

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYLUHOVATELNOST CU, NI A CO Z ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATRIC

LEACHABILITY OF CU, NI AND CO FROM ALKALI-ACTIVATED MATRICES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vlasta Janíčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1242/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Vlasta Janíčková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Vyluhovatelnost Cu, Ni a Co z alkalicky aktivovaných matric

Zadání bakalářské práce:

Vypracování literární rešerše

Příprava alkalicky aktivovaných matric na bázi vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku

Sledování vlivu přídavku Cu, Ni a Co na mechanické vlastnosti připravených matric

Vyluhovací charakteristiky připravených matric dle ČSN EN-12457-1

Sledování distribuce fixovaných kovů pomocí SEM

Srovnání imobilizace Cu, Ni a Co v připravených matricích a portlandském cementu

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Bc. Vlasta Janíčková
student(ka)

Ing. Jan Koplík, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá stanovením a porovnáním vyluhovatelnosti těžkých kovů ze dvou alkalicky aktivovaných systémů na bázi vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku. Tyto systémy mohou ve své struktuře zapouzdřit těžké kovy, toxické látky nebo radioaktivní prvky, které mohou být škodlivé pro životní prostředí. Náplní práce je připravit směs s přijatelnými mechanickými vlastnostmi. Vyluhovatelnost z matic byla testována dle normy ČSN EN 12457–4 s následnou analýzou metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Struktura matrice byla analyzována pomocí metody skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

ABSTRACT

The work deals with the determination and comparison of leaching of heavy metals from two types of alkali activated systems based on blast furnace slag and high-temperature fly ash. These systems are capable in their structure encapsulate heavy metals, toxic substances or radioactive substances, which can be harmful for the environment. The aim of this work is to prepare a mixture with acceptable mechanical properties. Leachability from matrix was tested according to ČSN EN 12457–4, followed by analyses Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). Structure of matrix was analysed using Scanning electron microscope (SEM).

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalicky aktivované materiály, vysokopecní struska, popílek, solidifikace/stabilizace, nikl, měď, kobalt

KEYWORDS

Alkali-activated materials, blast furnace slag, fly ash, solidification/stabilization, nickel, copper, cobalt

JANÍČKOVÁ, V. *Vyluhovatelnost Cu, Ni a Co z alkalicky aktivovaných matric*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Vlasta Janíčková

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu práce Ing. Janovi Koplíkovi Ph.D. za odborné rady, trpělivost a ochotu pomoci při zpracování bakalářské práce.

OBSAH

1. Úvod	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Historie alkalicky aktivovaných materiálů	8
2.2. Geopolymery	8
2.3. Struktura geopolymérů	9
2.4. Alkalické aktivátory	10
2.4.1. Alkalické hydroxidy	10
2.4.2. Vodní sklo	10
2.5. Alkalická aktivace	10
2.5.1. Alkalická aktivace popílku	11
2.5.2. Alkalická aktivace strusky	12
2.6. Suroviny.....	12
2.6.1. Popílek.....	12
2.6.2. Vysokoteplotní popílky	12
2.6.3. Fluidní popílky	12
2.6.4. Vysokopecní struska	13
2.7. Solidifikace/stabilizace	14
2.7.1. Úprava odpadů před solidifikací	14
2.7.2. Technologie trvalého uložení odpadu	14
2.8. Stabilizace portlandského cementu	15
2.9. Stabilizace těžkých kovů alkalicky aktivovanými materiály	15
2.9.1. Stabilizace mědi v alkalicky aktivovaných materiálech	16
2.9.2. Stabilizace niklu v alkalicky aktivovaných materiálech	16
2.9.3. Stabilizace kobaltu v alkalicky aktivovaných materiálech.....	17
3. Experimentální část.....	18
3.1. Použité chemikálie a suroviny	18
3.2. Příprava matric	18
3.3. Měření mechanických vlastností	18
3.4. Vodné výluhy	18
3.5. Charakteristika vstupních surovin	19
3.5.1. Velikost částic	19

3.5.2.	Měrný povrch	20
3.5.3.	SEM analýza	21
3.5.4.	XRD analýza	22
3.6.	Přístroje.....	22
3.6.1.	SEM.....	22
3.6.2.	ICP-OES.....	23
3.6.3.	XRD	24
3.6.4.	Porozimetrie	24
4.	Výsledky a diskuze.....	25
4.1.	Mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů	25
4.2.	Porozita matric.....	26
4.3.	Vyluhovací charakteristiky	27
4.4.	SEM analýza popílkových matric.....	28
4.5.	SEM struskové matrice.....	32
4.6.	XRD analýza.....	36
5.	Závěr.....	39
6.	Seznam použitých zdrojů	40
7.	Seznam použitých zkratek.....	43

1. ÚVOD

V současnosti dochází v průmyslově vyspělých zemích k produkci velkého množství odpadu. Většinu odpadu je možné skladovat na skládkách, recyklovat nebo jinak odstranit, aby nedocházelo k ničení životního prostředí nebo lidského zdraví. Podstatnou část produkovaného odpadu tvoří toxický odpad z průmyslových výroby, odpad po těžbě, který obsahuje těžké kovy, nebo radioaktivní odpad. Těžké kovy mohou kontaminovat půdu, vodu, ale také se mohou kumulovat ve vegetaci a mohou mít vliv na lidské zdraví. [1]

Pro likvidaci těžkých kovů se často používá portlandský cement. [2] Při výrobě portlandského cementu vznikají velké emise CO₂, což zapříčiňuje hledání alternativních materiálů, které splňují fyzikální a mechanické vlastnosti pro portlandský cement a které při výrobě neohrožují životní prostředí. [3]

Jednou z možností využití průmyslového odpadu, který obsahuje těžké kovy, jsou alkalicky aktivované materiály. Tyto materiály jsou charakteristické schopností imobilizovat toxické, radioaktivní, a nebezpečné materiály, jako jsou těžké kovy. To je způsobeno vysokou alkalitou, velikostí pórů a nízkou propustností. [4] Nejčastějšími materiály pro alkalickou aktivaci je vysokopecní struska nebo popílek, a to díky ekonomické dostupnosti. [5,6]

Geopolymery tvoří relativně novou třídu konstrukčních materiálů. Syntetizují se z hlinitokřemičité suroviny s aktivačním roztokem, který je tvořen alkalickým hydroxidem nebo vodním sklem. Geopolymery jsou díky možnosti vytvrzování při pokojové teplotě a nižší produkci CO₂ považovány za ekologickou alternativu k cementu. Geopolymerací je možné minimalizovat dopad nebezpečných odpadů na životní prostředí. Díky této technologii lze přeměnit průmyslové pevné vedlejší produkty, jako je vysokoteplotní popílek nebo vysokopecní struska, na užitečné produkty, které mohou stabilizovat nebezpečný odpad uvnitř geopolymerní sítě. [5]

Cílem této práce je porovnání vyluhovatelnosti těžkých kovů z alkalicky aktivovaných matic, tvořených sekundárními surovinami – vysokopecní struskou a vysokoteplotním popílkem, které byly aktivovány sodným vodním sklem.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Historie alkalicky aktivovaných materiálů

Počátky vývoje alkalicky aktivovaných pojiv byl zaznamenán v roce 1940, kdy A. Purdon uveřejnil výsledky prvních laboratorních studií vysokopecní strusky aktivované hydroxidem sodným. [7] Tento proces byl rozvinut ve dvou krocích. V prvním kroku dochází k uvolnění křemičitanu hlinitého a hydroxidu vápenatého. Poté dochází k tvorbě hydrátů oxidu křemičitého a oxidu hlinitého a také k regeneraci alkalického roztoku. Výsledky těchto studií vedly k závěru, že hydroxidy alkalických kovů působí jako katalyzátory. [8]

Prvním autorem, který zkoumal pojiva používaná ve starověkých římských a egyptských stavbách, byl V. D. Glukhovskij. Došel k závěru, že tyto stavby jsou složeny z hydrátů hlinitokřemičitanu vápenatého, který je podobný portlandskému cementu, a krystalické fázi analcimu, což vysvětluje životnost pojiv. Na základě výzkumu Glukhovského byl vyvinut nový druh pojiv, který byl nazván „soil-cement“. „Soil“ protože se jeví jako kámen a „cement“ díky jeho hydraulickým vlastnostem. „Soil-cement“ byl získán z mletého hlinitokřemičitanu, který byl smíchán s louhy z průmyslových odpadů. [8]

Glukhovskij učinil zásadní výzkum, který se týkal aktivace vysokopecní strusky, kdy identifikoval produkty hydratace skládajících se z vápenato-křemičitých hydrátů, hydrátů vápenatých a hlinitokřemičitanových. Zjistil také, že jílové materiály podrobené alkalické aktivaci vytváří hlinitokřemičitanové hydráty (zeolity). [8]

V sedmdesátých letech 20. století se výzkumem alkalické aktivace zabýval francouzský chemik Davidovits, který vyvinul a patentoval pojivo alkalické aktivace metakaolinu. Toto pojivo bylo v roce 1978 nazváno „geopolymer“. Davidovits definoval geopolymer jako materiál vzniklý anorganickou polykondenzací v důsledku alkalické aktivace hlinitokřemičitých materiálů. [8, 9]

Na základě výzkumu Davidovitse vznikla teorie, že mnoho starověkých staveb, zejména pak pyramid v Egyptě, byly postaveny z kamenných bloků geopolymerů. [9] Tato informace vyvrátila teorii o přenášení obrovských bloků na velké vzdálenosti a přítomnost tisíců otroků. [10] Po chemické a mineralogické stránce byly kamenné bloky pyramid vyrobeny ze směsi vápenatým pískem, hydroxidem vápenatým, uhličitánem sodným a vodou. [8] Další důkazy o přítomnosti geopolymerů ve starověkých stavbách lze najít na rozsáhlých stavbách a vodních nádržích v Egyptě, nebo také u Kolosea a u akvaduktů v Římě. [10, 11]

Davidovits navrhl chemické označení pro geopolymery „polysialates“, ve kterém sialate je zkratka pro oxid křemičitý. Sialátová síť se skládá z tetraedrů $[\text{SiO}_4]$ a $[\text{AlO}_4]^-$, které sdílí kyslík. Sialátová síť vyžaduje kladné kationty (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}) pro kompenzaci elektrického náboje hliníku v tetraedrické koordinaci. Po dehydroxylaci hliníku dojde ke změně koordinačního čísla 6 (oktaedr) na koordinační číslo 4 (tetraedr). [8]

2.2. Geopolymery

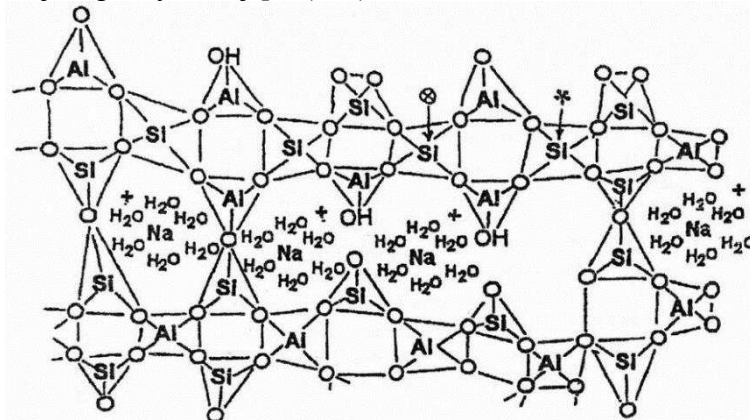
Geopolymery jsou skupina alkalických hlinitokřemičitanových cementů, které lze považovat za alternativu k portlandskému cementu. Jsou to anorganické polymery, které vykazují vysoké odolnosti proti požáru a kyselinám. Nejvýznamnější uplatnění geopolymerů je ve stavebnictví jako stavební panely a protipožární materiál. Jejich předností je také nízká hmotnost a tepelná

izolace. Geopolymery jsou výsledkem alkalické aktivace materiálů bohatých na oxid křemičitý a oxid hlinitý, jako je popílek. [12]

Chemický proces, při kterém dochází k vytváření geopolymérů, se skládá ze dvou kroků. Prvním krokem je rozpuštění surovin v alkalickém roztoku za vzniku gelu na povrchu materiálu. Druhým krokem je pak polykondenzace za účelem vytvoření síťového polymeru. [13]

2.3. Struktura geopolymérů

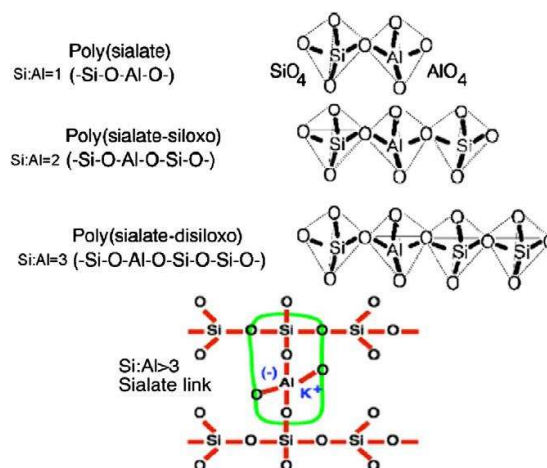
Hlinitokřemičitanové geopolymery se skládají z tetraedrů SiO_4 a AlO_4 , které polykondenzují při okolní teplotě ve vysoce alkalickém prostředí, za tvorby trojrozměrné struktury. [14] Kladně nabité ionty (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+), které jsou přítomny v dutinách struktury, kompenzují záporný náboj $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. [15]



Obrázek 1: Struktura geopolymérů [21]

Mezi tři základní jednotky pro polymerizaci patří sialáty, sialát-siloxo a sialát-disiloxo, které závisí na poměru Si:Al. [14]

Poly(sialáty), jejichž struktura je zobrazena na Obrázku 2, jsou charakterizovány vzorcem $\text{Mn}(-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n, w\text{H}_2\text{O}$, kde „z“ má hodnotu 1,2,3 nebo vyšší, „M“ je monovalenční kation jako sodík nebo draslík, a „n“ je stupeň polykondenzace. [15]



Obrázek 2: Struktura poly(sialátů) podle Davidovitse [8]

2.4. Alkalické aktivátory

Alkalické aktivátory lze rozdělit do šesti základních skupin, ve kterých M představuje alkalický kation.

