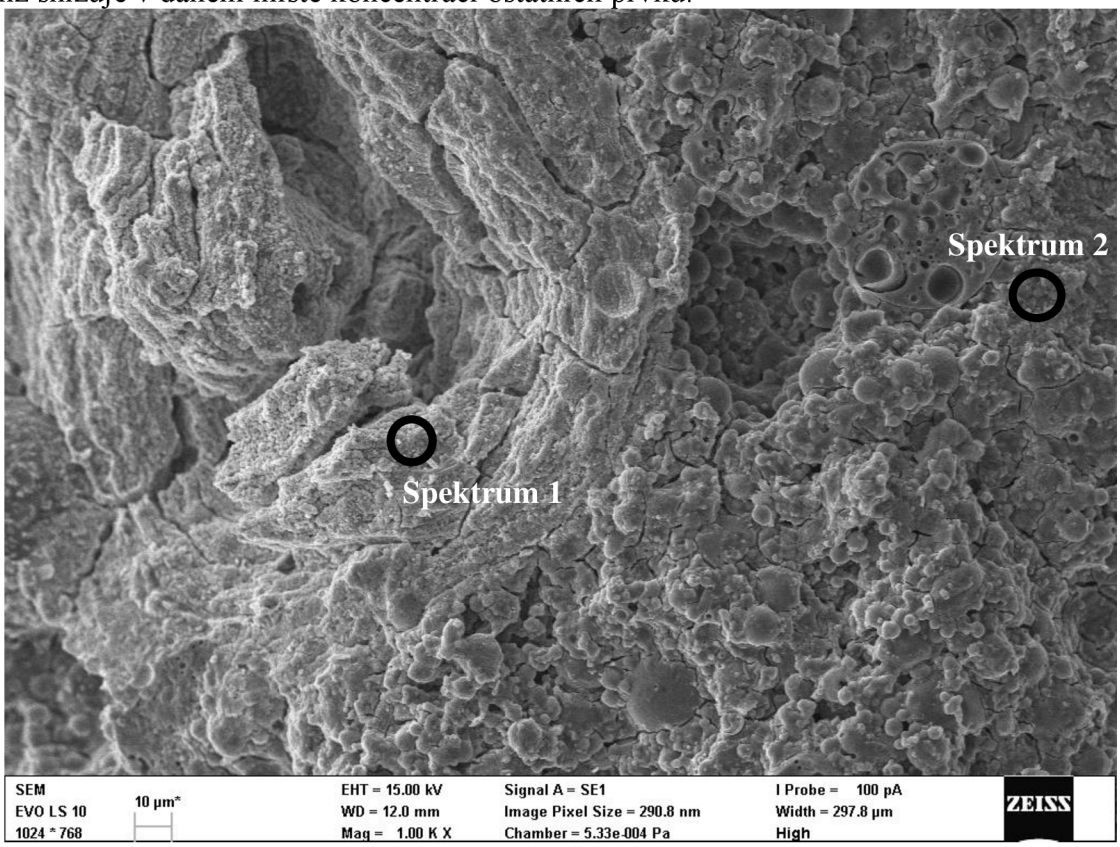


Obr. 11 SEM Snímek ETI lože - Cr zvětšení 1000x

Tab. 17 Atomové spektrum - ETI lože Cr

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	19,86
O	52,31
Na	6,23
Al	3,34
Si	9,80
S	0,58
K	0,21
Ca	3,03
Ti	0,74
Cr	3,88

Na Obr. 12 lze vidět dvě hlavní struktury, celistvější povrch (spektrum 1 - Tab. 18), ve kterém je vázána většina barya. Podle Tab. 18 lze odhadnout opět, že baryum vytváří síran barnatý což odpovídá i analýze z XRD (Tab. 13) Na druhé struktuře lze vidět sférické částice popílku, ze spektra 2 (Tab. 19) lze vidět, že prvkové složení je pestřejší oproti spektru 1. To je způsobeno pestrostí složení popílku a tím, že se baryum shlukuje, čímž snižuje v daném místě koncentraci ostatních prvků.