- Alkalické hydroxidy: MOH
- Soli slabých kyselin: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_3 , MF
- Soli silných kyselin: M_2SO_4
- Křemičitany: $M_2O \cdot nSiO_2$
- Hlinitany: $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- Hlinitokřemičitany: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$

Tyto aktivátory jsou dostupné i z ekonomického hlediska. [16]

2.4.1. Alkalické hydroxidy

Alkalické hydroxidy jsou nejčastější aktivátory syntézy geopolymérů. Nejvýznamnější jsou hydroxid sodný nebo draselný. [9]

2.4.1.1. Hydroxid sodný NaOH

Hydroxid sodný je nejpoužívanější hydroxidový aktivátor při syntéze geopolymérů, a to zejména díky nízké ceně a široké dostupnosti. Z důvodu vysoce korozivní povahy se pro výrobu velkých objemů geopolymérů používá vodní sklo. Při použití hydroxidu sodného jako aktivátoru dochází často ke tvorbě výkvětů. [9]

Hydroxid sodný je dostupný zpravidla ve formě peciček. Hydroxid sodný se vyrábí průmyslově elektrolýzou chloridu sodného. [17]

2.4.2. Vodní sklo

Vodní sklo, nebo také křemičitan sodný, bylo objeveno v roce 1640 chemikem Van Helmontem. Příprava spočívala v reakci oxidu křemičitého v alkalickém prostředí za vzniku kapaliny. V roce 1818 pak J. N. von Fuchs rozpouštěl oxid křemičitý v uhličitanu sodném a vzniklý produkt pojmenoval vodní sklo. [16]

Vodní sklo představuje křemičité skloviny bohaté na alkalické látky, nebo kapalnou fázi, které vznikají rozpuštěním ve vodě nebo při rozpouštění křemičité fáze v alkalických lázních. [18]

Tekuté vodní sklo se vyrábí tavením sklářského písku a uhličitanu sodného při teplotách 1350 – 1450 °C, a následně v autoklávu při teplotách 140 – 160 °C za vhodného tlaku. [16]

Aktivace vodním sklem způsobuje rychlé vytvrzení a vysokou pevnost v tlaku. [19]

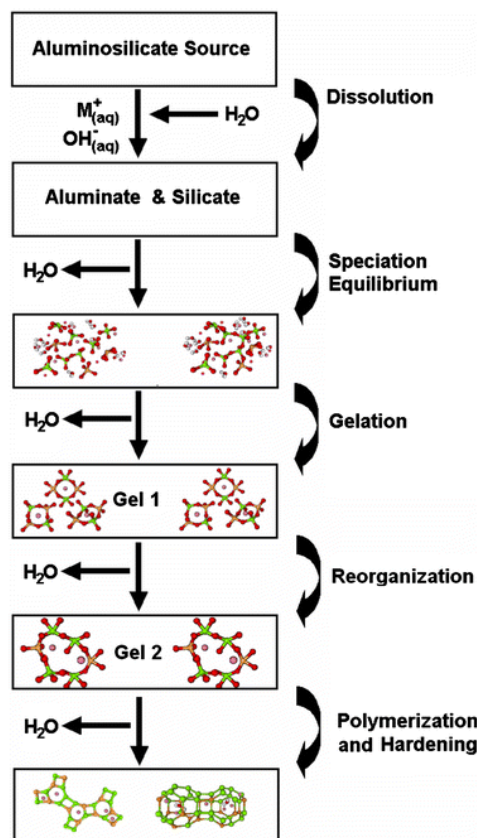
2.5. Alkalická aktivace

V padesátých letech minulého století navrhl Glukhovskij obecný mechanismus, zobrazený na Obrázku 3, pro aktivaci materiálů, které obsahují převážně oxid křemičitý a oxid hlinitý. Tento proces má tři základní fáze, destrukce-kondenzace, koagulace-kondenzace a kondenzace-krystalizace. V poslední době někteří autoři vypracovali a rozšířili Glukhovského teorie s poznatky syntézy zeolitů za účelem vysvětlení geopolymeračního procesu jako celku. [20]

Prvním krokem alkalické aktivace je rozpuštění aluminosilikátu alkalickým aktivátorem za spotřeby vody. V této fázi dochází k rozpadu vazeb Si–O–Si za vzniku silanolové skupiny, která je dále neutralizována alkalickým aktivátorem. Následně vzniká fáze typu $Mn[-(Si-O)_z-Al-O]n \cdot wH_2O$ a v závislosti na složení výchozích materiálů a podmínkách reakce mohou vznikat také frakce C-S-H a C-A-H. [21]

Dochází k uvolnění hlinitanu a křemičitanu do roztoku za tvorby hlinitokřemičitanů. Hlinitokřemičitany se rychle rozpouštějí při vysokém pH a vytváří přesycený roztok hlinitokřemičitanů. v koncentrovaných roztocích dochází k uvolnění vody a k tvorbě gelu, v jehož pórech se vyskytuje uvolněná voda. Tato gelová struktura se označuje jako dvoufázová, kdy aluminosilikátové pojivo a voda tvoří dvě fáze. Doba vzniku gelu se odvíjí od podmínek zpracování a složením suroviny. [20]

Dále dochází k reorganizaci systému, zvyšuje se konektivita gelové sítě, probíhá polymerizace a tvrdnutí. Vzniká trojrozměrná hlinito-silikátovou síť běžnou pro geopolymeru. [20]



Obrázek 3: Schéma alkalické aktivace [20]

Během těchto polykondenzačních reakcí může vzniknout sekundární voda. V závislosti na charakteru výchozích materiálů a podmínkách reakce mohou dále vznikat látky amorfnní, částečně amorfnní nebo krystalické. [8]

2.5.1. Alkalická aktivace popílku

Zdrojem hlinitokřemičitanů v popílku je nejčastěji jíl nebo kaolín v uhlí, který během spalování prochází tepelnou modifikací. Důležitým faktorem pro alkalizaci popílku je krystalická a nekrystalická povaha hlinitokřemičitanů, která je charakterizována parametry spalování a značně rozhoduje o schopnosti hydrolýzy hlinitokřemičitanů, tedy reaktivitě popílků. [23]

2.5.2. Alkalická aktivace strusky

Během hydratace strusky dochází k rozpouštění skelné fáze a následně k vysrážení produktů reakce, jejichž vlastnosti závisí na chemickém složení strusky, obsahu skelné fáze, měrném povrchu a morfologii povrchu, době vytvrzování, teplotě a druhu aktivátoru. [24, 25]

V průběhu reakce se na povrchu zrn strusky tvoří vrstva vápenato-křemičitého hydrátu (C – S – H), která je nepropustná pro vodu. [24] Hydrát křemičitanu vápenatého C – S – H je hlavním produktem hydratace strusky a poměr C/S je nižší oproti portlandskému slínku. [25]

V případě, že nejsou přítomny alkalické aktivátory, dochází ke zpomalení hydratace. Naopak rychlost hydratace roste při vysokých koncentracích alkalických látek. [24]

Dalším hlavním produktem alkalické aktivace strusky je ettringit, který vzniká pouze při použití síranového aktivátoru, a který umožňuje zapouzdření (enkapsulace) nebezpečného odpadu, jako jsou těžké kovy. Dále pak hydrát křemičitanu hlinitého (C-A-S-H) a fáze M-A, která vzniká reakcí Al s Mg, Fe a SO₃. [26]

2.6. Suroviny

2.6.1. Popílek

Popílek je vedlejší produkt při výrobě elektrické energie v uhelných elektrárnách. Popílek je zachytáván na tkaninových filtrech nebo na elektrostatických precipitátorech. Popílek je heterogenní prášek tvořený zaoblenými nebo sférickými částicemi. Z hlediska chemického složení je popílek tvořen oxidy, zejména SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ a CaO. Složení popílku se odvíjí od použitého uhlí, látek vstříkovaných na uhlí nebo redukcí plynu. [16]

Podle normy ASTM, upravující obsah CaO, lze rozeznat základní dva typy popílku, které lze použít jako příměsi v betonu z portlandského cementu, a to třída F a třída C. Do třídy C patří popílky s vysokým obsahem CaO, které vznikají při spalování lignitu nebo bitumenů. Do třídy F jsou řazeny popílky se zanedbatelným množstvím CaO, které vznikají při spalování antracitu nebo extraktů. [22] Popílky patřící do třídy F obsahují vysoký podíl SiO₂. [16]

2.6.2. Vysokoteplotní popílky

Pro využitelnost popílků při alkalizaci je důležitá přítomnost modifikovaných hlinitokřemičitanů. Modifikace probíhá v procesu spalování uhlí a je závislá na použité technologii spalování. Mezi základní technologie patří klasické spalování, do kterého lze zařadit roštová a prášková ohniště, a fluidní spalování. Obě technologie se liší teplotou, kdy je teplota spalování u fluidních ohnišť nižší než u klasického spalování. Při klasickém spalování se teplota spalování pohybuje od 1100 do 1500 °C. [23]

2.6.3. Fluidní popílky

V případě fluidního spalování se lignit spaluje s přídavkem vápence při nízké teplotě 800 – 850 °C. Tato teplota je optimální pro absorpci SiO₂ vznikajícím vápnem. V případě fluidních popílků je přítomen velmi reaktivní metakaolin, vznikající modifikací kaolinů při teplotě okolo 800 °C. [23] Fluidní popílky obsahují vyšší množství vápna a mají poměrně vysoký obsah SO₃, což může způsobit vznik ettringitu. [27]

2.6.3.1. Fluidní spalování

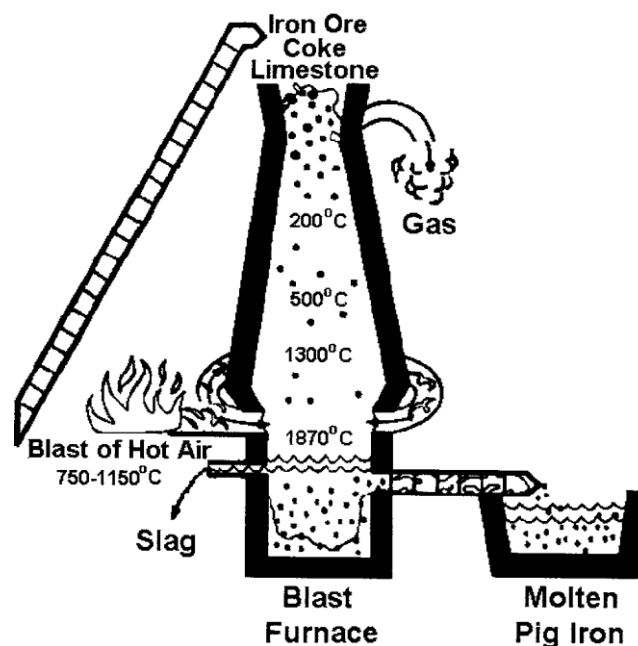
Nahrubo mleté palivo se v proudu vzduchu a ve vhodně zvoleném spalovacím prostoru chová jako vroucí kapalina. Průtokem plynu přes vrstvu částic nasypaných na pórovité dno, tzv. fluidní rošt, vzniká disperzní systém fluidní vrstvy. Jednotlivé částice paliva jsou obaleny

vzduchem, což zajišťuje rychlý a poměrně regulovatelný proces hoření. Spalování probíhá při teplotách 700 – 900 °C, čímž dochází k potlačení tvorby oxidů dusíku a oxid siřičitý lze navázat na přidávaný mletý vápenec přímo v ohništi. Během procesu fluidního spalování dochází k odnášení spalin ve formě úletu, který je dále odstraňován běžnými technologickými postupy, např. cyklony nebo filtry. [27]

2.6.4. Vysokopecní struska

Vysokopecní struska je vedlejší produkt při výrobě surového železa ve vysoké peci, která je vidět na Obrázku 4. Nečistoty, které jsou obsaženy v železné rudě a v koksu přecházejí do vysokopecní strusky. [22] Struska má v daném provozu zcela konstantní chemické složení, nejčastěji CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO. [16] Je pro ni charakteristická nižší specifická hmotnost oproti surovému železu, z toho důvodu se struska drží na povrchu roztaveného železa a vypouští se odděleně. Chlazení strusky probíhá dvěma způsoby. Jedním ze způsobů je pomalé chladnutí, při kterém struska krystalizuje. Krystalická vysokopecní struska se používá jako kamenivo do betonu nebo asfaltu. Prakticky však nemá hydraulické vlastnosti a nemůže být tedy náhradou cementu. Druhým způsobem je skrápění strusky vodou při vypouštění z pece. Struska tuhne v amorfním stavu a vyvíjí se tedy její hydraulické vlastnosti. Následné hašení strusky může probíhat jednak vypuštěním do velkého vodního bazénu, ve kterém vzniká granulovaná struska, dále tekoucí vodou, kdy má podobu hrubého písku a označuje se také jako granulovaná struska, nebo pomocí kotouče, který ji vymrští do vzduchu a struska se chladí působením vody a vzduchu. v tomto případě vzniká tzv. peletizovaná struska, která má podobu sférických sbalků – pelet. [22]

Pro hydraulické vlastnosti strusky je důležitým faktorem skelný charakter, který se pečlivě sleduje. Pro dobře vyhašenou strusku je charakteristická světle žlutá, béžová nebo šedá barva. [22]



Obrázek 4: Schématické znázornění vysoké pece [16]

2.7. Solidifikace/stabilizace

Solidifikace/stabilizace je proces, který zahrnuje smíchání pojiva s odpady. Tím se sníží vyluhovatelnost kontaminantu fyzikálními prostředky, jako je adsorpce a enkapsulace, a chemickými, fixačními prostředky. Nebezpečný odpad se převede na ekologicky přijatelnou formu odpadu. Geopolymery jsou uspokojivé pojivo pro imobilizaci toxických těžkých kovů, a to díky jejich nízké permeabilitě, odolnosti vůči kyselinám a životnosti. Vyluhovatelnost u stabilizovaných geopolymerních odpadů je nižší než při použití portlandského cementu. [28]

Solidifikace zahrnuje techniky, které zapouzdří odpad v monolitické tuhé látce, která je charakteristická vysokou strukturální celistvostí. Zapouzdřit lze jemný odpad v podobě částic mikroenkapsulací nebo většího bloku odpadů makroenkapsulací. Solidifikace nemusí zahrnovat chemickou interakci mezi odpady a mechanickými činidly. Může také mechanicky vázat odpad v monolitu. [29] Jedná se tedy o proces, kdy se do formy bloků nebo makroskopických zrn převádí roztok, suspenze, plyn absorbovaný na vhodném sorbentu nebo pevná látka. [30]

Fixace je případ solidifikace, kdy částičky odpadu malé velikosti reagují se složkami solidifikačního média chemicky nebo vytváří směsi. [30]

Enkapsulace je případ solidifikace, při kterém složky odpadu nejsou schopny tvořit sloučeniny nebo se mísit se solidifikujícím médiem. Solidifikující médium obaluje částičky odpadu a izoluje je tedy od životního prostředí. [30]

Stabilizace se týká technik, které snižují nebezpečný potenciál odpadu přeměnou kontaminantů na látky méně rozpustné, pohyblivé nebo toxické. Fyzikální podstata a manipulační charakteristiky odpadu se při stabilizaci nemusí měnit. [29]

Chemická fixace a fyzikální adsorpce kontaminantů závisí na povaze produktů hydratace a kontaminujících látek. Fyzikální zapouzdření se týká povahy produktů hydratace, hustoty a struktury pasty. [16]

2.7.1. Úprava odpadů před solidifikací

V přítomnosti těžkých kovů nebo jiných anorganických látek dochází k převedení nebezpečných složek odpadu do málo rozpustné formy. Při aplikaci fixačních metod, které jsou založeny na inkorporaci odpadu do roztavené hmoty např. síry nebo asfaltu, je důležité odstranit vlhkost nebo těkavé složky odpadu, protože by mohlo dojít k pění. Mezi další úpravy odpadů patří odstranění vysoce toxické složky odpadu od méně nebezpečných látek, nebo převedení pastovitých, kapalných nebo prachových forem nebezpečných odpadů do granulované formy, která usnadňuje dokonalé míšení s obalovou látkou používanou při solidifikaci. [30]