Obr. 12 SEM Snímek Tušimice - Ba zvětšení 1000x

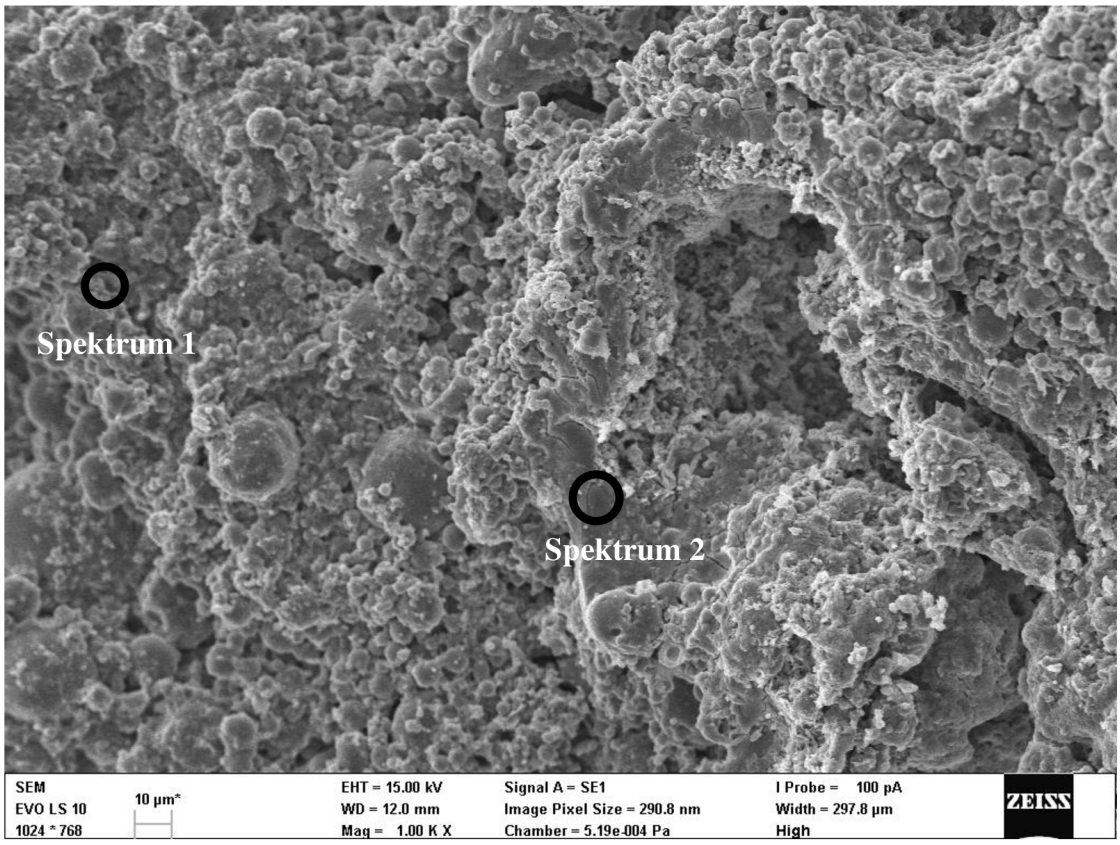
Tab. 18 Atomové spektrum 1 - Tušimice Ba

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	21,64
O	47,20
Na	2,60
Al	0,75
Si	6,37
S	7,44
K	0,29
Ca	0,49
Ba	13,24

Tab. 19 Atomové spektrum 2 - Tušimice Ba

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	31,88
O	41,71
Na	4,48
Mg	0,80
Al	3,08
Si	15,12
S	0,23
K	0,40
Ca	1,13
Ti	0,29
Fe	0,77
Ba	0,12

Na Obr. 13 lze vidět díky charakteristickým sférickým částicím základ z vysokoteplotního popílku. Spektrum 1 je zaměřeno na větší plochu na které jsou více patrné sférické částice, zatím co spektrum 2 je pořízeno na celistvějším povrchu. Výraznější koncentrace chromu je ve spektru 2, chrom se zabudovává do celistvější části ve větší ploše. Celistvější plocha je pravděpodobně vytvářena právě amorfní sloučeninou chromu.



Obr. 13 SEM Snímek Tušimice - Cr zvětšení 1000x

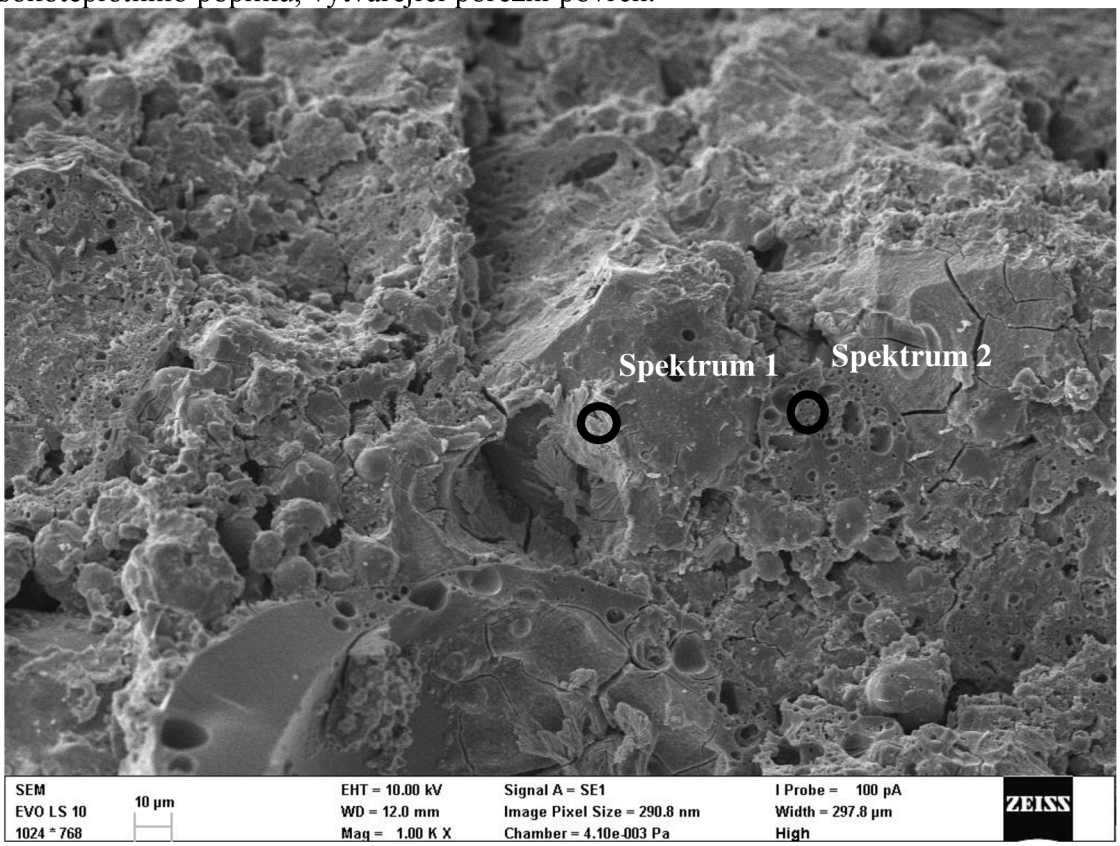
Tab. 20 Atomové spektrum 1 - Tušimice Cr

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	7,99
N	5,72
O	56,89
Na	10,43
Mg	0,29
Al	4,33
Si	10,71
S	1,14
K	0,43
Ca	0,52
Ti	0,20
Cr	0,25
Fe	1,10

Tab. 21 Atomové spektrum 2 - Tušimice Cr

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	8,05
O	65,95
Na	7,62
Si	6,97
S	0,26
K	0,13
Ca	0,29
Cr	10,60
As	0,13

Na Obr. 14 lze vidět velmi členitý, pórovitý povrch na většině plochy. Ze spekter lze poznat, že Ba se shlukuje do paprskovitých útvarů, který lze vidět v místě spektra 1. Podle spektra 1 (Tab. 22) lze opět odhadnout, že se jedná o baryt (síran barnatý) což odpovídá i analýze z XRD (Tab. 14). V hlavní části jsou patrné typické sférické částice vysokoteplotního popílku, vytvářející porézní povrch.