2.7.2. Technologie trvalého uložení odpadu

Pro trvalé uložení odpadu existují dvě možnosti, a to zpevňování odpadu hydraulickými pojivy a v tuhoucích taveninách. [30]

Hydraulickými pojivy používanými pro zpevňování odpadů jsou nejčastěji používány portlandské cementy vyšších pevnostních tříd, struskoportlandské cementy a struskové cementy s vysokými sorpčními vlastnostmi a speciální rychlovazné cementy, mezi které se řadí jemně mleté portlandské cementy, bezsádrovcové cementy nebo hlinitanové cementy. Nejpoužívanější metodou je cementace, při které se odpad mísí s cementem za přídavku písku

a retardačních činidel. Tato metoda je vhodná pro anorganické materiály, jako je popílek nebo kaly z čistíren, a provádí se za normálních teplot. Nevýhodou cementace je zvýšení původního objemu odpadu až dvojnásobně. [30]

Pro zpevňování odpadu v tuhoucích taveninách se používají metody vitrifikace a bitumenace. Při vitrifikaci se odpad vytaví pomocí sklotvorných látek. Takto vzniklá fritta se používá k výrobě např. stavebních dílců nebo obkladaček. Tato metoda lze použít při spalování organických materiálů za vzniku inertního skla. Při vitrifikaci popílků při teplotě 1200 °C lze získat kondenzací par koncentrát, který obsahuje kovy Zn, Pb, Cu, Ag, a Cd, a který lze dále zpracovat v hutnickém průmyslu. [30]

Při bitumentaci se vyžaduje odvodnění zpracovávaných odpadů. Dochází k mísení roztaveného materiálu s odpadem. Odpadový materiál se vysuší, a vhání se do roztaveného materiálu, kde dochází k homogenizaci a po následném ochlazení tuhne. Produkt má větší hydrolytickou odolnost a dosahuje většího naplnění matrice. Produkt se používá pro přípravu podkladových šterkových koberců nebo vozovek. Tato metoda se využívá zejména pro fixaci kalů a kapalných koncentrátů. [30]

2.8. Stabilizace portlandského cementu

Portlandský cement se používá jako pojivo při tuhnutí a stabilizaci odpadů. Slínek portlandského cementu se vyrábí zahříváním směsi vápence a jílu na teplotu 1450 °C. Používají se tavidla, zejména oxidy hliníku a železa. Slínek se smísí s 2 % sádry za vzniku portlandského cementu o složení 50 – 70 % alitu, 20 – 30 % belitu, 5 – 12 % hlinitanu, 5 – 12 % feritu a 2 % sádry. [31]

Bezvodý cement se dále mísí s vodou za vzniku hydratované fáze. Hydratační proces cementu je exotermický proces, během kterého se vytváří nové sloučeniny, které mění strukturu a složení cementu během jeho stárnutí. Rychlost těchto změn se upravuje použitím sádry, a to za účelem maximální pevnosti a trvanlivosti cementu. [32]

Během hydratačního procesu může dojít k začlenění iontů do hydratovaného cementu. Existuje několik možností začlenění odpadních iontů tohoto cementu, nejvýznamnější je však zapouzdření do struktury. [32]

Portlandský cement se využívá jako možnost stabilizace pro těžké kovy a radioaktivní odpad. Používá se primárně pro vázání kovových polutantů, jako jsou Cr, Pb, Ba, Se, Zn, Ag, Hg, As, Cd. [32]

Některé kovy mohou s cementovou pastou reagovat a ovlivňovat tak vytvrzování a pevnost v počáteční fázi hydratace. Jedná se zejména o chloridy Mn, Co, Ni, Cu a Zn, které interagují s křemičitanem a hlinitanem v cementu za tvorby komplexů. [2]

2.9. Stabilizace těžkých kovů alkalicky aktivovanými materiály

Těžké kovy tvoří významnou složku průmyslových a zbytkových odpadů, a je nutné zabránit jejich uvolnění do životního prostředí. [28] Alkalicky aktivované materiály představují ideální pojivo pro stabilizaci těžkých kovů, a to díky nízké permeabilitě, dobré odolnosti vůči kyselinám a dlouhé životnosti. [33] Vyluhovatelnost kovových odpadů ze stabilizovaných alkalicky aktivovaných materiálů je nižší než u zpevněných odpadů stabilizovaných portlandským cementem. [28]

Stabilizace těžkých kovů může probíhat několika imobilizačními mechanismy, jako je sorpce, chemická inkorporace, mikro- nebo makroenkapsulace. Sorpce těžkých kovů zahrnuje

fyzikální adsorpci a chemickou adsorpci. Fyzikální adsorpce se vyskytuje, pokud jsou kontaminanty v roztoku přitahovány k povrchům částic kvůli opačnému náboji částic. Chemická adsorpce se týká vysoké afinity a specifické adsorpce, která se vyskytuje prostřednictvím kovalentní vazby. Při srážení produktů hydratace aktivovaného cementu může docházet k adsorpci iontů těžkých kovů na povrch produktů za vzniku pevného roztoku, který mění strukturu a rozpustnost. [31]

Dominantním mechanismem stabilizace těžkých kovů je chemické srážení. Těžké kovy mohou být vysráženy ve formě hydroxidů, uhličitánů, síranů nebo křemičitanů. Vysrážení těžkých kovů s hydroxidy nastává, pokud se hodnota pH roztoku rozpuštěných iontů kovu zvýší na optimální úroveň pro daný kov. [31]

Stabilizovaný odpad je citlivý na fyzikální a chemické degradační procesy. Citlivost závisí na permeabilitě, chemickém a mineralogickém složení a mikrostruktuře. Při vystavení stabilizovaného odpadu vzduchu dochází k napadání struktury oxidem uhličitým, sírany, chloridy, vodou a degradačními produkty organických látek. Chemické procesy, jako hydratace nebo karbonace, mohou způsobit změny pórovitosti. Dále může docházet k expanzi, praskání a ztrátě pevnosti. [31]

Mechanismus stabilizace těžkých kovů v alkalicky aktivovaných materiálech není zcela objasněn. Řada těžkých kovů přítomných v odpadních materiálech je pevně uzavřena do 3D matrice geopolymery. Mechanismus stabilizace závisí na prvku, který má být imobilizován. [32] Při syntéze geopolymery může dojít k začlenění kovů, jako jsou např. Co, Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Pd, As, Ra a U do jejich trojrozměrné sítě. Kovy se nevyskytují v krystalové matici ale v amorfní formě. Struktura geopolymery je různě ovlivněna kovovými ionty, a to zejména kvůli rozdílům v poměru atomů, elektronegativitě a reaktivitě. Těžké kovy mohou také reagovat s hlinitany a křemičitany za vzniku nových sloučenin. [5] Geopolymery na bázi popílku také účinně imobilizují Pb, protože se vysráží ve formě nerozpustného křemičitanu Pb_3SiO_5 . Na rozdíl od toho by Cr^{6+} mohl být vyloučen ve formě vysoce rozpustného Na_2CrO_4 . [28]

Naopak u imobilizace prvků As, B, Mo, Se, V a W byla zjištěna jejich vyšší koncentrace ve výluzích geopolymery. Jde tedy o slabou chemickou imobilizaci. Geopolymerace tedy není vhodná metoda, pokud není zajištěno silné a dlouhotrvající fyzikální zapouzdření. Účinnost retence závisí na obsahu kovu, vývoji materiálu a podmínkách loužení, zejména pH. [34]

2.9.1. Stabilizace mědi v alkalicky aktivovaných materiálech

Měď je v alkalicky aktivovaných materiálech imobilizována s menší účinností, než je tomu např. u olova. Důvodem je menší iontový poloměr mědi, díky němuž je měď mobilnější a snadněji probíhá difúze a vyluhování v porovnání s kobaltem nebo niklem. Při stabilizaci mědi vykazují vyšší účinnost sodné aktivační roztoky než draselné. [35]

2.9.2. Stabilizace niklu v alkalicky aktivovaných materiálech

Nikl je považován za jeden z těžkých kovů. Způsobuje onemocnění poškozující kůži, renální systém, plicní a trávicí systém. [6] Nikl může být imobilizován v geopolymery na bázi metakaolinů. [36] Nikelnaté ionty se snadno začleňují do popílku a polymerují se silikátovými jednotkami. Popílek je vhodný pro imobilizaci niklu. [37]

2.9.3. Stabilizace kobaltu v alkalicky aktivovaných materiálech

Geopolymery silně adsorbují kobalt v závislosti na hodnotě pH a koncentraci kobaltnatých iontů v roztoku. [16] Kobalt se fixuje v trojrozměrné struktuře popílku. Hlavní mechanismus imobilizace kobaltu je fyzikální zapouzdření a chemická stabilizace. [38, 39]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie a suroviny

- Vysokopeční struska Štramberk
- Vysokoteplotní popílek – elektrárna Počeradý
- Na vodní sklo: 15,52 % Na₂O, 33,72 % SiO₂, křemičitý modul M = 2,24
- Demineralizovaná voda
- Cu(NO₃)₂·3H₂O p.a.
- Ni(NO₃)₂·6H₂O p.a.
- Co(NO₃)₂·6H₂O p.a.

3.2. Příprava matric

Všechny typy matric byly připraveny stejným postupem. Pasty byly míchány v normované laboratorní míchačce MI-CM5AX firmy Beton system. Koncentrace alkalického aktivátoru byla 8 % Na₂O k hmotnosti strusky/popílku. Vodní součinitel w/s, tedy poměr hmotnosti vody k hmotnosti použité strusky nebo popílku, byl pro přípravu pasty ze strusky 0,33 a pro přípravu pasty z popílku 0,38. Na přípravu matric s přidavkem mědi byla použita Cu²⁺ ve formě soli Cu(NO₃)₂·3H₂O, s přidavkem niklu byl použit Ni²⁺ ve formě soli Ni(NO₃)₂·6H₂O, a s přidavkem niklu byl použit Co²⁺ ve formě soli Co(NO₃)₂·6H₂O. Přidávky kovů byly přidány v poměru 1 % kovu k strusce/popílku.

Směs strusky/popílku, sodného vodného skla a demineralizované vody byla míchána a následně dávkována do vymazaných ocelových forem. Matrice z vysokopeční strusky byly umístěny do igelitového sáčku, aby nedocházelo k nadměrnému odpařování vody a ke smrštění. Matrice byly uchovány po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Matrice z vysokoteplotního popílku byly uloženy do igelitového sáčku a byly uloženy na 24 hodin do sušárny při teplotě 60 °C. Po jednodenním tuhnutí a tvrdnutí se matrice odformovaly za vzniku trámečků 20x20x100 mm. Po dalších 27 dní byly matrice uloženy v zrací vaně při laboratorní teplotě.

Pro referenční vzorky byla použita matrice portlandského cementu s příměsí kovů. Vodní součinitel w/s byl 0,3. Na přípravu matric s přidavkem kovu byly použité stejné soli jako při přípravě vzorků struskové a popílkové matrice. Přidávky kovů byly přidány v poměru 1 % kovu k portlandskému cementu. Pasta byla dávkována do vymazaných ocelových forem, které se umístily do igelitového sáčku podobně, jako u přípravy vzorků alkalicky aktivované strusky. Po jednodenním tuhnutí a tvrdnutí při laboratorní teplotě se referenční vzorky odformovaly a po 27 dnů byly vzorky uloženy ve zrací vaně při laboratorní teplotě.

3.3. Měření mechanických vlastností

Měření pevnosti v tlaku probíhalo na lisu Desttest 3310 firmy Beton system. Pro měření pevnosti v tlaku byl použit lis BS-300. Mechanické vlastnosti byly měřeny po 1 a 28 dnech zrání. Nárůst tlaku během měření byl 2,4 kN.s⁻¹ a hydraulický offset byl 24 %.

3.4. Vodné výluhy

Vodné výluhy byly prováděny na základě normy ČSN EN – 12457-4 po 28 dnech zrání. Prvně byla zjištěna hmotnost trámečku, který byl následně umístěn do nádoby s přidavkem desetinásobku demineralizované vody. Láhev byla umístěna do třepačky po dobu 24 ± 0,5

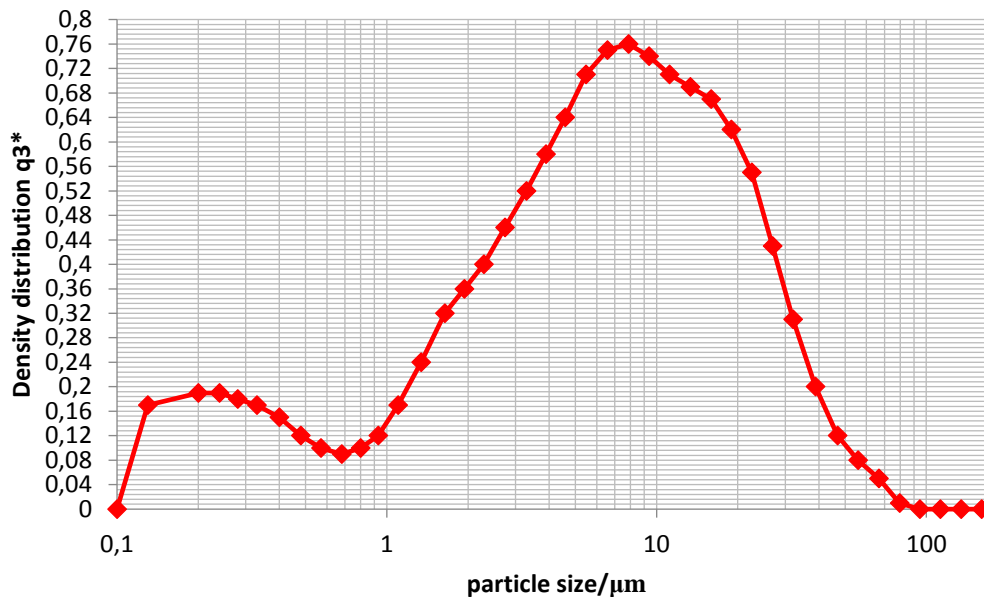
hodiny. Otáčení nádoby bylo plynulé způsobem „hlava-pata“ při rychlosti 10 ot/min. Následně byly láhve se vzorky vyjmuty a částice byly nechány po dobu 15 ± 5 minut sedimentovat. Dále byla provedena filtrace na filtru o pórovitosti $0,40 \mu\text{m}$ a měření pH filtrátu.

3.5. Charakteristika vstupních surovin

3.5.1. Velikost částic

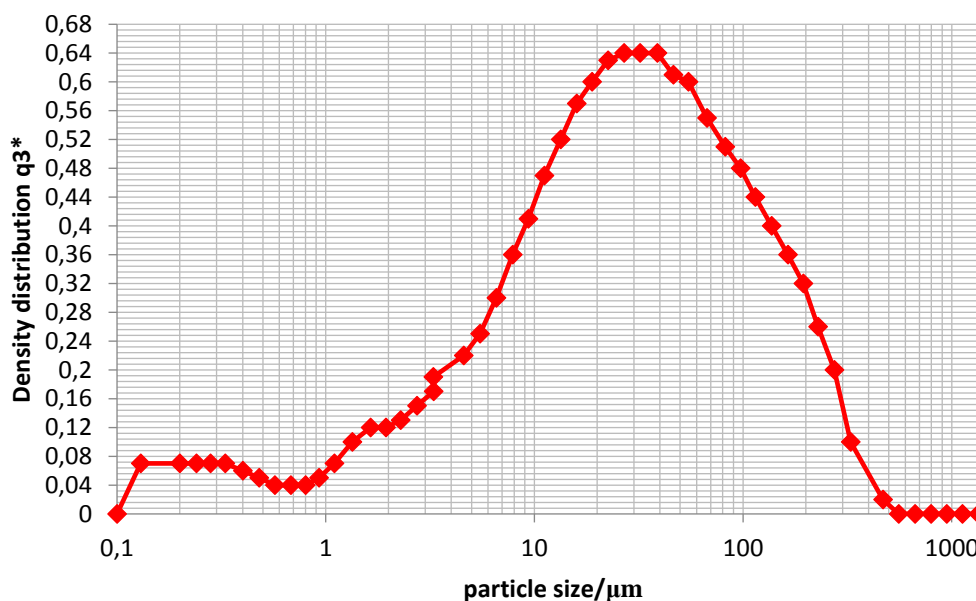
Laserová difrakce patří mezi preferované metodiky měření velikosti částic. Jde o techniku hromadného měření částic, které kontinuálně proudí měřicí celou. Na částicích dochází k difrakci laserového svazku. Rozptýlený paprsek je detekován na detektorech. Informace o velikosti a tvaru částic jsou obsaženy v difrakčním obraze, a pomocí Fourierovy transformace se převádí na distribuční křivku. [40,41] Měření velikosti částic bylo provedeno na přístroji Helos firmy Sympatec.

$x_{10} = 0,38 \mu\text{m}$, $x_{50} = 6,29 \mu\text{m}$, $x_{90} = 24,12 \mu\text{m}$, $x_{99} = 51,42 \mu\text{m}$



Obrázek 5: Velikost částic – struska

$x_{10} = 2,40 \text{ } \mu\text{m}$, $x_{50} = 27,40 \text{ } \mu\text{m}$, $x_{90} = 145,65 \text{ } \mu\text{m}$, $x_{99} = 300,48 \text{ } \mu\text{m}$



Obrázek 6: Velikost částic - popílek

Z analýzy velikosti částic vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku vyplývá, že nejmenší částice obsahuje struska, kde 50 % částic je menší než $7 \text{ } \mu\text{m}$ a prakticky všechny částice jsou menší než $52 \text{ } \mu\text{m}$. Největší zastoupení mají částice s velikostí $7,9 \text{ } \mu\text{m}$. U popílku je 50 % částic menší $28 \text{ } \mu\text{m}$ a prakticky všechny částice jsou menší než $301 \text{ } \mu\text{m}$. Největší zastoupení mají částice v rozmezí $27 - 39 \text{ } \mu\text{m}$.

Z výsledků mechanických vlastností matic vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku vyplývá, že velikost částic není rozhodujícím faktorem pro pevnost jednotlivých vzorků matic. Rozhodujícím faktorem je spíše obsah amorfni fáze nebo složení strusky a popílku.

3.5.2. Měrný povrch

Stanovení měrného povrchu pomocí BET teorie je založeno na fyzikální adsorpci plynů na vnějších a vnitřních površích porézního materiálu. Zkoumaný materiál, který je v rovnováze s určitým plynem určité teploty a tlaku, absorbuje určité množství plynu, které závisí na tlaku par a je úměrné celkovému vnějšímu a vnitřnímu povrchu materiálu. [42]

Stanovení měrného povrchu pomocí BET teorie probíhalo na přístroji Chembet. Použitým plynem byl dusík.

Měrný povrch popílku byl stanoven na $7,486 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, měrný povrch strusky byl stanoven na $1,640 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Z výsledků je patrné, že částice popílku jsou podstatně menší než částice strusky.

Měrný povrch strusky a popílku byl dále analyzován permeabilní metodou dle Blaina.

Stanovení jemnosti mletí cementu, permeabilní metoda dle Blaina, je určena pro zkoušku propustnosti vzduchu přes cementové lůžko. Charakterizuje tak jemnost cementu. [43]

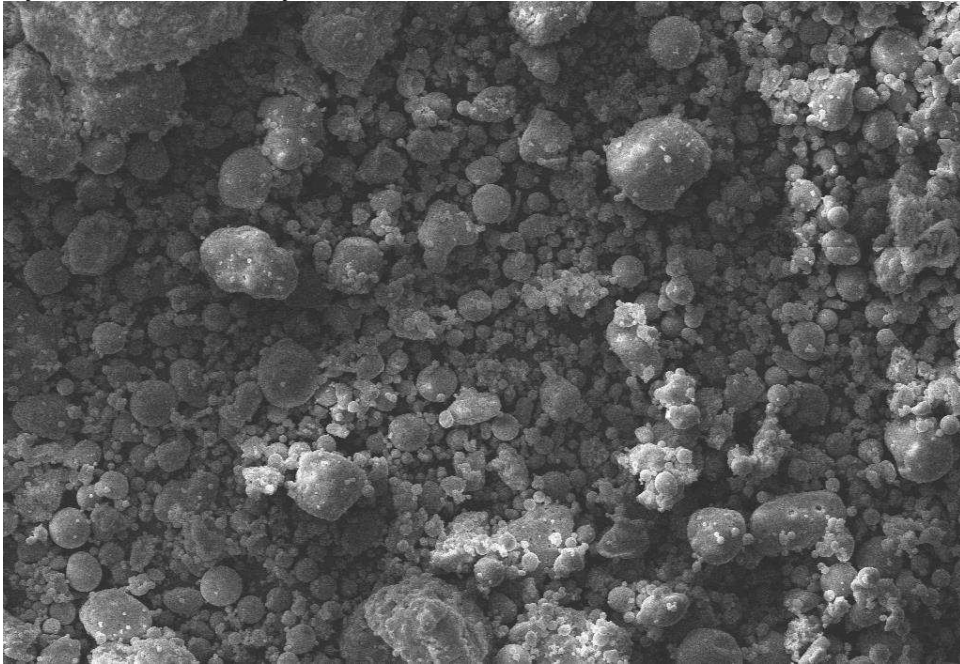
Stanovení permeabilní metodou dle Blaina probíhalo za laboratorní teploty. Měrný povrch standardního cementu byl $0,4150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Měrný povrch popílku byl stanoven na $0,43088 \text{ m}^2/\text{g}$ a měrný povrch strusky byl stanoven na $0,35395 \text{ m}^2/\text{g}$. Rozdíl měrných povrchů popílku a strusky měřených permeabilní metodou dle Blaina potvrzuje, že byl popílek tvořen menšími částicemi než struska.

Rozdíl mezi hodnotami měrných povrchů naměřených BET a permeabilní metodou dle Blaina může být způsoben pórovitostí a drsností povrchu částic. Pokud jsou částice porézní nebo mají drsný povrch, měrný povrch stanovený BET bude větší než u metody dle Blaine. U permeabilní metody dle Blaina hraje významnou roli typ vzorku, neboť standardem byl cement.

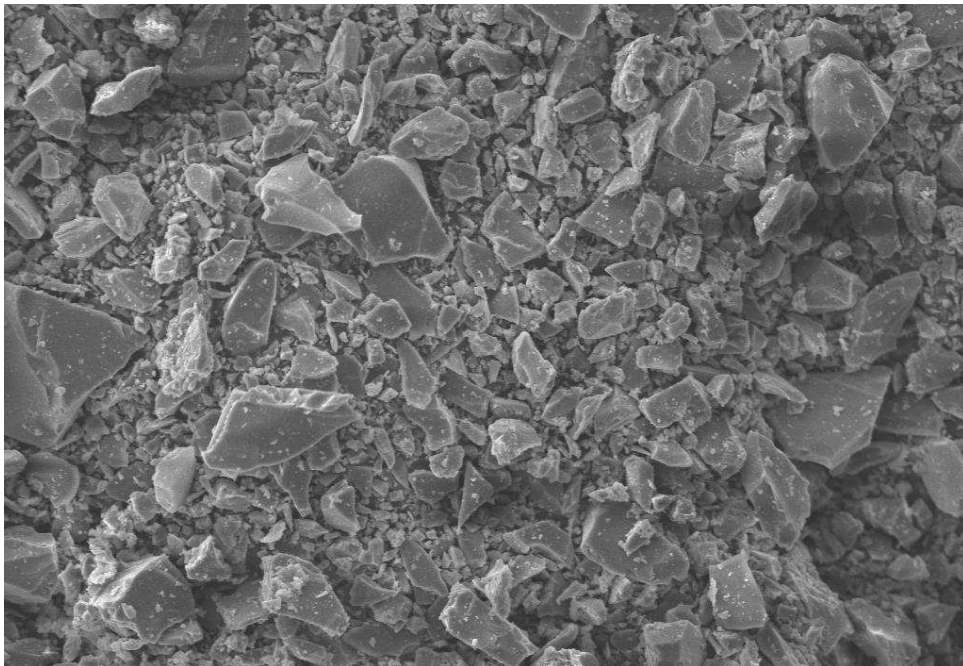
3.5.3. SEM analýza

Na obrázku 7 je patrné, že je vysokoteplotní popílek je tvořen kulovitými částicemi různé velikosti. Tyto částice mohou být duté nebo mohou obsahovat další částice.



Obrázek 7: SEM analýza vysokoteplotního popílku

Vysokopeční struska (Obrázek 8) je tvořena nepravidelnými podlouhlými zrny různé velikosti s ostrými hranami.



Obrázek 8: SEM analýza vysokopeční strusky

3.5.4. XRD analýza

XRD analýza vstupních surovin prokázala, že vysokopecní struska je tvořená amorfní fází. Hlavní krystalickou fází je kalcit, merwinit a melilit. U vysokoteplotního popílku je hlavní krystalickou fází mulit, křemen a oxidy železa. Vysokoteplotní popílek má převážně amorfní charakter.

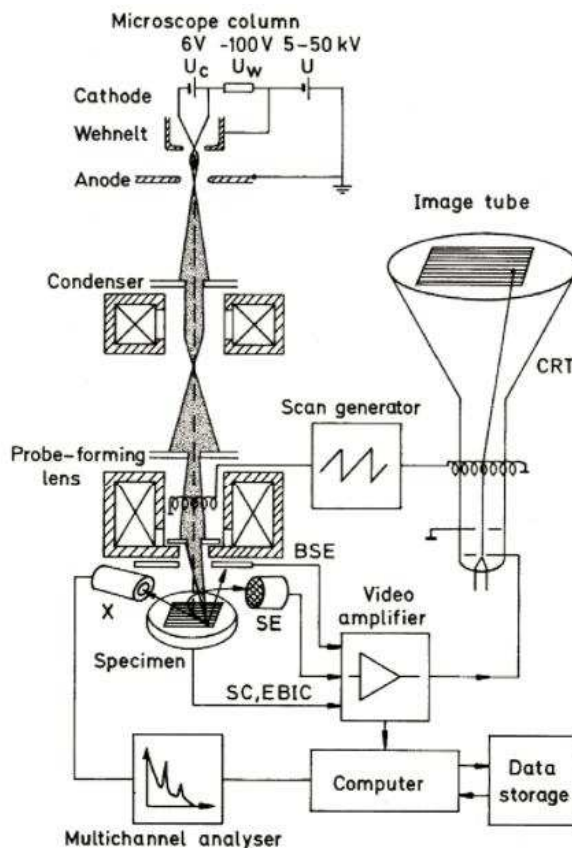
3.6. Přístroje

3.6.1. SEM

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) zkoumá mikroskopickou strukturu skenováním povrchu vzorku s vysokým rozlišením a vysokou hloubkou ostrosti [44]

Elektrony jsou emitovány z katody, následně jsou urychleny napětím a zaostřeny do úzkého svazku. [45] Paprsek následně skenuje povrch vzorku. Díky vysoké hloubce ostrosti vzniká trojrozměrný obraz povrchu vzorku. Elektronové signály emitované ze vzorku se shromažďují detektorem, zesilují se a generují obraz povrchu. Během interakce elektronů může docházet k pružné srážce za vzniku zpětně rozptýlených elektronů (BSE) nebo k nepružné srážce za vzniku sekundárních elektronů (SE). BSE se od vzorku odchylují ve velkých úhlech s malou ztrátou energie, naopak SE se odchylují v malých úhlech, ale vykazují mnohem nižší energii oproti BSE. SE jsou primární signály pro dosažení topografického kontrastu, naopak BSE se využívají pro tvorbu kontrastu elementární kompozice. [44]

Byla provedena vstupní analýza popílkové a struskové matrice. Matrice byly analyzovány na přístroji EVO LS 10 od firmy Carl Zeiss. Urychlovací napětí bylo 15 kV, vakuum $2,6 \cdot 10^{-3}$ Pa. Byla vybrána část trámečku, který byl pozlacen a analyzován.



Obrázek 9: Princip SEM [45]

3.6.2. ICP-OES

Nejrozšířenější aplikací ICP-OES je analýza roztoků, která vyžaduje převedení pevných vzorků do roztoku. ICP-OES je aplikovatelná při analýze biologických kapalin, tělních tekutin, vod, nafty, půdních výluhů, extraktů a eluátů. [46]

Plazmové zdroje využívají stejnosměrných plasmových trysek stabilizovaných stěnami a proudem plynu. K přenosu energie do plazmatu se využívá vysokofrekvenční pole. Vzniká plazma s vysokou hustotou a teplotou, vytékající z anodových prostorů ke stabilizované katodě. Do místa střetu dvou anodových oblastí plazmatu o vysoké hustotě se zavádí aerosol analyzovaného roztoku vzorku. Vysoká teplota umožňuje excitaci atomových a iontových čar. [46]

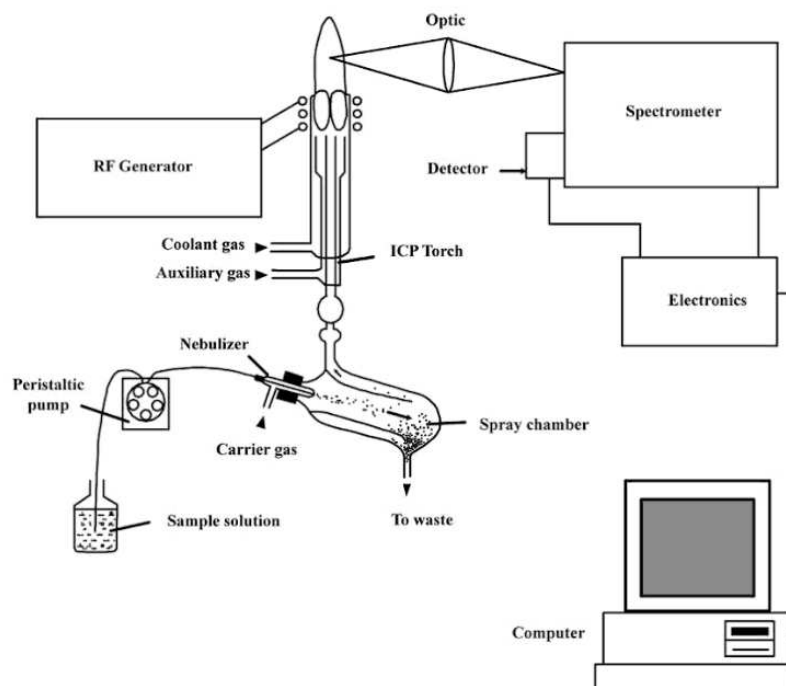
Výboj ICP vzniká za atmosférického tlaku v proudu plynu, nejčastěji argonu, v soustavě koncentricky uspořádaných žarupevných trubic, které jsou umístěny koaxiálně v indukční cívce. Cívka je tvořena dvěma až pěti závity, které jsou chlazeny vodou. Do cívky dodává energii vysokofrekvenční generátor. [46] Výboj je iniciován pomocí ionizace vysokofrekvenčního výboje z Teslova transformátoru nebo indukčně zahřátým uhlíkem. Vytvořené elektrony jsou urychleny pomocí vysokofrekvenčního elektromagnetického pole a nárazem ionizují další atomy argonu. Dochází ke vzniku lavinovité ionizace, která ustavuje nepřetržitý výboj. Energie nepřetržitého výboje je dodávána vysokofrekvenčními proudy indukovanými v povrchové vrstvě plazmatu. [47]

Výboj ICP má dvě základní oblasti, indukční zónu, ve které dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu, a analytický kanál, v němž je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem a kde dochází k odpařování vzorku, atomizaci, ionizaci a excitaci volných atomů a iontů. [46,47]

Analýza proběhla na přístroji Horiba Jobin Yvone, typ Ultima 2. Nastavení ICP-OES je zobrazeno v tabulce č.1.

Tabulka 1: Nastavení ICP-OES:

Napětí fotonásobiče [V]	750
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



Obrázek 10: Optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou [48]

3.6.3. XRD

Rentgenová difrakce je nedestruktivní technika pro charakterizaci krystalických materiálů. Poskytuje informace o struktuře krystalu, o velikosti zrn nebo o krystalových vadách. Rentgenová difrakce je založena na konstruktivní interferenci monochromatických rentgenových paprsků a krystalického vzorku. Rentgenové paprsky jsou generovány katodovou trubicí, dále jsou filtrovány za vzniku monochromatického záření, které je kolimováno a směřováno k vzorku. Vzorek s detektorem se otáčejí, zaznamenává se intenzita odražených rentgenových paprsků. Interakce paprsku se vzorkem tvoří konstruktivní interferenci a difrakční paprsek. Tento děj se řídí podle Braggova zákona:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

kde d je mezivzrostová vzdálenost, θ je úhel dopadu rentgenového svazku, n je celé číslo odpovídající řádu difrakce a λ je vlnová délka rentgenového záření, které vychází z rentgenky. [49]

XRD analýzy byly provedeny na přístroji Empyrean od firmy Panalytical. Vzorky byly měřeny za podmínek: skenovací osa – Gonio, počáteční pozice [2θ] 5; konečná pozice [2θ] 90; velikost jednotlivých kroků [2θ] 0,013; čas skenu jednoho kroku 95,880 s; materiál anody – Cu; K-Alpha1 1,5406 Å, K-Alpha2 1,5443 Å; nastavení generátoru 90 mA.

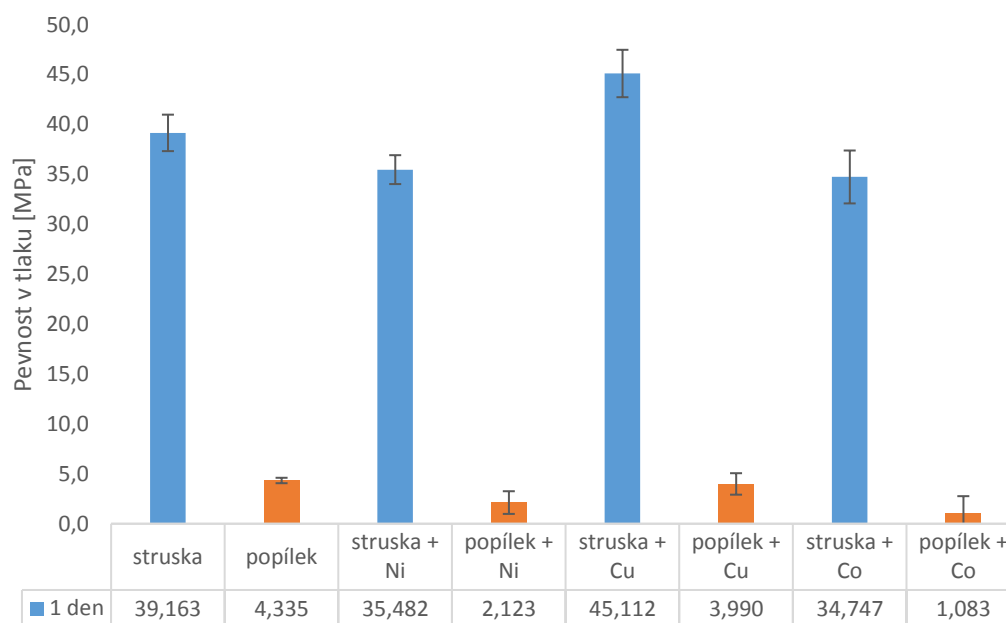
3.6.4. Porozimetrie

Měření probíhalo na rtuťovém porozimetru PoreMaster 33. Vzorky byly broušením upraveny do trámečků velikosti 20x6,5x6,5 mm. Následně byly zváženy a změřeny. Povrchové napětí rtuti bylo 480 erg/cm² a kontaktní úhel byl 140°. Při nízkotlakém měření byl rozsah tlaku stanoven na 0,2 – 50 PSIA, pro vysokotlaké měření byl rozsah tlaku stanoven na 20 – 33000 PSIA. Vyhodnocení výsledků proběhlo pomocí softwaru Poremaster.

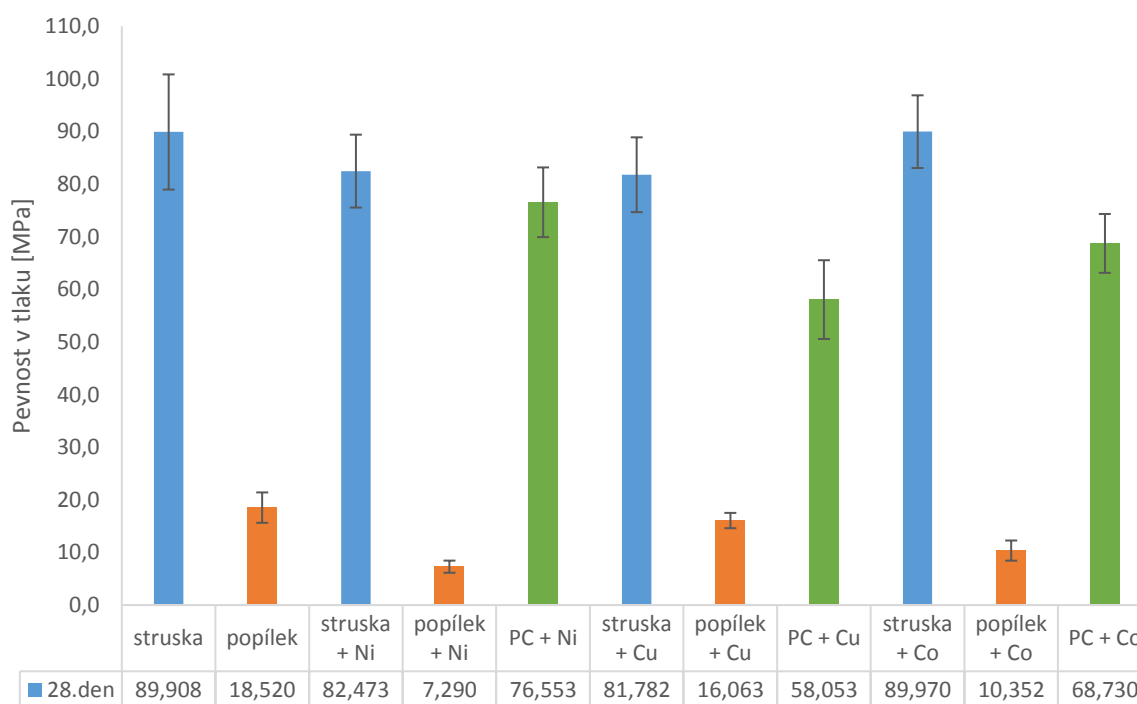
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů

Matrice pro zkoušku pevnosti v tlaku byly připraveny podle postupu uvedeného v kapitole 3.2. Pevnost v tlaku byla měřena po 1 a 28 dnech zrání. Výsledné hodnoty pevnosti v tlaku byly počítány 6 naměřených hodnot.



Obrázek 11: Pevnost v tlaku po 1 dnu zrání



Obrázek 12: Pevnost v tlaku po 28 dnech zrání

Na obrázku 11 je zobrazený graf pevnosti v tlaku po 1 dnu zrání. Z grafu je patrné, že přidavkem kovu klesá pevnost struskové matrice po 1 dni zrání. Pro přidavek niklu byl pokles pevnosti o 9,40 %, pro přidavek kobaltu byl pokles o 11,28 %. Výjimku tvoří přidavek mědi, u kterého pevnost v tlaku vzrostla o 15,19 %. Z grafu pevnosti v tlaku po 28 dnech je patrné, že pevnost u struskové matrice s přidavky kovu poklesla. Pro přidavek niklu činil pokles pevnosti v tlaku o 8,27 %, pro přidavek mědi činil pokles o 9,04 %. Naopak pevnost v tlaku u přidavku kobaltu v struskové matici odpovídala pevnosti v tlaku struskové matrice bez přidavku kovu.

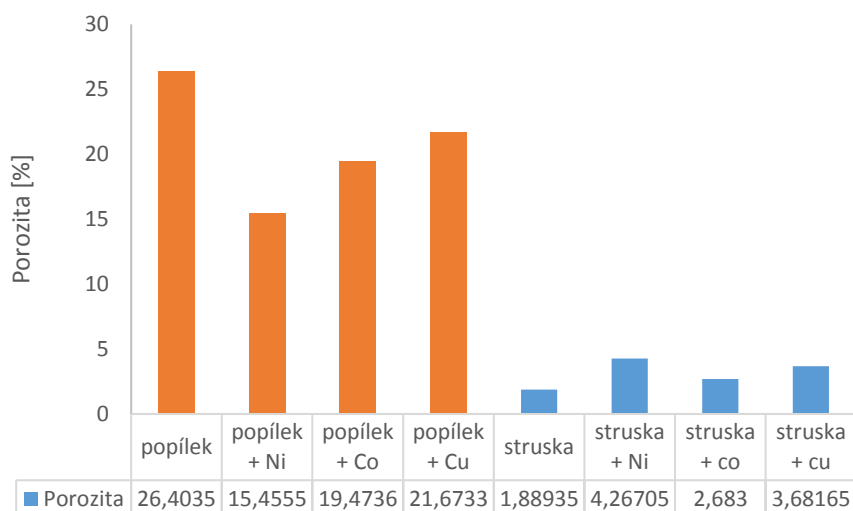
Pevnosti v tlaku pro alkalicky aktivovaný popílek s přidavkem kovu poklesly. Pevnosti v tlaku po 1 dni zrání klesly nejméně u přidavku mědi, kdy pevnost klesla o 7,96 %. Po 28 dnech zrání se snížila pevnost v tlaku u popílkových matic s přidavkem mědi o 13,27 %. Pro pevnosti v tlaku u přidavku kobaltu a niklu klesla o více než 50 %.

Z grafů je patrné, že je pevnost v tlaku 28. den podstatně vyšší oproti 1. dnu. V případě struskové matrice se pevnost v tlaku přibližně zdvojnásobila. Pevnost v tlaku popílkové matrice je 28. den trojnásobná až čtyřnásobná oproti pevnosti po 1 dnu zrání. Výjimku tvoří popílek s přidavkem Co, kde se pevnost zvýšila asi desetinásobně. Při srovnání obou matic je zřejmé, že pevnost v tlaku je podstatně vyšší pro struskové matrice. Přidavek kovu neovlivnil tvrdost struskové matrice, v případě popílkové matrice jsou patrné výkyvy hodnot, které jsou způsobeny statistickou chybou.

Při porovnání pevností v tlaku na obrázku 12 pro popílkové matrice, struskové matrice a matrice portlandského cementu bylo zjištěno, že po 28 dnech zrání má strusková matrice podstatně vyšší pevnost v tlaku oproti matici portlandského cementu. Naopak popílková matrice má pevnosti v tlaku přibližně poloviční v porovnání s maticí portlandského cementu.

4.2. Porozita matric

Vzorky struskových a popílkových matic s příměsemi byly podrobeny analýze porozity matic. Na obrázku 13 jsou zobrazeny hodnoty porozit pro jednotlivé vzorky. Z grafu je patrné, že porozita popílkových matic s příměsemi Ni, Co a Cu jsou nižší oproti popílkové matici bez příměsí. Oproti tomu strusková matrice bez příměsí má nižší porozitu než strusková matrice s příměsemi kovu. Při porovnání obou matic je zřejmé, že popílkové matrice mají podstatně vyšší porozitu materiálu oproti struskové matici, která je kompaktnější. Toto tvrzení lze potvrdit SEM analýzou uvedenou v kapitole 4.4 a 4.5.

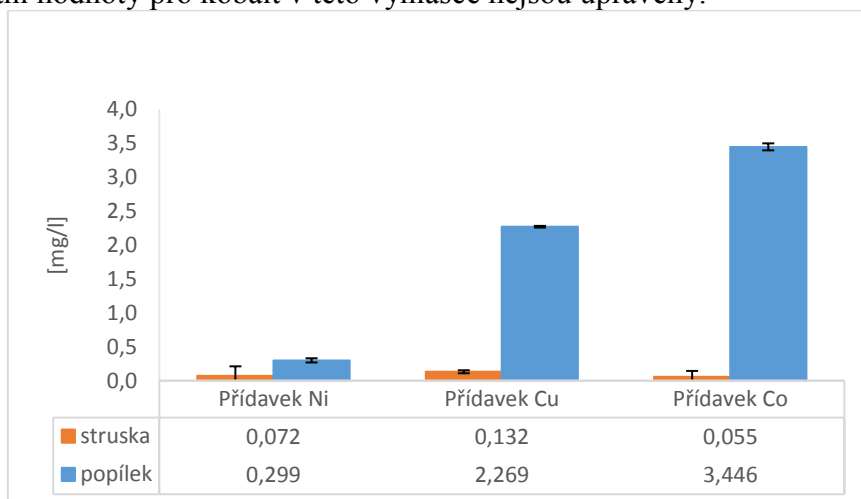


Obrázek 13: Porozita vzorků

4.3. Vyluhovací charakteristiky

Alkalicky aktivované matrice popílku a strusky byly podrobeny testům vyluhovatelnosti, podle postupu popsáno v kapitole 3.4. Pomocí metody ICP – OES byl stanoven obsah příměsí kovů v jednotlivých výluzích.

Z grafu na obrázku 14 vyplývá, že všechny sledované prvky jsou v alkalicky aktivních maticích dobře imobilizovány. Koncentrace jednotlivých prvků ve výluzích se pohybují v řádech jednotek. Koncentrace niklu a mědi splňují limity dané vyhláškou č. 294/2005 Sb. ve znění k 1. 1. 2018 O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Limitní hodnoty pro kobalt v této vyhlášce nejsou upraveny.



Obrázek 14: Vyluhování kovů z aktivovaných matic

Obsah niklu ve výluhu alkalicky aktivované strusky byl stanoven na 0,072 mg/kg a ve výluhu alkalicky aktivovaného popílku na hodnotu 0,299 mg/kg. Obsah mědi ve výluhu alkalicky aktivované strusky činil 0,132 mg/kg a ve výluhu alkalicky aktivovaného popílku 2,269 mg/kg. Obsah kobaltu ve výluhu alkalicky aktivované strusky byl 0,055 mg/kg, pro výluh alkalicky aktivovaného popílku pak 3,446 mg/kg. Z grafu na obrázku 14 je patrné, že struska je oproti popílku lépe fixuje dané příměsi kovů. Její struktura je kompaktnější oproti popílkové matici, jak je patrné z výsledků porozity v kapitole 4.2. Nejlépe se ve struskových

matricích vázal kobalt a nikl, méně pak měď. V popílkových matricích se naopak nejlépe vázal nikl, méně pak měď a kobalt. Obsah příměsí v matrici ovlivňuje také pevnost v tlaku, jak je uvedeno v kapitole 4.1. Celkově lze tvrdit, že obě matrice uspokojivě inhibují sledované prvky. K podobným zjištěním došel i T. Hanzlíček. [50]

Tabulka 2: Hodnoty pH výluhů po výluhu matric

	bez příměsí	příměs Ni	příměs Cu	příměs Co
struska	12,055	11,595	11,713	11,767
popílek	10,926	10,663	10,850	11,008

Z hodnot pH výluhů zobrazených v tabulce 2 je patrné, že příměsí niklu došlo u obou matric k poklesu pH. Stejně tak u příměsí mědi došlo k poklesu hodnoty pH oproti původním matricím. Hodnota pH struskové matrice s přidavkem kobaltu klesla, nicméně u popílkové matrice s příměsí kobaltu došlo k nepatrnému vzrůstu hodnoty. Z těchto hodnot lze usoudit, že čím nižší je hodnota pH výluhu, tím více příměsí se uvolní do výluhu. Příměsí pravděpodobně vytvořili sloučeniny stabilní v alkalickém prostředí a při snižování pH došlo k jejich vyluhování.

Tabulka 3: Koncentrace výluhů matrice portlandského cementu a hodnoty pH výluhů

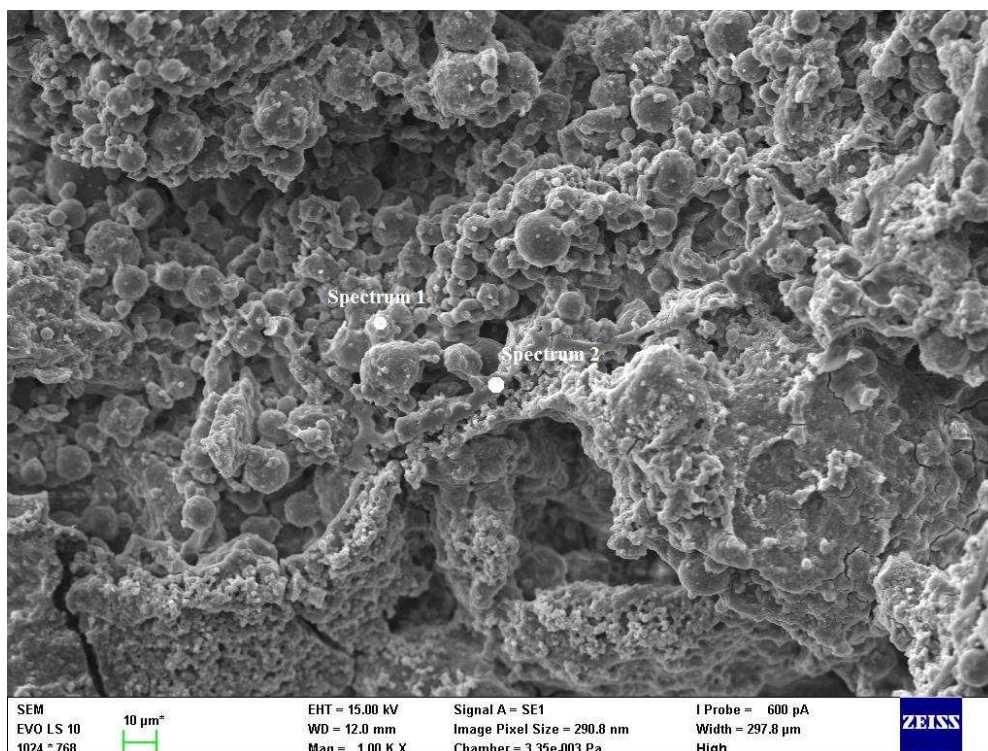
Příměs	Ni	Cu	Co
Koncentrace [mg/l]	0,027	0,031	Pod mezí detekce
pH	11,876	11,876	12,072

Při porovnání matrice portlandského cementu s popílkovými a struskovými matricemi je patrné, že vyluhovatelnost kovů je u matric portlandského cementu podstatně nižší než u struskových a popílkových matric. Hodnoty struskových matric se nepatrně blíží k hodnotám matric portlandského cementu, nicméně popílkové matrice vyluhují podstatně více příměsí v porovnání s matricí portlandského cementu. Hodnoty pH jsou v porovnání s popílkovými a struskovými matricemi vyšší, lze tedy usoudit, že se do výluhu uvolnilo minimální množství příměsí.

4.4. SEM analýza popílkových matric

Pomocí SEM analýzy byla zobrazena mikrostruktura jednotlivých popílkových matric s příměsemi po 28 dnech zrání. Na vybraných místech matrice byla provedena prvková analýza. Byly vybrány dvě místa, jedno se zřetelným výskytem příměsí a druhé, jako srovnávací místo ve struktuře matrice bez zřetelné přítomnosti kovu. V mikrostruktuře popílkové matrice je patrná pojivová fáze, která není zcela kompaktní. Místa jsou viditelné kulovité částice popílku různé velikosti.

Na obrázku 15 je snímek mikrostruktury popílkové matrice s přidavkem niklu. V místech „Spectrum 1“ a „Spectrum 2“ byla provedena prvková analýza popílkové matrice. V tabulce 4 je uvedeno procentuální zastoupení prvků zjištěných v místě „Spectrum 1“. V tomto místě byl zjištěn vysoký obsah kyslíku, křemíku a hliníku. K podobnému výsledku došla i B. Kutchko při charakterizaci vysokoteplotního popílku SEM analýzou. [51] V matrici byla zjištěna přítomnost niklu v procentuálním zastoupení 0,25 atom. %. Lze usoudit, že se nikl vyskytuje také ve struktuře popílkové matrice ve formě reziduí.



Obrázek 15: Snímek popílkové matrice s přidavkem Ni

Tabulka 4: Prvková analýza místa "Spectrum 1"

Prvek	Atomová %
C	6,14
O	62,66
Na	2,89
Mg	0,42
Al	9,31
Si	16,15
K	0,82
Ca	0,18
Ti	0,24
Fe	0,94
Ni	0,25
Total:	100.00

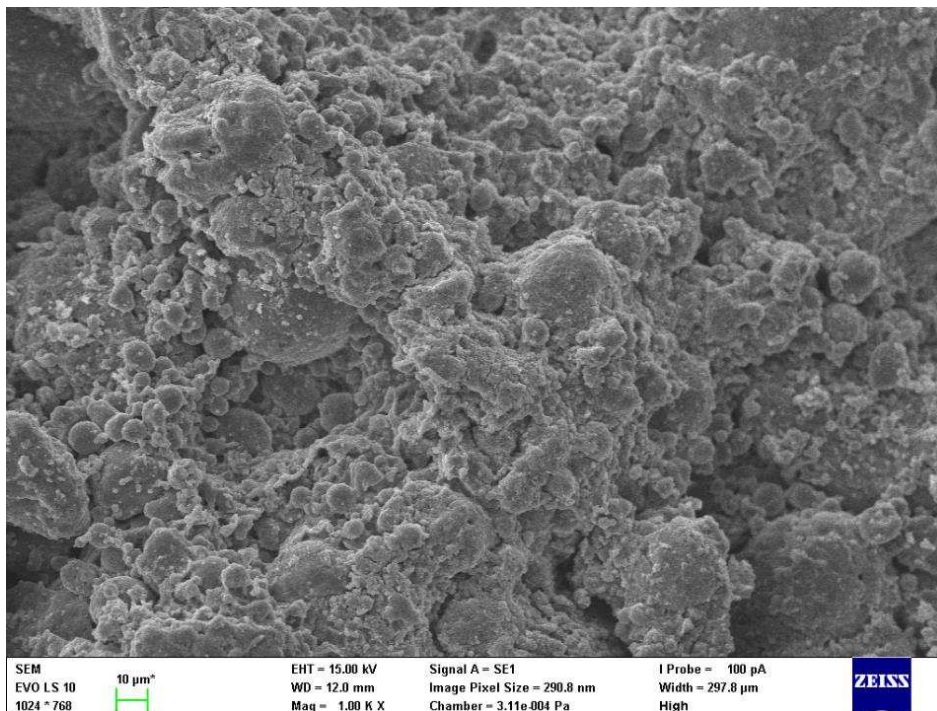
Výsledky prvkové analýzy v místě „Spectrum 2“ je uvedeno v tabulce 5. V tomto místě byl zjištěn vysoký obsah kyslíku, niklu a křemíku. Ve vyšším zastoupení se v tomto místě vyskytují prvky sodík a uhlík. Značné zastoupení uhlíku je pravděpodobně způsobeno karbonatací matrice.

Obsah niklu dosahoval v tomto místě 15,66 atom. %. Ze snímku je patrné, že se nikl kumuluje ve struktuře popílku, a na základě prvkové analýzy je pravděpodobné, že se nikl adsorbuje na matrici.

Tabulka 5: Prvková analýza místa "Spectrum 2"

Prvek	Atomová %
C	10,10
O	58,87
Na	4,63
Al	0,16
Si	9,95
K	0,16
Fe	0,48
Ni	15,66
Celkově	100,00

Na základě vyššího zastoupení kyslíku a niklu v alkalicky aktivovaném popílku je možné, že je nikl navázán ve formě oxidu NiO nebo hydroxidu Ni(OH)₂, jejich přítomnost nebyla touto metodou zcela potvrzená.



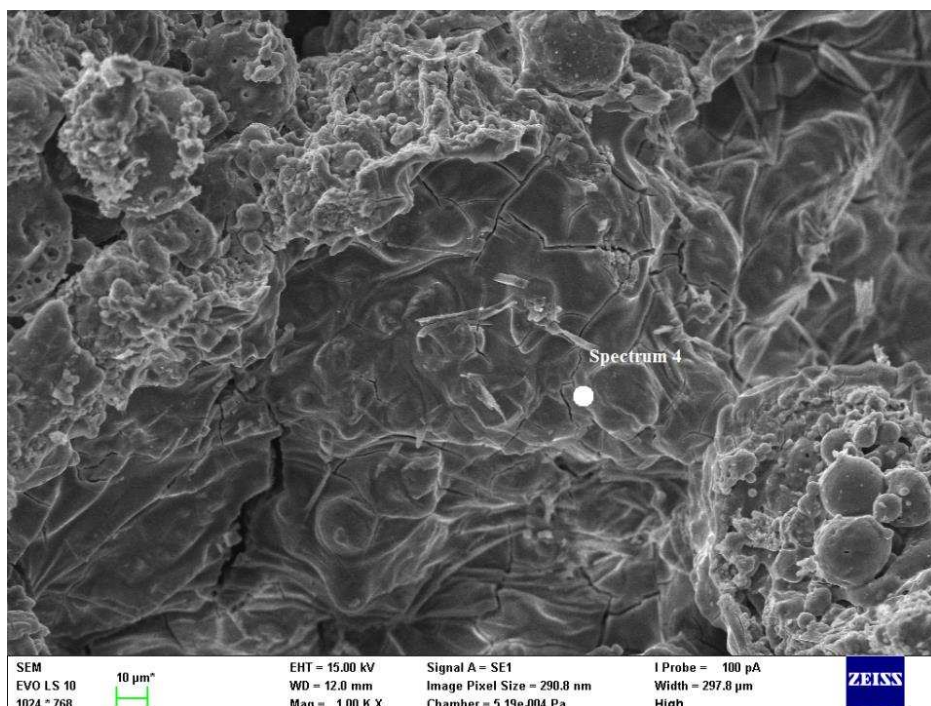
Obrázek 16: Snímek popílkové matrice s přidavkem Co

Ve struktuře popílkové matrice s přidavkem kobaltu bylo prvkovou analýzou (Tabulka 6) zjištěno nepatrné množství kobaltu. V místě „Spectrum 3“ dosahoval kobalt zastoupení 0,97 atom. %. Nebyla prokázána kumulace kobaltu v popílkové matrici. Výsledky SEM analýzy vzorku mohou být ovlivněny místem odběru vzorku.

Tabulka 6: Prvková analýza místa "Spectrum 3"

Prvek	Atom. %
C	13,47
O	49,22
Na	8,07
Mg	0,29
Al	6,03
Si	19,90
K	0,89
Ca	0,58
Ti	0,32
Fe	0,25
Co	0,97
Celkově	100,00

V popílkové matrici s přidavkem mědi bylo v místě „Spectrum 4“ prokázáno prvkovou analýzou (Tabulka 7) značné množství kyslíku, křemíku a mědi. Ve vyšším zastoupení se v místě nachází uhlík a sodík. Měď byla ve struktuře kumulovaná v určitých místech v zastoupení 33,22 atom. %. Lze tedy předpokládat, že se měď mísí v místě kumulace s matricí. Vzhledem k vyššímu zastoupení kyslíku je pravděpodobné, že se kobalt váže ve formě oxidu nebo hydroxidu.



Obrázek 17: Snímek popílkové matrice s přidavkem Cu

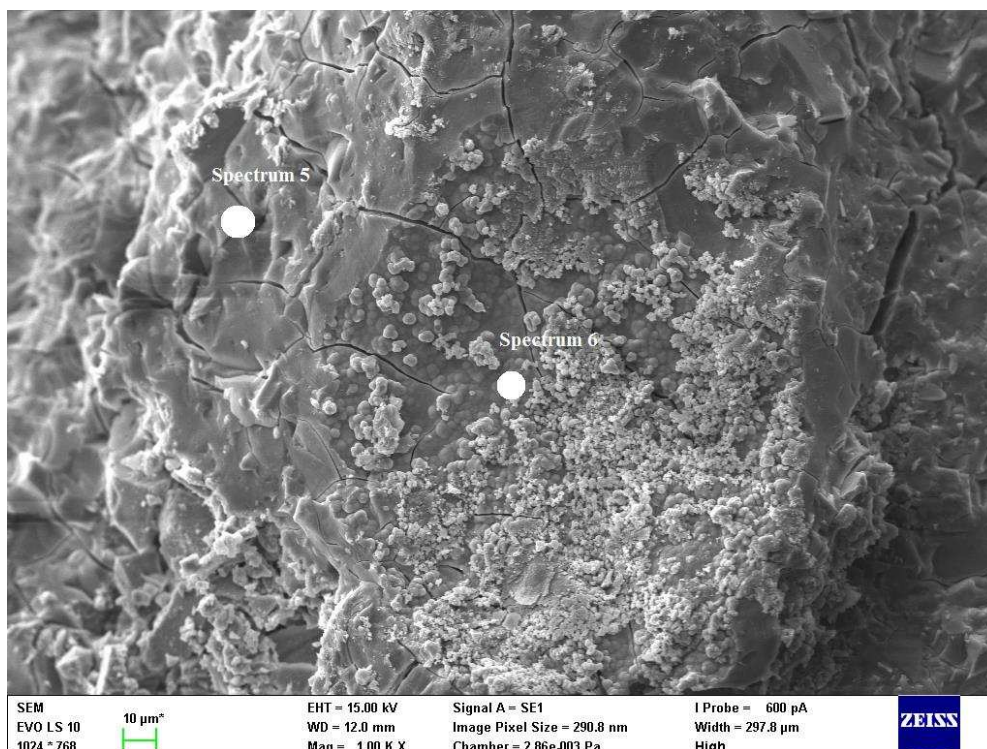
Tabulka 7: Prvková analýza místa "Spectrum 4"

Prvek	Atom. %
C	9,25
O	38,12
Na	4,76
Al	1,81
Si	11,91
S	0,21
K	0,36
Ca	0,21
Fe	0,14
Cu	33,22
Total:	100,00

4.5. SEM struskové matrice

Mikrostruktura struskové matrice s příměsemi byla zobrazena pomocí SEM analýzy po 28 dnech zrání. Ve vybraných místech byla provedena prvková analýza. Pojivová fáze struskové matrice je kompaktní. Na obrázcích jsou patrné mikrotrhliny, které byly pravděpodobně způsobeny přípravou vzorku k SEM analýze nebo při tvrdnutí matrice.

Na Obrázku 18 je snímek mikrostruktury struskové matrice s přidavkem niklu. V místech „Spectrum 5“ a „Spectrum 6“ byla provedena prvková analýza matrice. V tabulce 8 je uvedeno prvkové zastoupení v místě „Spectrum 5“. V tomto místě bylo zjištěno vysoké zastoupení kyslíku, křemíku, uhlíku, vápníku a sodíku. V mikrostrukturu struskové matrice nebyla prokázána přítomnost niklu. Tyto výsledky lze porovnat s výsledky M. B. Hahy. [52]



Obrázek 18: Snímek struskové matrice s přidavkem Ni

Tabulka 8: Prvková analýza místa "Spectrum 5"

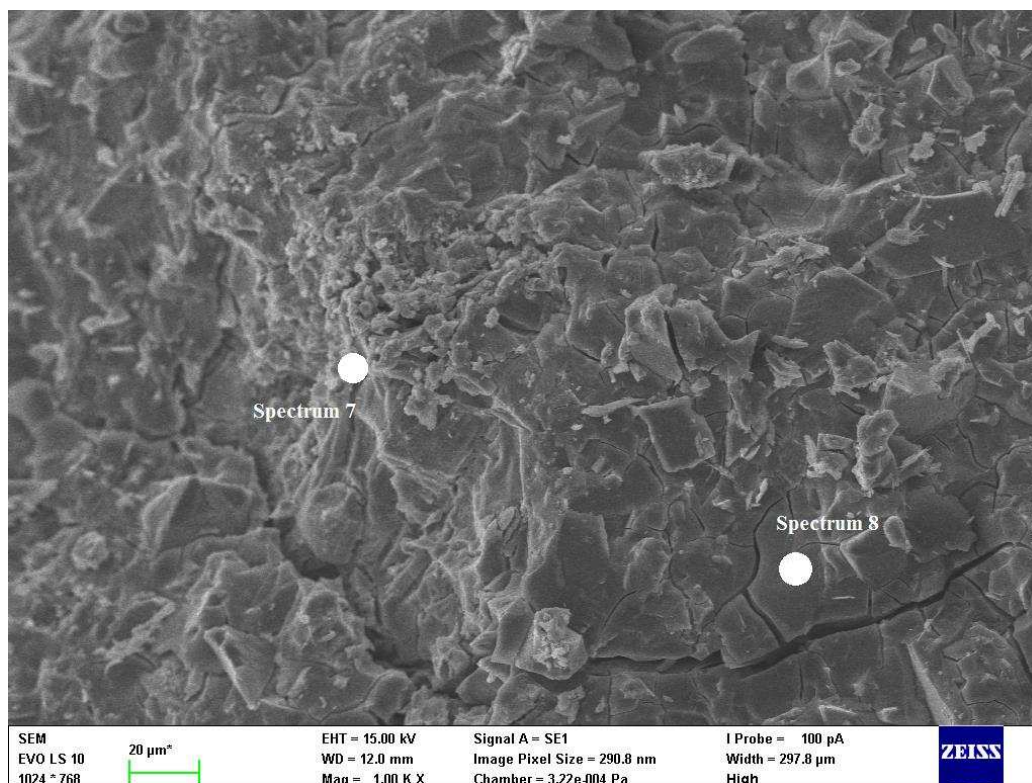
Prvek	Atom. %
C	9.98
O	60.19
Na	7.18
Mg	1.72
Al	1.85
Si	12.86
S	0.00
K	0.14
Ca	6.09
Celkově:	100.00

V místě „Spectrum 6“ byla prvkovou analýzou (Tabulka 9) zjištěno vysoké zastoupení kyslíku, niklu, uhlíku a křemíku. Obsah niklu v tomto místě dosahoval 21,48 atom. %. Ze snímku je patrné, že se nikl ve struktuře strusky kumuluje. Podle prvkového zastoupení je možné, že by se nikl mohl ve struktuře vyskytovat ve formě oxidu NiO nebo hydroxidu Ni(OH)₂. Toto tvrzení není možné touto metodou jednoznačně dokázat.

Tabulka 9: Prvková analýza místa "Spectrum 6"

Prvek	Atom. %
C	13.19
O	49.98
Na	4.36
Si	7.91
S	1.38
Ca	1.69
Ni	21.48
Celkově:	100.00

Na Obrázku 19 je snímek mikrostruktury struskové matrice s přidavkem kobaltu. V místě „Spectrum 7“ byla provedena prvková analýza (Tabulka 10). V tomto místě bylo zjištěno vysoké zastoupení kyslíku, uhlíku a niklu. Přítomnost křemíku je pravděpodobně způsobeno smísením matrice s příměsí kovu. Z prvkového zastoupení lze odvodit, že se kobalt ve struktuře váže ve formě oxidu CoO nebo hydroxidu Co(OH)₂. Tyto sloučeniny ale nelze touto metodou prokázat.



Obrázek 19: Snímek struskové matrice s přidavkem Co

Tabulka 10: Prvková analýza místa "Spectrum 7"

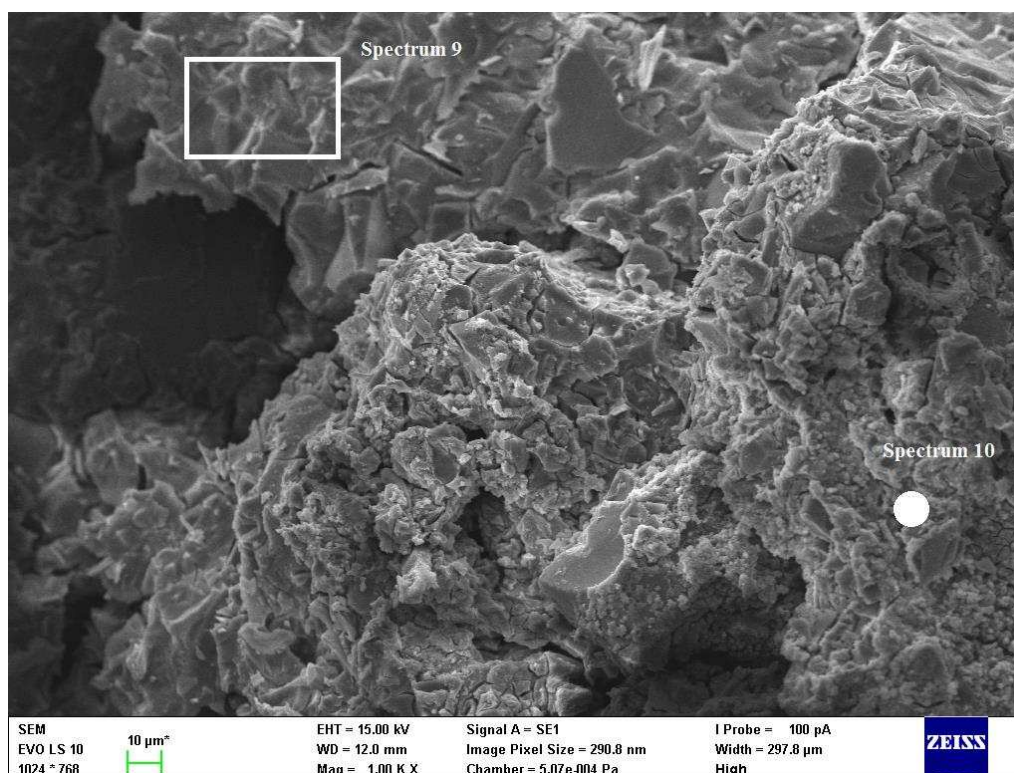
Prvky	Atom. %
C	17.15
O	51.27
Na	4.02
Mg	0.48
Al	0.74
Si	7.07
S	4.82
K	0.09
Ca	2.68
Co	11.68
Celkově:	100.00

V místě „Spectrum 8“ nebyl na základě prvkové analýzy (Tabulka 11) stanovena přítomnost kobaltu. Je tedy pravděpodobné, že kobalt kumuluje v určitých ve struktuře struskové matrice a netvoří rezidua.

Tabulka 11: Prvková analýza místa "Spectrum 8"

Prvek	Atom. %
C	18.44
O	52.12
Na	6.15
Mg	2.81
Al	1.66
Si	12.86
K	0.20
Ca	5.52
Ti	0.07
Mn	0.17
Celkově	100.00

V místě „Spectrum 9“ na Obrázku 19 byla stanovena prvková analýza (Tabulka 11) struskové matrice s přidavkem mědi. Nejvíce zastoupeným prvkem byl kyslík, dále uhlík, křemík a vápník. Přítomnost mědi v matrici byla 0,38 atom. %.



Obrázek 20: Snímek struskové matrice s přidavkem Cu

Tabulka 12: Prvková analýza místa "Spectrum 9"

Prvek	Atom. %
C	14.18
O	58.65
Na	5.97
Mg	2.08
Al	1.62
Si	10.52
S	0.15
K	0.15
Ca	6.20
Mn	0.11
Cu	0.38
Celkově:	100.00

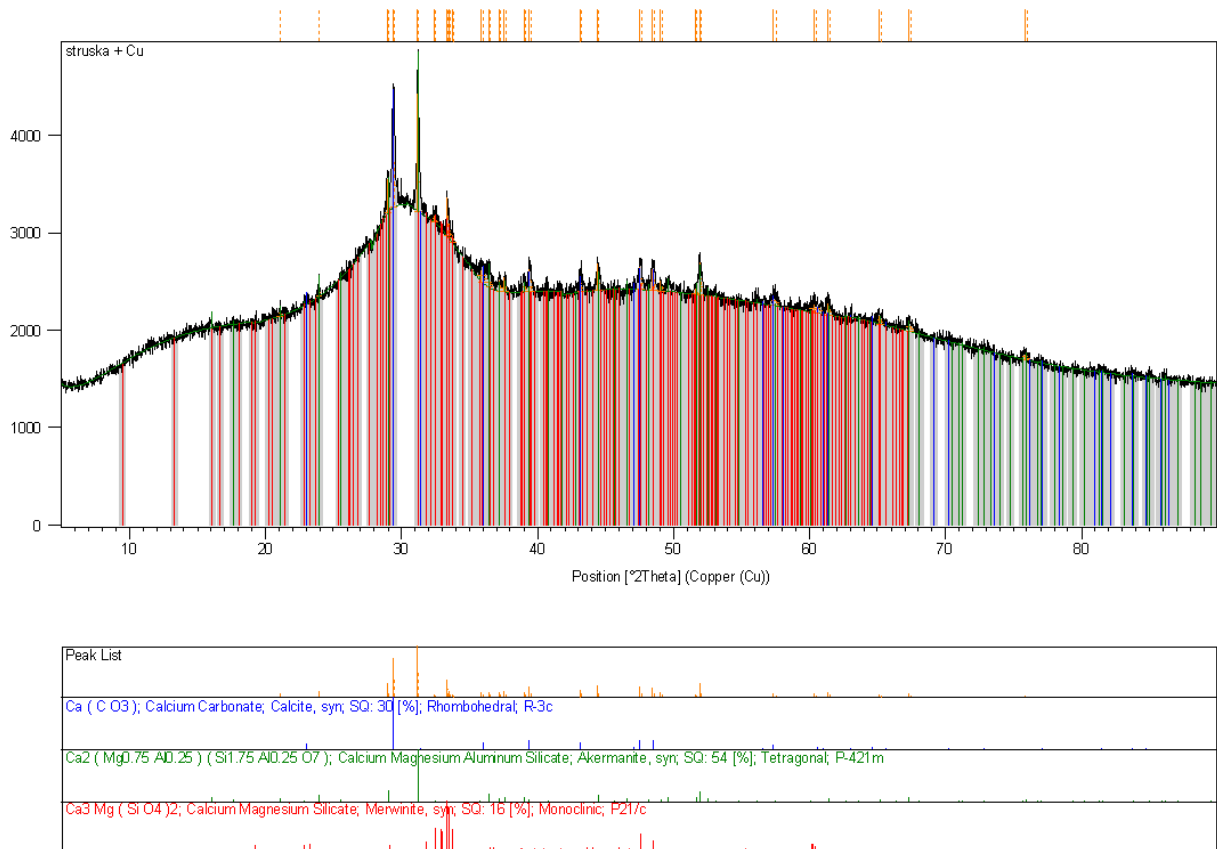
V místě „Spectrum 10“ bylo stanoveno nejvyšší zastoupení kyslíku a uhlíku. Zastoupení mědi bylo 6,67 atom. %. Na základě vyššího zastoupení kyslíku je pravděpodobné, že je měď vázána ve formě oxidu nebo hydroxidu.

Tabulka 13: Prvková analýza místa "Spectrum 10"

Prvek	Atom. %
C	20.20
O	57.38
Na	4.04
Al	0.88
Si	7.04
Ca	3.80
Cu	6.67
Celkově:	100.00

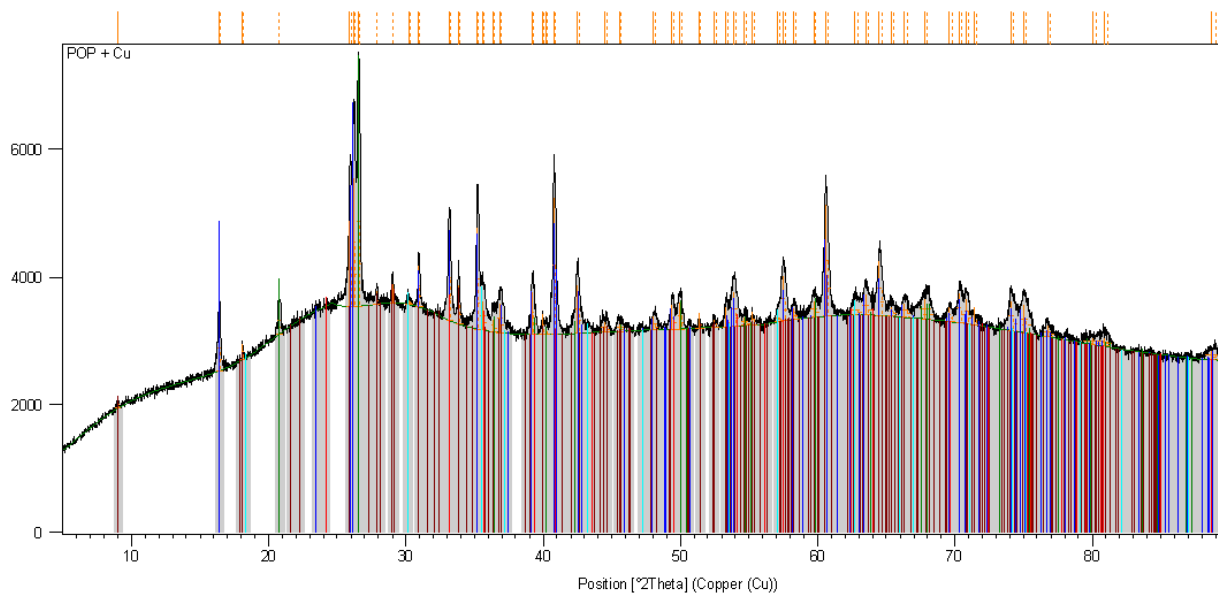
4.6. XRD analýza

Z rentgenogramu na obrázku 21 je zřejmé, že vysokopecní struska je tvořená z většiny amorfni fází, lze tedy předpokládat její vysoká latentní hydraulická. Hlavní krystalickou fází ve vysokopecní strusce je kalcit, merwit a akermanit. Nebyly objeveny žádné nové krystalické fáze s kovy.



Obrázek 21: XRD analýza struskové matrice s příměsí Cu

Složení vysokoteplotního popílku se od složení vysokopecní strusky. Hlavní krystalickou fází vysokopecního popílku (obrázek 22) je mulit, křemen, dále hematit a magnetit, uhličitany a hydrogen uhličitany z alkálií. Nebyly nalezeny žádné fáze nové fáze s kovy.



Phase	Chemical Formula	Phase Name	Space Group	Percentage	Crystal System	Reference
Al	(Al ₆₉ Si _{1.22} O _{4.65})	Aluminum Silicon Oxide; Mullite, syn.	SQ: 65 [%]	65 [%]	Orthorhombic	Pbam
SiO ₂	Silicon Oxide, Quartz	Quartz, SQ: 20 [%]	20 [%]	20 [%]	Hexagonal	P3121
Fe ₂ O ₃	Iron Oxide, Hematite, syn.	Hematite, syn, SQ: 2 [%]	2 [%]	2 [%]	Rhombohedral	R-3c
Na ₂ C ₂ O ₃ NaHCO ₃ (H ₂ O) ₂	Sodium Hydrogen Carbonate Hydrate, Trone, syn.	Trone, syn, SQ: 11 [%]	11 [%]	11 [%]	Monoclinic	C2/c
Fe ₃ O ₄	Iron Oxide, Magnetite, syn.	Magnetite, syn, SQ: 2 [%]	2 [%]	2 [%]	Cubic	Fd-3m

Obrázek 22: XRD analýza popílkové matrice s příměsí Cu

5. ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce byla příprava alkalicky aktivovaných matric na bázi vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku, sledování vlivu přídavku Cu, Ni a Co na mechanické vlastnosti a schopnost fixace kovu v matricích.

V počáteční fázi byla provedena charakteristika vstupních surovin, jejich chemické a fyzikální vlastnosti. Byly provedeny mechanické zkoušky matric s přídavky 1 hm.% Cu, Ni, Co. Struskové matrice dosahovali několikanásobně vyšší hodnoty pevnosti v tlaku než alkalicky aktivovaný popílek. Pevnost v tlaku po 1 dnu zrání se pro matrice alkalicky aktivovaného vysokoteplotního popílku s přídavkem Ni snížila o 51,03 %, s přídavkem Cu o 7,96 % a s přídavkem Co o 75,02 %. Po 28 dnech byl pokles pro přídavek Ni 60,64 %, pro přídavek Cu 13,27 % a pro přídavek Co o 44,10 %. Pevnost v tlaku po 1 dni zrání se pro matrice alkalicky aktivované vysokopecní strusky s přídavkem Ni snížil o 9,40 %, pro Co o 11,28 % a pro přídavek Cu se pevnost v tlaku zvýšila o 15,19 %. Po 28 dnech byl pokles pevnosti v tlaku pro přídavek Ni 8,27 %, pro Cu 9,04 % a pro přídavek Co byla pevnost v tlaku srovnatelná s matricí bez přídavku. Lze tedy předpokládat, že přídavky kovů zpomalují proces tvrdnutí a tuhnutí matric, s časem se rozdíl pevnosti v tlaku mezi dotovanou matricí a referenční pro struskovou matricí snížil. U popílkové matrice došlo ke snížení rozdílu pevnosti v tlaku s příměsí Co, u příměsí Ni a Cu došlo ke zvýšení rozdílu pevnosti.

Mikrostruktura jednotlivých matric byla pozorována pomocí SEM analýzy. V popílkové matrici se nikl i měď kumulovaly ve struktuře matrice, se kterou se mísí. Kobalt se v popílkové matrici nekumuloval, mísil se s matricí v celém objemu. Ve struskové matrici se nikl a kobalt ve struktuře kumuloval bez mísení s matricí. Měď se v matrici kumulovala a s matricí se mísila. U všech kovů a matric lze předpokládat, že vznikali pravděpodobně oxidy a hydroxidy přidaných kovů.

Analýza vyluhovatelnosti kovů z alkalicky aktivovaných matric byla provedena podle normy ČSN EN 12457-4 a následně byl pomocí metody ICP-OES stanoven obsah příměsí v jednotlivých vyluzích. Podle výsledků jsou všechny příměsí v alkalicky aktivovaných matricích dobře imobilizovány. Strusková matrice oproti popílkové matrici lépe fixovala kovy. Ve struskové matrici se nejlépe vázal kobalt a nikl, méně pak měď. V popílkové matrici se nejlépe vázal nikl, méně pak měď a kobalt. Lze tvrdit, že oba typy alkalicky aktivovaných matric uspokojivě inhibují stanovované prvky.

Pro srovnání byly připraveny vzorky s matricí portlandského cementu s příměsí Ni, Cu a Co. Pevnost v tlaku u matrice portlandského cementu dosahovala vyšších hodnot u všech příměsí oproti popílkové matrici, oproti struskové matrici dosahovala nižších hodnot. Při testu vyluhovatelnosti se ze struktury matrice portlandského cementu vyluhovalo minimální množství příměsí.

Alkalicky aktivované materiály jsou vhodnou náhradou za portlandský cement při stabilizaci/solidifikaci, protože jsou odolné korozivnímu prostředí. Na jejich výrobu byly použity sekundární suroviny. Z výsledků této práce je patrné, že alkalicky aktivovaná vysokopecní struska může být použita na imobilizaci jak Ni, tak Cu i Co.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ALLOWAY, Brian J. Sources of heavy metals and metalloids in soils. In: Heavy metals in soils. Springer, Dordrecht, 2013. p. 11-50.
- [2] GOUGAR, M. L. D.; SCHEETZ, B. E.; ROY, D. M. Ettringite and C · S · H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. Waste management, 1996, 16.4: 295-303.
- [3] ANGULO-RAMÍREZ, Daniela Eugenia; DE GUTIÉRREZ, Ruby Mejía; PUERTAS, Francisca. Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration. Construction and Building Materials, 2017, 140: 119-128.
- [4] ALONSO, M. M., et al. Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices. Construction and Building Materials, 2018, 159: 745-754.
- [5] TONIOLO, Nicoletta; BOCCACCINI, Aldo R. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. Ceramics International, 2017.
- [6] SARKAR, Chayan; BASU, Jayanta Kumar; SAMANTA, Amar Nath. Removal of Ni²⁺ ion from waste water by Geopolymeric Adsorbent derived from LD Slag. Journal of water process engineering, 2017, 17: 237-244.
- [7] KRIVENKO, P. Why alkaline activation—60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. J Ceram Sci Technol, 2017, 8: 323-333.
- [8] PACHECO-TORGAL, Fernando; CASTRO-GOMES, Joao; JALALI, Said. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. Construction and Building Materials, 2008, 22.7: 1305-1314.
- [9] PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jan Stephanus Jakob (ed.). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Elsevier, 2009.
- [10] BŁASZCZYŃSKI, Tomasz Z.; KRÓL, Maciej R. Geopolymers in construction. Civil and Environmental Engineering Reports, 2015.
- [11] SINGH, Er Pankaj Kumar; SINGH, Inderjit. Geopolymer Concrete: An Experimental Investigation of Workability and Compressive Strength of Geopolymer Concrete with PPC. 2017.
- [12] GLID, Maroua, et al. Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. Ceramics International, 2017, 43.15: 12641-12650.
- [13] CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. Minerals Engineering, 2003, 16.3: 205-210.
- [14] FLETCHER, Ross A., et al. The composition range of aluminosilicate geopolymers. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25.9: 1471-1477.
- [15] DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer chemistry and applications. Geopolymer Institute, 2008.
- [16] SHI, Caijun; ROY, Della; KRIVENKO, Pavel. Alkali-activated cements and concretes. CRC press, 2006.
- [17] REMY, Heinrich. Anorganická chemie I. díl. Státní nakladatelství technické literatury, 1972

- [18] PFEIFFER, Thomas, et al. Hydrothermal Dissolution of Opal in Sodium Hydroxide Lyes for the Synthesis of Water Glass. 2017.
- [19] BROUGH, A. R.; ATKINSON, A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32.6: 865-879.
- [20] DUXSON, Peter, et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 2007, 42.9: 2917-2933.
- [21] ŠKVÁRA, František. Alkali activated materials or geopolymers. *Ceramics-Silikáty*, 2007, 51.3: 173-177.
- [22] AÏTCIN, Pierre-Claude. Vysokohodnotný beton. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. *Betonové stavitelství*. ISBN 80-867-6939-9.
- [23] MINÁŘ, L.; BENEŠ, L. Předpoklady využití popílku při alkalické aktivaci. In: 11th International Conference, Pardubice: University of Pardubice. 2012.
- [24] SONG, S., et al. Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Science*, 2000, 35.1: 249-257.
- [25] CHEN, Wei; BROUWERS, H. J. H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of materials science*, 2007, 42.2: 428-443.
- [26] MOBASHER, Neda; BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L. Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 468: 97-104.
- [27] KNĚZEK, Josef. Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů. 4. díl, Stavební kompozity s aplikací jemnozrnných průmyslových odpadních materiálů. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012, 261 s.: il.; 26 cm. ISBN 978-80-87397-05-3.
- [28] EL-ESWED, B. I., et al. Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 137: 34-42.
- [29] CONNER, Jesse R.; HOEFFNER, Steve L. a critical review of stabilization/solidification technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1998, 28.4: 397-462.
- [30] KURAŠ, Mečislav. Odpady, jejich využití a zneškodňování. 1. vyd. Praha: Český ekologický ústav, 1994, 241 s. ISBN 80-850-8732-4.
- [31] CHEN, Q. Y., et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. *Waste Management*, 2009, 29.1: 390-403.
- [32] ZHANG, Jianguo, et al. Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157.2-3: 587-598.
- [33] LI, X. D., et al. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 82.3: 215-230.
- [34] IZQUIERDO, Maria, et al. Coal fly ash-slag-based geopolymers: microstructure and metal leaching. *Journal of hazardous materials*, 2009, 166.1: 561-566.
- [35] LANCELLOTTI, Isabella; BARBIERI, Luisa; LEONELLI, Cristina. Use of alkali-activated concrete binders for toxic waste immobilization. In: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. 2015. p. 539-554

- [36] PROVIS, J. L. Immobilisation of toxic wastes in geopolymers. In: Geopolymers. 2009. p. 421-440.
- [37] LIU, Si-feng; WANG, Pei-ming. Mechanism of Immobilization of Nickel by Fly Ash Geopolymers. *Journal of Building Materials*, 2010, 5: 021.
- [38] CHEN, Yi Lan, et al. The Research on Adsorption Behaviors and Mechanisms of Geopolymers on Sr²⁺, Co²⁺ and Cs⁺. In: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2013. p. 313-318.
- [39] ZHUANG, Xiao Yu, et al. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 125: 253-267.
- [40] ŠIMEK, MICHAL; GRÜNVALDOVÁ, VERONIKA; KRATOCHVÍL, BOHUMIL. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy*, 2014, 108.1: 50-55.
- [41] RYŽAK, Magdalena; BIEGANOWSKI, Andrzej. Methodological aspects of determining soil particle-size distribution using the laser diffraction method. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2011, 174.4: 624-633.
- [42] FAGERLUND, Göran. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*, 1973, 6.3: 239-245.
- [43] ARVANITI, Eleni C., et al. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. *Materials and Structures*, 2015, 48.11: 3687-3701.
- [44] LENG, Yang. *Scanning Electron Microscopy. Materials Characterization*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2013, s. 127-161. DOI: 10.1002/9783527670772.ch4. ISBN 9783527334636.
- [45] REIMER, Ludwig. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Springer, 2013.
- [46] SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4.
- [47] PLŠKO, Eduard. *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem: sborník přednášek z kurzu 15.-17.6.1994 v Komorní Lhotce*. Český Těšín: 2 THETA, 1994, 224 s.
- [48] CAZES, Jack (ed.). *Analytical instrumentation handbook*. CRC Press, 2004.
- [49] BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2015, 45.4: 289-299.
- [50] HANZLÍČEK, Tomáš; STEINEROVÁ-VONDRÁKOVÁ, Michaela. Immobilization of Toxic Metals in Solidified Systems of Siloxo-Sial Networks. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89.3: 968-970.
- [51] KUTCHKO, Barbara G.; KIM, Ann G. Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel*, 2006, 85.17-18: 2537-2544.
- [52] HAHA, M. Ben, et al. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41.3: 301-310.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmet, Teller teorie
ČSN	české technické normy
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
XRD	rentgenová difrakční analýza