Obr. 14 Snímek SEM - EPC Ba při zvětšení 1000x

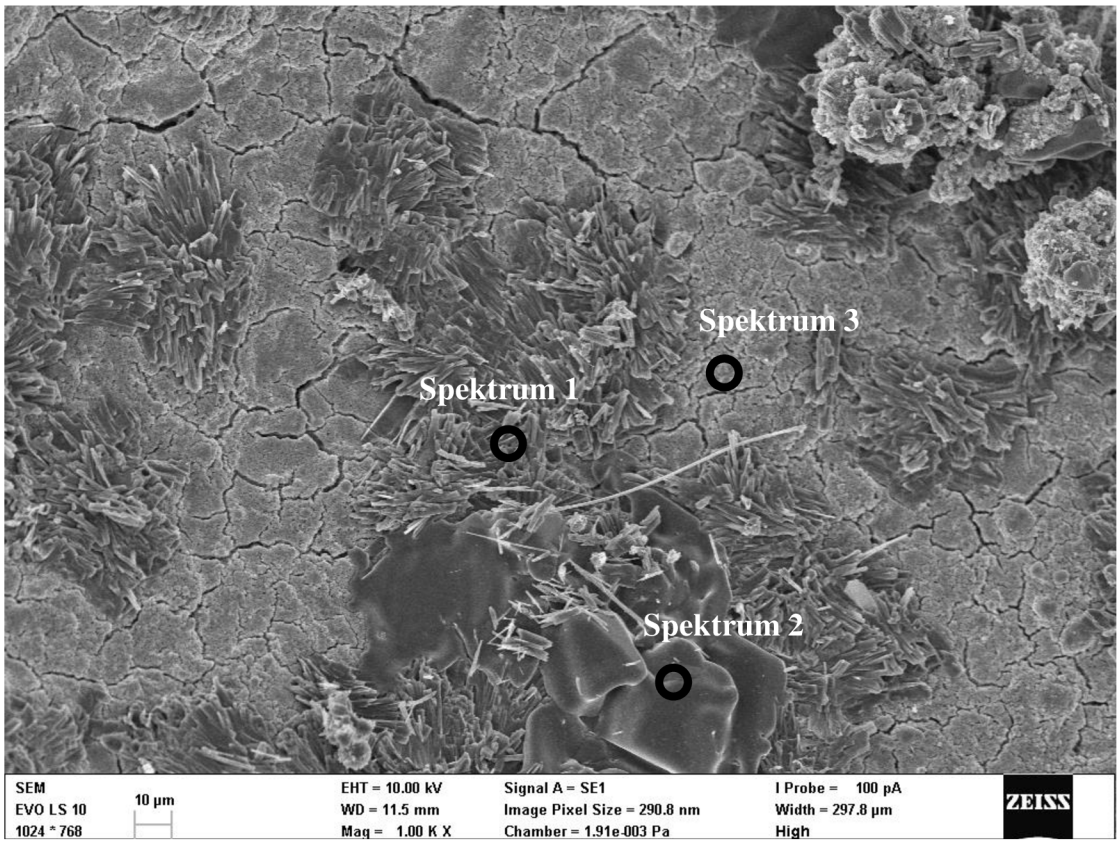
Tab. 22 Atomové spektrum 1 - EPC Ba

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	28,05
O	53,78
Na	2,16
Al	0,32
Si	4,09
Ca	0,54
Ba	11,06

Tab. 23 Atomové spektrum 2 - EPC Ba

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
O	55,17
Na	1,53
Mg	0,31
Al	11,07
Si	29,58
K	1,07
Ti	0,82
Fe	0,44

Na Obr. 15 lze vidět hlavní tři typy povrchu. První povrch má paprskovitý charakter a neobsahuje chrom. Druhý typ je hladký povrch, který taktéž neobsahuje žádný chrom. Z příslušného spektra lze určit že se pravděpodobně jedná o dusičnan sodný ($NaNO_3$) což je chilský ledek, to odpovídá i analýze z XRD (Tab. 14). To znamená, že dochází k vysrážení alkálií na povrch v této formě. Třetí typ povrchu je více rovinný, celistvý, popraskaný povrch, který podle prvkového spektra obsahuje chrom. Tento typ je na většině plochy. Z toho plyne, že chrom je opět rozptýlený do většiny povrchu vzorku.



Obr. 15 Snímek SEM - EPC Cr při zvětšení 1000x

Tab. 24 Atomové spektrum 1 - EPC Cr

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	14,90
O	50,80
Na	32,57
Al	0,21
Si	1,52

Tab. 25 Atomové spektrum 2 - EPC Cr

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	5,55
N	18,08
O	49,32
Na	27,05

Tab. 26 Atomové spektrum 3 - EPC Cr

Prvek	Zastoupení vztažené na atomovou hmotnost [%]
C	9,78
O	51,40
Na	3,41
Mg	0,88
Al	10,43
Si	19,49
K	0,87
Ca	1,04
Ti	0,22
Cr	1,43
Fe	1,04

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zjistit použitelnost různých popílků jako základu pro alkalicky aktivované matrice pro inhibici barya a chromu, pokusit se zjistit strukturu zabudování daných prvků do matrice a zjistit jak přídavek barya a chromu ovlivňuje vlastnosti matric.

Byla připravena testovací tělesa ze zkoumaných popílků, která byla následně podrobena analýzám. Z analýzy výluhů pomocí ICP-OES bylo zjištěno, že vysokoteplotní popílky nejsou vhodné pro ukládání barya a chromu kvůli zjištěné vysoké koncentraci daných prvků ve výluzích. V této analýze naopak byly velmi úspěšné fluidní popílky, které poskytovaly prakticky nulové koncentrace zkoumaných prvků ve výluzích. Porovnáním výsledků s cementem bylo zjištěno, že pro inhibici barya jsou vhodnější fluidní popílky – jelikož z cementu se baryum částečně uvolňovalo, a naopak vysokoteplotní popílky vykazovaly horší výsledky než cement. Při inhibici chromu nedocházelo u cementu k uvolňování chromu.

Z prvkové analýzy a krystalografické analýzy bylo zjištěno, že baryum v alkalicky aktivované matrici, pomocí síry obsažené v popílcích, vytvářelo síran barnatý, který je vysoce nerozpustný. Ve všech zkoumaných popílcích se dle předpokladu síran barnatý shlukoval. Naopak chrom byl rozprostřen do celého vzorku. Je pravděpodobné, že chrom podobně jako baryum vytvářel nerozpustnou sraženinu, která ovšem neměla krystalickou strukturu, jelikož žádná sloučenina v krystalografické analýze neobsahovala chrom.

Popílky nevykazovaly vysoké pevnosti, avšak bylo možné pozorovat změny pevností v závislosti na přídavku kovů. Fluidní popílky nedosahovaly minimálních pevností pro měření na lisu. Na vysokoteplotních popílcích byl znatelný trend snižování pevností s přídavkem kovů, větší vliv měl přídavek chromu. Bylo předpokládáno, že s rostoucími pevnostmi se bude snižovat množství uvolněného kovu, což se nepotvrdilo. Přídavek barya, stejně jako u pevností, neměl velký vliv na porozitu vzorků, zatím co chrom znatelně zvyšoval porozitu.

U všech měřených vzorků se pH pohybovalo mezi 12 a 10. Při přidání barya se pH výrazně nezměnilo, při přidání chromu se pH snížilo o 0,5 - 1. Nevypadá, že by pH mělo přímé spojení s vyluhovaným množstvím zkoumaných kovů, jelikož popílky, ze kterých se zkoumané prvky téměř neuvolnily, byly právě ty, které měly nejvyšší a zároveň nejnižší hodnoty pH.

6 POUŽITÁ LITERATURA

[1] ROY, Della M, 1999. Alkali-activated cements Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*. **29**(2), 249-254. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00093-3. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698000933

[2] SHI, Caijun., P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN 04-157-0004-3.

[3] PROVIS, John. *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. 13. New York: Springer, 2013. ISBN 978-94-007-7671-5.

[4] HONUS, Stanislav, Przemyslaw BUKOWSKI a Dagmar JUCHELKOVA. Properties of Process Gas Combustion Products. *Applied Mechanics and Materials* [online]. Zurich: Trans Tech Publications, 2013, **397-400**, 73 [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.397-400.73. ISBN 978-3-03785-843-1. ISSN 16609336.

[5] HAVELKA, Jaroslav. *Možnosti využití vysoce jemných podílů popílků z klasického spalování uhlí* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2015 [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: http://hdl.handle.net/11012/38737. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

[6] MATOUŠEK, Antonín. *Výroba elektrické energie*. Brno: VUT FEKT, 2007, 139 s. : il. ISBN 978-80-214-3317-5.

[7] PERRY, Robert H. a Don W. GREEN. *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th ed. /. New York: McGraw-Hill, c2008. ISBN 978-007-1422-949.

[8] CHI, Maochieh a Ran HUANG. Effect of circulating fluidized bed combustion ash on the properties of roller compacted concrete. *Cement and Concrete Composites* [online]. Elsevier, 2014, **45**, 148-156 [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.10.001. ISSN 0958-9465.

[9] STEVENS, Will, Thomas ROBL a Kamyar MAHBOUB. The Cementitious and Pozzolanic Properties of Fluidized Bed Combustion Fly Ash. In: *Ashe library* [online]. Lexington (USA), 2002, 2009 [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: http://www.flyash.info/2009/042-robl2009.pdf

[10] ANTHONY, E.J., E.E. BERRY, J. BLONDIN, E.M. BULEWICZ a S. BURWELL. Advanced ash management technologies for CFBC ash. *Waste Management* [online]. Elsevier, 2003, **23**(6), 503-516 [cit. 2018-03-18]. DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00117-4. ISSN 0956-053X. Dostupné z: https://doi-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0956-053X(02)00117-4

[11] BALÁŘ, Marek, Martin LISÝ, Jiří MOSKALÍN. Kotle: 2. část. TZB-info: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov [online]. 2012 [cit.22. 12. 2014]. Dostupné z: http://vytapeni.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast

[12] Fly ash. *American coal ash association* [online]. Farmington Hills: American coal ash association, 2017 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: https://www.acaa-usa.org/AboutCoalAsh/WhatareCCPs/FlyAsh.aspx

[13] Coal Bottom Ash/Boiler Slag - Material Description. *Recycled materials resource center* [online]. Madison: Recycled materials resource center, 2017 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: http://rmrc.wisc.edu/ug-mat-coal-bottom-ashboiler-slag/

[14] Fly ash. In: *Flyash Australia* [online]. Lindfield: Flyash Australia, 2010 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: http://www.flyashaustralia.com.au/_respub/_site/_img/content/ash_particles_1.jpg

[15] SEM micrograf of the morphology of bottom ash waste powder. In: *SciELO* [online]. São Paulo: SciELO, 2002 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: http://www.scielo.br/img/fbpe/mr/v4n4/a13fig03.gif

[16] MAHBOOB, Shakir. *Development of Low Carbon and Low Energy Geopolymer-based Cement free Construction Materials*. Brunel University, 2014. Dostupné také z: https://www.academia.edu/7409765/Fly_Ash_GGBS_and_RHA_based_geopolymer_synthesis_project_with_detailed_methodology_chemical_analysis_and_compressive_and_flexural_strength_properties

[17] PALOMO, A. a J.I. LÓPEZ DELA FUENTE. Alkali-activated cementitous materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(2), 281-288. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00963-8. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009638

[18] ZHANG, Mingtao, Changhui YANG, Min ZHAO, Kai YANG, Rui SHEN a Yujia ZHENG. Immobilization potential of Cr(VI) in sodium hydroxide activated slag pastes. *Journal of Hazardous Materials*. 2017, **321**, 281-289. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.019. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389416308226

[19] PALOMO, A. a M. PALACIOS. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(2), 289-295. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00964-X. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460200964X

[20] DEJA, Jan. Immobilization of Cr6 , Cd2 , Zn2 and Pb2 in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*. 2002, **32**(12), 1971-1979. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00904-3. ISSN 00088846. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009043

[21] HUANG, Xiao, RanLiang ZHUANG, Faheem MUHAMMAD, Lin YU, YanChyuan SHIAU a Dongwei LI. Solidification/stabilization of chromite ore processing residue using alkali-activated composite cementitious materials. *Chemosphere*. 2017, **168**, 300-308. DOI:

10.1016/j.chemosphere.2016.10.067. ISSN 00456535. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516314515

[22] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, c1997. ISBN 978-0-7506-3365-9.

[23] KOPLÍK, Jan, Lukáš KALINA, Jiří MÁSILKO a František ŠOUKAL. The Characterization of Fixation of Ba, Pb, and Cu in Alkali-Activated Fly Ash/Blast Furnace Slag Matrix. *Materials*. 2016, **9**(7), 533-. DOI: 10.3390/ma9070533. ISSN 1996-1944. Dostupné také z: http://www.mdpi.com/1996-1944/9/7/533

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

ETI lože	Fluidní ložový popílek z elektrárny Tisová
ETI úlet	Fluidní úletový popílek z elektrárny Tisová
Tušimice	Vysokoteplotní popílek z elektrárny Tušimice
EPC	Vysokoteplotní popílek z elektrárny Počerady
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
XRD	Rentgenová krystalografie
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem