VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI ELIMINACE AMONNÉHO SKLUZU VE VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTECH A TECHNOLOGICKÝCH VODÁCH

THE POSSIBILITIES OF THE AMMONIA SLIP ELIMINATION FROM SECONDARY ENERGY PRODUCTS AND TECHNOLOGICAL WATERS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE — Ing. Jan Hajzler

AUTHOR

ŠKOLITEL — prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2024

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání dizertační práce

Ústav:	Ústav chemie materiálů	Akademický rok: 2023/24
Student:	**Ing. Jan Hajzler**	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů	
Vedoucí práce:	**prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**	

Název dizertační práce:

Možnosti eliminace amonného skluzu ve vedlejších energetických produktech a technologických vodách

Zadání dizertační práce:

Vedlejší energetické produkty (VEP), typicky popílky, obsahují zejména z důvodu neselektivní katalytické redukce (SNCR) zbytkový nezreagovaný amoniak, tzv. čpavkový (amonný) skluz. Ten je důvodem, že v alkalickém prostředí se VEP stávají nežádoucím zdrojem amoniaku. Cílem dizertační práce, která studuje možnosti eliminace zbytkového amoniaku z VEP a technologických a vod, zahrnují:

Rešerši zaměřenou na proces spalování s použitím metody selektivní katalytické redukce (SCR) a selektivní nekatalytické redukce (SNCR). Analýzu složení vstupních surovin. Studium vlivu teploty na chování používaných komplexních sloučenin. Využití technologické vody upravené přídavkem komplexní sloučeniny. Diskuze získaných výsledků a sepsání dizertační práce.

Termín odevzdání dizertační práce: 19.7.2024:

Ing. Jan Hajzler student	prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D. vedoucí práce	doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. vedoucí ústavu
		prof. Ing. Michal Veselý, CSc. děkan

V Brně dne 1.9.2023

ABSTRAKT

Tato dizertační práce se zaměřuje na problematiku eliminace amonného skluzu ve vedlejších energetických produktech (VEP) a technologických vodách pomocí komplexních sloučenin. K uvolňování amoniaku dochází, pokud se amonné ionty nacházejí v zásaditém prostředí, což je prostředí při hydrataci Portlandského cementu. Z toho důvodu bylo hlavním cílem nalézt řešení pro využití VEP a technologických vod s obsahem amonného skluzu, čímž by se podpořila udržitelnost energetických procesů. Teoretická část se zabývá formami dusíku ve vodě, metodami čištění vody a denitrifikací spalin. Rovněž je diskutována alkalická aktivace materiálů jako možnost využití upravených sádrovcových vod.

Experimentální část zahrnuje složení vstupních surovin, studium chování komplexních sloučenin za vyšších teplot, konkrétně hexanitrokobaltitanu amonného, a analýzu kinetiky jeho rozkladu. Dalším cílem bylo prozkoumání eliminace amonného skluzu z vysokoteplotních popílků po metodě SNCR. Testovány byly různé postupy, avšak žádná z metod nepřinesla pozitivní výsledky z důvodu okamžitého uvolňování amoniaku při smíchání s cementem.

Jelikož při experimentech s vysokoteplotním popílkem nedošlo k potvrzení předpokladů a nepotvrdila se možnost vhodné eliminace amonných iontů obsažených v popílku, byly navrženy experimenty využívající sádrovcovou vodu do alkalicky aktivovaných materiálů. Sádrovcová voda byla upravena hexanitrokobaltitanem sodným, přidán alkalický aktivátor (Na_2CO_3) a vysokopecní granulovaná struska. Testovací vzorky ukázaly, že s rostoucí koncentrací alkalického aktivátoru se urychlují hydratační procesy, což vede k rychlejším nárůstům mechanických pevností a dalšímu ovlivnění pozorovaných odlišnými metodami.

Výsledky této práce potvrzují, že metoda eliminace amonných iontů pomocí hexanitrokobaltitanu sodného je funkční v případě sádrovcové vody. Upravená sádrovcová voda použitá v alkalicky aktivovaných materiálech může v některých případech výrazně urychlit hydrataci a zvýšit počáteční mechanické pevnosti bez negativních dopadů na analyzované vlastnosti materiálu. Metoda efektivně odstraňuje amonný skluz a zároveň nachází využití pro vzniklé produkty, čímž minimalizuje potřebu jejich skladování nebo likvidaci. Závěrečná práce využívá široké škály použitých metod a přináší ucelený pohled na řešenou problematiku.

KLÍČOVÁ SLOVA

Amonný skluz, technologická voda, vysokoteplotní popílek, alkalicky aktivovaná struska, hexanitrokobaltitan sodný, kinetika, C-(A)-S-H gel, hydratace

ABSTRACT

This doctoral thesis focuses on the elimination of ammonia slip in energy by-products and process waters using complex compounds. Ammonia is released when ammonium ions are in an alkaline environment, such as during the hydration of Portland cement. Therefore, the main aim was to find a solution for the use of energy by-products and process waters containing ammonium slip, thereby promoting the sustainability of the energy processes. The theoretical part deals with forms of nitrogen in water, water purification methods, and flue gas denitrification. Alkali activation of materials is also discussed as an option for the use of treated gypsum water.

The experimental part includes the composition of the raw materials, the study of the behaviour of complex compounds at higher temperatures, specifically ammonium hexanitrocobaltate, and the analysis of its decomposition kinetics. Another objective was to investigate the elimination of ammonium slip from fly ashes following the SNCR method. Various procedures were tested, but none of the methods yielded positive results due to the immediate release of ammonia when mixed with cement.

Since the experiments with fly ash did not confirm the assumptions and did not confirm the possibility of suitable elimination of ammonium ions contained in fly ash, experiments using gypsum water in alkali-activated materials were proposed. Gypsum water was treated with sodium hexanitrocobaltate, an alkali activator (Na_2CO_3), and granulated blast furnace slag were added. The test samples showed that increasing the concentration of the alkaline activator accelerates the hydration processes, leading to faster increases in mechanical strengths and further influences observed by various methods.

The results of this work confirm that the ammonium ion elimination method using sodium hexanitrocobaltate is functional in the case of gypsum water. Treated gypsum water used in alkali-activated materials can, in some cases, significantly accelerate hydration and increase initial mechanical strengths without negatively impacting the analysed material properties. The method effectively removes ammonium slip and finds a use for the resulting products while minimizing the need for storage or disposal. The doctoral thesis makes use of the wide range of methods used and provides a comprehensive view of the problem addressed.

KEYWORDS

Ammonium slip, process water, high-temperature fly ash, alkali-activated slag, sodium hexanitrocobaltate, kinetics, C-(A)-S-H gel, hydration

HAJZLER, Jan. *Možnosti eliminace amonného skluzu ve vedlejších energetických produktech a technologických vodách.* Brno, 2024. Dostupné také z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/162703. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych nejprve rád poděkoval vedoucímu dizertační práce prof. Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D. za trpělivost, vstřícnost, odborné rady a klíčovou pomoc při vypracování této závěrečné práce. Rád bych také poděkoval školiteli specialistovi doc. Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za praktické připomínky, přátelský přístup a volnost při psaní této závěrečné práce.

Důležité poděkování náleží také Ing. Vlastimilu Bílkovi Jr., Ph.D. za cenné nápady, trpělivost, a především ochotu pomoci v řešení odborných problémů, jež se týkaly nejen mé závěrečné práce, ale i různých projektů, výzkumů a článků s nimi souvisejícími. Rovněž i za součinnost při diplomové práci Ing Marka Kejíka, kde vzájemná spolupráce byla velmi podnětná.

Děkuji i všem dalším spolupracovníkům, nejen ze skupiny anorganických materiálů, ale i dalším kolegům z jiných pracovních skupin a ústavů za vytvoření přátelského prostředí. Z nich se díky času stráveného vedle sebe při studiích, v laboratořích i výzkumech postupem času stali nejen dobří kolegové, ale i přátelé. Rád bych poděkoval operátorům daných přístrojů, kteří mi umožnili získat potřebná data a také mě obohatili cennými informacemi při jejich vyhodnocování. Zde bych rád jmenovitě uvedl Ing. Radoslava Novotného, Ph.D. a z fakulty stavební Ing. Richarda Dvořáka, Ph.D. Přínosem pro mě bylo i studentstvo, především ze studijního programu Chemie a technologie materiálů, které jsem měl možnost vést v laboratorních cvičeních, jejichž inspirace a nové pohledy byly často velmi obohacující.

Závěrem důležitá slova díků patří také celé mé rodině, především mé matce. Za důležitou podporu a potřebné zázemí po celou dobu mého studia, které mě nakonec dovedlo až k napsaní této dizertační práce na Fakultě chemické VUT v Brně.

OBSAH

1 ÚVOD 10
2 CÍLE PRÁCE 11
3 TEORETICKÁ ČÁST 12
3.1 Sloučeniny dusíku ve vodě 12
3.1.1 Amoniakový dusík 13
3.1.2 Dusitany 14
3.1.3 Dusičnany 14
3.2 Navázání amonných skupin na popílky a technologické vody 14
3.2.1 Navázání pomocí amonných solí na popílek 15
3.2.2 Faktory ovlivňující obsah amonných solí na popílku 16
3.2.3 Vlastnosti popílků s amonnými sloučeninami 18
3.3 Technologické možnosti odstraňování iontů z technologických vod 18
3.3.1 Chemické metody 18
3.3.2 Biochemické postupy 21
3.3.3 Fyzikální procesy 22
3.4 Druhy spalování 23
3.4.1 Vysokoteplotní spalování 24
3.4.2 Fluidní spalování 25
3.5 Produkty spalování 25
3.5.1 Vysokoteplotní popílky 25
3.5.2 Fluidní popílky 27
3.6 Emise 29
3.6.1 Oxidy dusíku 29
3.6.2 Oxidy síry 32
3.6.3 Oxidy uhlíku 33
3.6.4 Další skupiny látek 33
3.7 Možnosti snižování emisí oxidů dusíku 34
3.7.1 Primární opatření 35
3.7.2 Sekundární opatření 36
3.8 Alkalicky aktivované materiály 43
3.8.1 Vysokopecní granulovaná struska 43
3.8.2 Aktivátory pro alkalickou aktivaci 43
3.8.3 Alkalická aktivace 44
3.8.4 Možnosti fixace vybraných kovů v alkalicky aktivovaných materiálech 44

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 46
4.1 Použité materiály 46
4.1.1 Vysokoteplotní popílek 46
4.1.2 Cement 46
4.1.3 Vysokopecní struska 46
4.1.4 Sádrovcová voda 47
4.2 Příprava komplexů 48
4.2.1 Příprava hexanitrokobaltitanu sodného 48
4.2.2 Příprava hexanitrokobaltitanu draselného 49
4.2.3 Příprava hexanitrokobaltitanu amonného 49
4.3 Příprava zkušebních vzorků 49
4.3.1 Eliminace amonných iontů z vysokoteplotního popílku 50
4.3.2 Eliminace amonných iontů ze sádrovcové vody 52
4.3.3 Posouzení zpracovatelnosti. 54
4.3.4 Stanovení mechanických vlastností 54
4.3.5 Stanovení průběhu hydratace pomocí barevných změn 54
4.3.6 Úprava vzorků po mechanických testech pro další analýzy 55
4.4 Instrumentální metody 55
4.4.1 Spektroskopická analýza 55
4.4.2 Termogravimetrická a diferenční termická analýza 56
4.4.3 Rentgenová difrakční analýza 56
4.4.4 Izotermická kalorimetrie 56
4.4.5 Rtuťová intruzní porozimetrie 57
4.4.6 Rastrovací elektronová mikroskopie 57
4.4.7 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem 57
4.4.8 Iontová chromatografie 58
5 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE 59
5.1 Chování komplexních sloučenin za zvýšené teploty 59
5.1.1 Termogravimetrická a diferenční termická analýza 59
5.1.2 Rentgenová difrakční analýza a strukturní charakterizace 65
5.1.3 Spektroskopická analýza 68
5.1.4 Tepelná stabilita $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ 68
5.1.5 Vyhodnocení mechanismu a kinetiky tepelného rozkladu 71
5.2 Eliminace amonného skluzu v popílcích 73
5.3 Eliminace amonného skluzu z technologických vod 78

5.4 Využití upravené sádrovcové vody ... 78
5.4.1 Interakce sádrovcové vody a aktivačního roztoku ... 79
5.4.2 Zpracovatelnost ... 82
5.4.3 Mechanické vlastnosti ... 83
5.4.4 Izotermické kalorimetrie ... 85
5.4.5 Sledování hydratace pomocí barevného přechodu past ... 88
5.4.6 Spektroskopická analýza ... 90
5.4.7 Termogravimetrická a diferenční termická analýza ... 95
5.4.8 Rentgenová difrakční analýza ... 102
5.4.9 Rtuťová intruzní porozimetrie ... 106
6 ZÁVĚR ... 111
7 POUŽITÉ ZDROJE ... 113
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ ... 131
9 SEZNAM OBRÁZKŮ ... 132
10 SEZNAM TABULEK ... 134
11 PUBLIKAČNÍ A VĚDECKÁ ČINNOST AUTORA ... 135
12 PŘÍLOHY ... 140
12.1 Fázové složení vybraných surovin ... 140

1 ÚVOD

Potřeba eliminace amonných podílů z vedlejších energetických produktech a technologických vodách vznikla po přijetí nových, přísnějších emisních limitů vypouštění NO_x v lednu 2015 v důsledku požadavku EU na čistotu produktů vznikajících při procesu spalování. Z těchto důvodů byly v provozech, kde dochází ke spalování paliv, zavedeny sekundární opatření, konkrétně metoda selektivní katalytické redukce (selective catalytic redustion, SCR) a selektivní nekatalytické redukce (selective non-catalytic reduction, SNCR). Výběr zavedené sekundární selektivní metody zpravidla závisel na druhu spalovaných paliv, velikostí provozu a finančních možnostech provozovatele. V obou případech je snižování NO_x dosaženo nástřikem redukčního činidla na bázi dusíku do spalovacího cyklu.

Vedlejší energetické produkty, například popílky získané elektrostatickým nebo mechanickým odlučováním částic ze spalin, kde se používají pevné, či jemně mletá paliva v uhelných elektráren, obsahují zbytkový nezreagovaný amoniak. Důvodem je použití ať už SCR ale zejména pak SNCR. Zbytkový nezreagovaný amoniak, tzv. čpavkový (amonný) skluz, v redukčním prostředí reaguje s přítomnými sloučeninami za vzniku nových fází – hydrogenuhličitanu amonného, dusičnanu amonného, síranu amonného nebo hydrogensíranu amonného. Tyto sloučeniny se stávají součástí vedlejších energetických produktů a jsou poté zdrojem amoniaku pří následném zpracování. Do okolního prostředí se z nich následně amoniak uvolňuje, přičemž rychlost tohoto procesu výrazně urychlují zásadité podmínky. Tato skutečnost omezuje použití těchto surovin v dalším zpracování, typicky ve stavebnictví, kde by například popílky nacházely široké uplatnění. Dochází také k environmentální zátěži, jelikož amoniak je skleníkový plyn, který je toxický pro vodní organismy s dlouhodobými účinky. Existuje i riziko možnosti profesionální expozice pracovníků, protože je také toxický při vdechování a způsobuje poleptání kůže a poškození očí.

Do vedlejších energetických produktů lze zařadit také provozní technologické vody. Jedná se o sádrovcové vody po selektivní nekatalytické redukci po separaci energosádrovce. Tato technologická voda je bohatá na celou řadu iontových skupin, nejvíce zde jsou obsaženy sírany, chloridy, dusičnany a amonné kationty.

Využitím vedlejších energetických produktů a technologických vod díky eliminaci amonného skluzu lze snížit zátěž na životní prostředí. Prvním důvodem je využití sekundárního materiálu, druhým důvodem je snížení spotřeby přírodních zdrojů na vznik primárních materiálů a k omezení devastace krajiny těžbou těchto surovin.

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této dizertační práce je zdokonalení metody eliminace amonného skluzu pomocí komplexních sloučenin, které mohou být efektivně aplikovány na vedlejší energetické produkty a technologické vody, kde byla zavedena metoda sekundární denitrifikace spalin. V této práci bude jako primární vstupní surovina použita technologická voda z provozu, kde byla zavedena denitrifikace spalin pomocí sekundární nekatalytické metody. To znamená, že technologická voda již obsahuje určité množství amonných iontů, které je nutné odstranit, aby byla voda znovu použitelná a neznečišťovala životní prostředí. Kromě amonných iontů technologická voda obsahuje další velké množství rozpustných sloučenin. Kromě technologické vody bude použit vysokoteplotní popílek po metodě SNCR s obsahem amonných iontů, které znemožňují jeho další využití v cementářském průmyslu.

Jedním z klíčových aspektů této práce je detailní analýza a složení vstupních surovin, zejména technologické vody, v našem případě sádrovcové vody po separaci energosádrovce. Na základě těchto analýz bude použita vhodná komplexní sloučenina, která může reagovat s amonnými ionty a umožnit jejich efektivní odstranění z kapalného vzorku. Možnosti využití této sádrovcové vody budou podrobně prozkoumány a vyhodnoceny, aby bylo možné její opětovné použití a minimalizovat potřebu čerstvé vody.

Práce bude zkoumat také vliv teploty na chování těchto komplexních sloučenin. Teplota je zásadním faktorem, která může ovlivnit jak rychlost reakce, tak stabilitu vzniklých produktů. Výzkum se rovněž zaměří na hledání možností využití produktů vzniklých eliminací amonného skluzu. Je klíčové, aby produkty tohoto procesu nebyly jen odpadem, který je nutno skladovat či likvidovat, ale aby našly praktické uplatnění v jiných průmyslových odvětvích. Tím by se nejen snížilo množství odpadu, ale také by se zvýšila ekonomická efektivita celého procesu. Závěrem bude provedena komplexní diskuze získaných výsledků.

Tato dizertační práce tak nabízí komplexní přístup k problematice eliminace amonného skluzu, zaměřený nejen na chemické a technologické aspekty, ale také na možnosti praktického využití vzniklých produktů a zajištění udržitelnosti celého procesu. Hlavním cílem je přispět k ochraně životního prostředí a zefektivnit průmyslové procesy, které se potýkají s problematikou amonných iontů ve svých technologických vodách a vedlejších energetických produktech.

Cíle práce lze v bodech vyjádřit následovně:

1) Literární rešerše zaměřená na proces spalování, produkty vznikající při tomto procesu a možnosti eliminace amonných iontů z energetických produktů a technologických vod.
2) Analýza složení vstupních surovin.
3) Studium vlivu teploty na chování používaných komplexních sloučenin.
4) Využití technologické vody upravené přídavkem komplexní sloučeniny.
5) Diskuze získaných výsledků a sepsání dizertační práce.

3 TEORETICKÁ ČÁST

V této části dizertační práce bude představena problematika obsahu dusíku ve vodě a možnosti jeho eliminace. Dále budou shrnuty technologie spalování a vybrané produkty spalování. Budou zde popsány jednotlivé mechanismy vzniku problematických oxidů a možnosti jejich snižování. Podrobně budou hodnoceny metody selektivní redukce snižování NO_x. Nakonec budou diskutovány možnosti uplatnění produktů vzniklých eliminaci amonného (čpavkového) skluzu v sekundárních materiálech.

3.1 Sloučeniny dusíku ve vodě

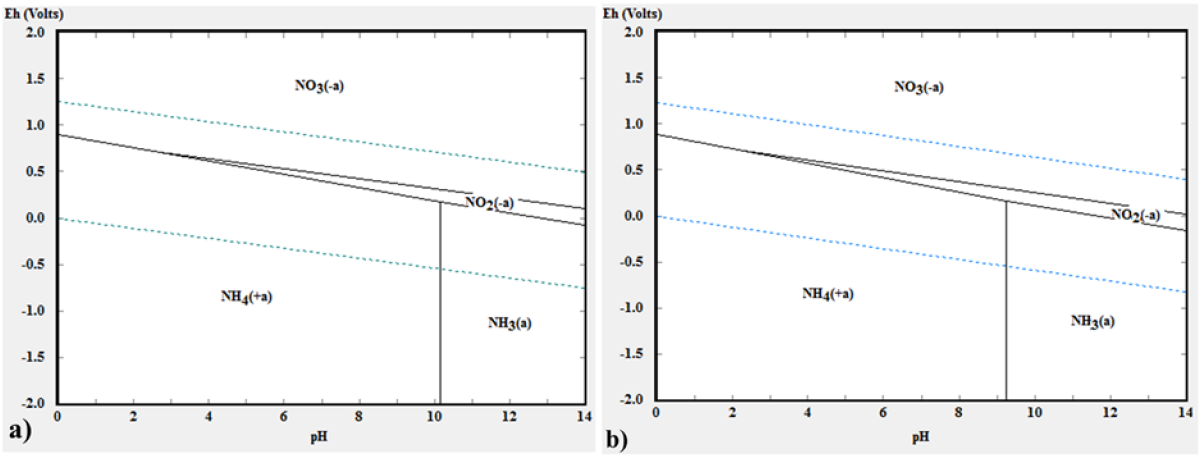
Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, a to v iontové i neiontové formě. Spolu s fosforem patří mezi nejdůležitější makrobiogenní prvky. Sloučeniny dusíku mohou být anorganického i organického původu. Anorganický dusík slouží jako jeden z indikátorů ukazatele znečištění odpadních vod a celkový anorganicky vázaný dusík je dán součtem jednotlivých forem, jak je vidět v rovnici (1). Organický dusík se vyskytuje ve formě bílkovin, močoviny, aromatických a alifatických aminů apod. [1].

$$\mathrm{N_{anorg}} = \mathrm{N_{amon}} + \mathrm{N_{NO_2}} + \mathrm{N_{NO_3}} + \mathrm{N_{ost}}, \quad (1)$$

kde $\mathrm{N_{anorg}}$ je celkový anorganický dusík, $\mathrm{N_{amon}}$ je amoniakový dusík, $\mathrm{N_{NO_2}}$ jsou dusitany, $\mathrm{N_{NO_3}}$ jsou dusičnany a N_{ost} jsou kyanidy, kyanatany, thiokyanatany, hydroxylaminy a oxid dusný.

Antropogenním zdrojem dusíku anorganického původu jsou dusíkatá hnojiva, která se při nedodržování limitů dostávají infiltrací a splachem ze zemědělských ploch do vod. Značné množství amoniakového dusíku je obsaženo v průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí a z galvanického pokovování, kde se amonné soli přidávají do některých pokovovacích lázní [1].

Formy výskytu hlavních anorganických forem dusíku zobrazuje diagram na obr. 1. Hranice oblasti vymezující převažující stabilitu ve vodě rozpuštěného amoniaku (hydrát $NH_3 \cdot H_2O$) a amonia (NH_4^+) se s rostoucí teplotou posunuje k nižšímu pH. Oblast převažující existence dusitanů je nízká, a to z důvodu celkové lability dusitanů. S rostoucí teplotou se však mírně rozšiřuje a posunuje směrem k nižším hodnotám oxidačně-redukčního potenciálu. Z diagramu dále plyne, že redukce dusičnanů probíhá velmi snadno již při pozitivních hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu. Transformace na elementární dusík nebyla v diagramu zahrnuta.



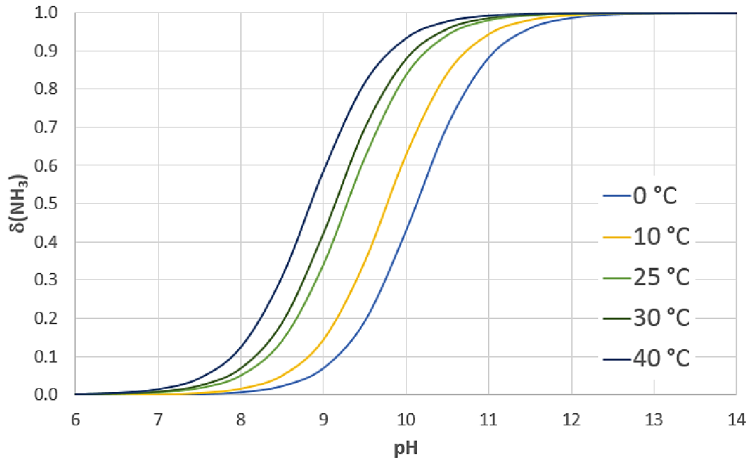
Obr. 1
Diagram oblastí převažující stability v systému $NH_3 - NH_4^+ - NO_2^- - NO_3^-$ při teplotě (a) 0 °C a (b) 25 °C při I = 0

3.1.1 Amoniakový dusík

Amoniakový dusík je organického a anorganického původu. Při rozpouštění amoniaku vzniká hydrát, který existuje jako disociovaný iont NH_4^+ a OH^- (nedisociovaná molekula NH_4OH neexistuje). Disociace na ionty probíhá dle následujících reakci.

$$NH_3(g) + H_2O = NH_3{\cdot}H_2O \qquad \log K_0 = 1{,}75, \qquad (2)$$
$$NH_4^+ = NH_3 + H^+ \qquad \log K_1 = -9{,}25, \qquad (3)$$
$$NH_3(aq) + H_2O = NH_4^+ + OH^- \qquad \log K_Z = -4{,}75, \qquad (4)$$
$$NH_3(g) + H_2O = NH_4^+ + OH^- \qquad \log K_Z' = -3{,}0, \qquad (5)$$

Hodnoty konstant jsou vztaženy na teplotu 25 °C. Disociační konstanta je velmi závislá na teplotě, kdy se zvyšující se teplotou je podporována disociace NH_4^+ na NH_3. Při zvýšení teploty z 0 °C na 30 °C dojde ke změně disociační konstanty asi o jeden řád. Nelogaritmický diagram je uveden na obr. 2.



Obr. 2
Nelogaritmický distribuční diagram nedisociovaného amoniaku zobrazující závislost distribučního koeficientu δ(NH_3) na pH v rozmezí teploty od 0 do 40 °C při iontové síle roztoku I = 0.01.

Amoniakový dusík se vyskytuje ve všech druzích vod, minimálně ve stopovém množství, jelikož malé množství amoniakového dusíku je součástí atmosféry. V přírodních vodách je koncentrace dusíku v řádech desetin $mg \cdot l^{-1}$, v některých odpadních průmyslových vodách a v odpadních vodách ze zemědělství je tato koncentrace až v řádech $g \cdot l^{-1}$ [2].

Amoniakový dusík je významný z hygienického hlediska, kdy je produktem rozkladu organických dusíkatých látek. Je proto indikátorem znečištění vod živočišnými odpady. Amoniakový dusík má také toxický vliv na vodní organismy, především na ryby. Je však výrazně závislý na pH, jelikož toxický je nedisociovaný NH_3, nikoli ion NH_4^+ [1].

3.1.2 Dusitany

Dusitany se ve vodě vyskytují nejčastěji biochemickou oxidací amoniakového dusíku. V atmosféře dochází ke vzniku z elementárního dusíku oxidací při elektrických výbojích. Ve vodě se vyskytují nejčastěji ve formě jednoduchého NO_2^-. Velmi často doprovázejí amoniakový dusík, ale jen ve velmi nízkých koncentracích z důvodu malé stability, jak již bylo vidět na obrázku (obr. 1). V podzemních a povrchových vodách jsou často jen stopová množství, vyšší koncentrace v řádech $mg \cdot l^{-1}$ se mohou objevovat ve splaškových a znečištěných vodách. To přináší problém ohledně toxicity na ryby, kde se koncentrace mohou pohybovat v řádech setin $mg \cdot l^{-1}$ [1].

3.1.3 Dusičnany

Dusičnany jsou konečným stupněm rozkladu organických látek. Zdrojem je také nadměrné hnojení dusíkatými hnojivy při obdělávání půdy. Mohou se také kumulovat v některých typech zeleniny, jako je mrkev nebo špenát. Ve vodě se převážně vyskytují v iontové formě NO_3^- a jsou obsaženy v nějakém množství téměř ve všech vodách. I v podzemních vodách lze najít koncentrace dusičnanů v řádech desítek $mg \cdot l^{-1}$. Například v jižní oblastí Jihomoravského kraje je průměrná koncentrace dusičnanů v řádech stovek $mg \cdot l^{-1}$, je to pravděpodobně způsobeno více faktory, mezi které patří klimatický a půdní charakter, vysoké teploty, malá cirkulace podzemních vod, vysoký výpar a další. Dusičnany obsažené v odpadních vodách po biologickém způsobu čištění mají sekundární charakter znečištění, jelikož mohou sloužit pro následující nadměrný rozvoj sinic a řas. Samy o sobě nejsou dusičnany pro člověka příliš škodlivé, mohou však škodit nepřímo, díky bakteriální redukci v trávícím traktu na toxičtější dusitany. Dusitany reagují s hemoglobinem na methemoglobin, který nemá v krví schopnost přenášet kyslík [1].

3.2 Navázání amonných skupin na popílky a technologické vody

Významným zdrojem dusíku nejen v technologických vodách, ale i ve vedlejších energetických produktech se staly provozy, kde dochází ke spalování uhlí. Bylo to z důvodu přijetí požadavku Evropské unie na nové přísnější emisní limity v roce 2016. V těchto provozech (elektrárny nebo teplárny) byly přijímány opatření denitrifikace produktů spalování. Možnostmi snižování NO_x bude detailně pohovořeno v kapitole 3.7. Tento proces sice snížil množství vypouštěných oxidů dusíku do okolního prostředí, ale měl také negativní vliv na kvalitu technologických vod a popílků. Při tomto procesu se do těchto produktů dostávají dusíkaté látky, které komplikují jejich další využití [2–4].

3.2.1 Navázání pomocí amonných solí na popílek

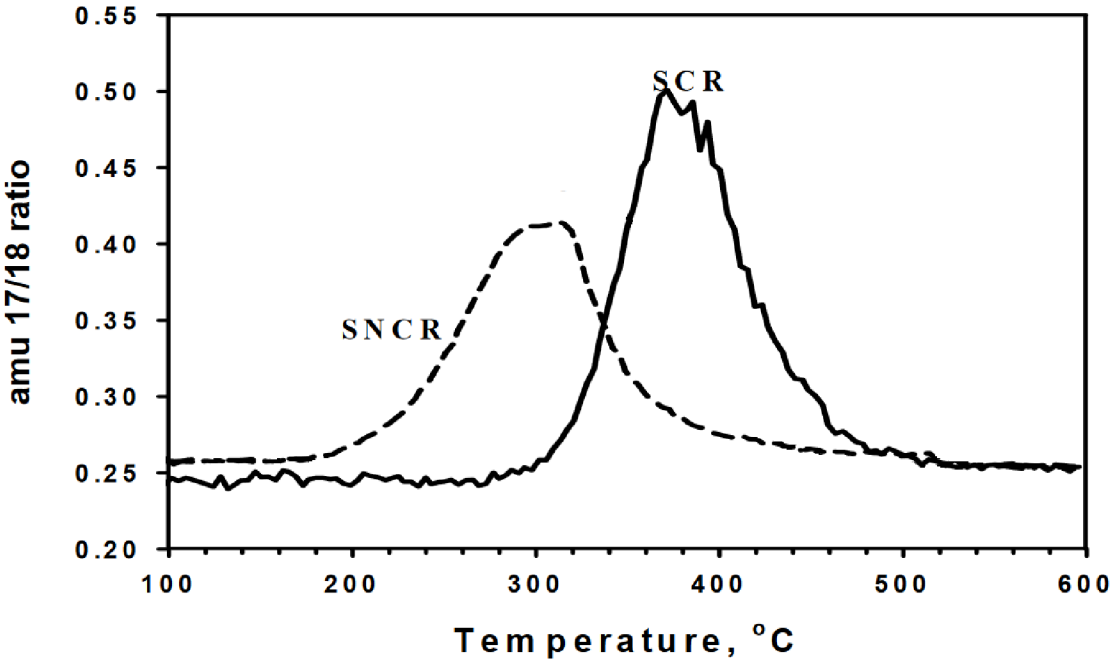
Způsob navázání amonných sloučenin na popílek není ještě zcela objasněn. V elektrárnách s regulací NO_x mohou být na popílku navázané amonné sloučeniny dle následujících rovnic.

$$NH_3 + H_2O + SO_3 \rightarrow NH_4HSO_4 \quad (6)$$

$$2\,NH_3 + H_2O + SO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad (7)$$

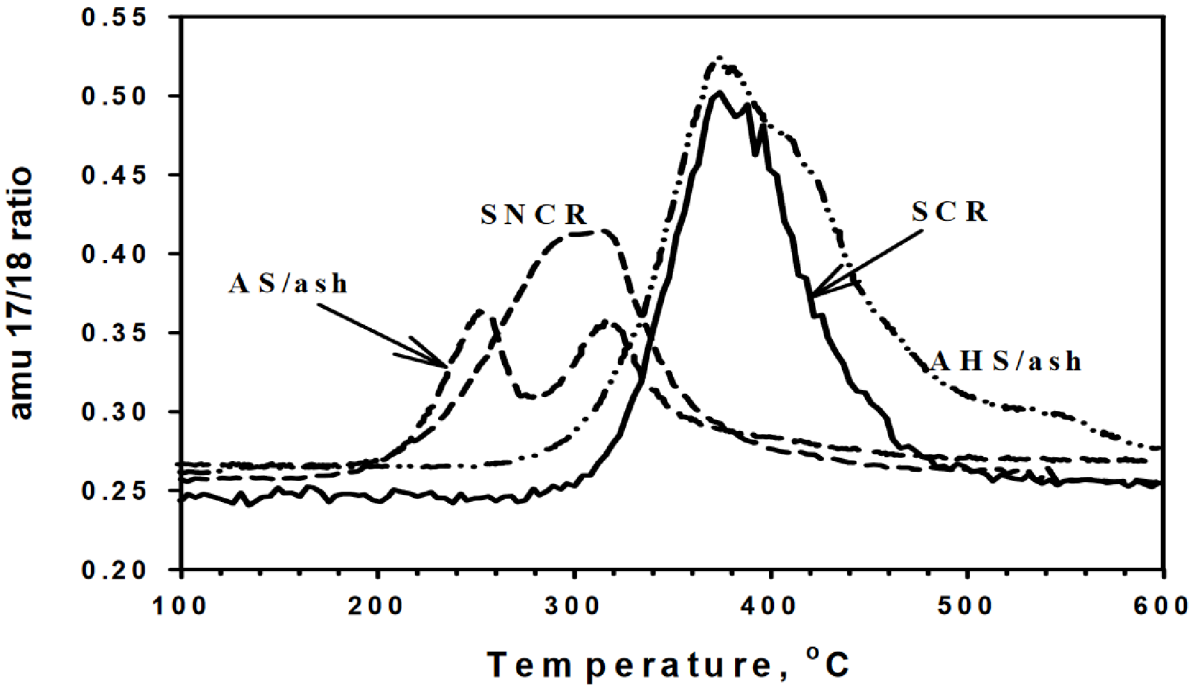
Obecně lze konstatovat že amonné soli se tvoří v rozmezí 145–220 °C, přičemž dominantní je hydrogensíran amonný, který je lepkavý a částečně kapalný. Na rozdíl od síranu amonného, což je suchý práškový materiál. Různé odhady uvádějí, že až 80 % nezreagovaného čpavku je obsaženo v popílku[5].

Na obr. 3 lze pozorovat profil vývoje amoniaku z popela SCR a SNCR. Počáteční teploty vývoje amoniaku byly 200 °C pro SCR a 300 °C pro SNCR. Uvolňovaný amoniak byl měřen hmotnostním spektrometrem [6].



Obr. 3
Vývoj amoniaku z popílku, kde byly zavedeny metody SNCR a SCR, převzato a upraveno z [6]

Srovnání popílků SCR a SNCR se směsmi nekontaminovaného popílku s amonnými solemi je uvedeno na následujícím obr. 4. U popílku SCR a SNCR byla dobrá shoda vývoje amoniaku se směsí síran/popílek a hydrogensíran/popílek. Z toho vyplývá, že popílek po procesu SNCR obsahuje převážně síran, naopak popílek z procesu SCR převážně hydrogen síran. Kromě popílků dochází ke zvyšování obsahu dusíkatých látek také v technologické vodě[2–4, 6].

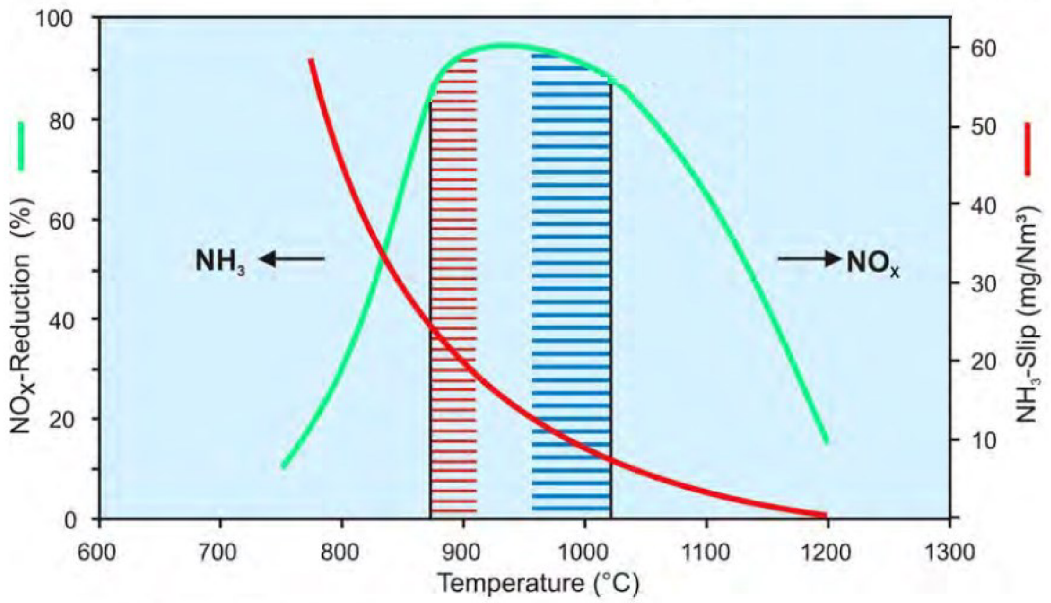


Obr. 4
Porovnání vývoje uvolňování amoniaku z popílků ze SNCR a SCR se směsí nekontaminováno popílku a amonné soli, převzato z [6]

Je dokázáno, že amonné soli interagují dostatečně silně s povrchem zrn popílku, takže uvolňování amonných iontů do vody je mnohem pomalejší, než je očekávaná rychlost rozpouštění ve vodě. Přesto však dojde po 10 minutách k uvolnění asi 85 % celkových amonných solí z popílku do vody [7].

3.2.2 Faktory ovlivňující obsah amonných solí na popílku

Kromě vybrané technologie a dalších faktorů zmiňovaných dále, ovlivňuje výrazně výsledné množství amonného skluzu teplotní okénko. Amonný skluz je následek neúplné reakce NO_x s redukčním činidlem. Pokud dojde ke vstřikování redukčního činidla při neideálních podmínkách (špatná oblast spalovacího zařízení, nízká teplota a další) dochází k nezreagování veškerých složek a vzniká amonný skluz. Z tohoto důvodu je nutné v technologiích používat vstřikovací systémy, které zajistí vstříknutí redukčního činidla do vhodné oblasti za ideální teploty. I při dodržení ideálních podmínek dochází ke vzniku skluzu, jelikož je nutné pracovat s určitým nadbytkem redukčních činidel. Princip teplotního okénka je vidět na obr. 5. Při dodržení vhodné teploty je vysoká účinnost redukce a zároveň nízký amonný skluz. Červený rozsah je pro provoz SNCR a SCR, modrý rozsah je pro optimalizovaný provoz [8].



Obr. 5
Redukce NO_x jako funkce teploty, převzato a upraveno z [8]

Detaily procesu adsorpce/depozice amoniaku zahrnují ještě mnoho komplikovaných fyzikálně-chemických reakcí. K těmto procesům dochází ve složité směsi, kde se běžně vyskytují přechodové jevy, mezi které lze zařadit změny v koncentracích složek ve spalinách, teploty a režimy proudění, délka pobytu spalin v potrubí a další. V tomto případě je velmi pravděpodobný, že proces adsorpce/depozice je značně reversibilní, což ještě více komplikuje pochopení celého procesu. Samotný pojem adsorpce je zde myšlen volněji a znamená amoniak, který se připojí k povrchu popílku jako volná molekula, nebo se pomocí pseudochemické reakce spojí s jinou entitou na samotném povrchu popílku. Pojem depozice znamená tvorbu solí amoniaku reagující v plynné fázi a hledající povrch, na který by se deponovaly [9].

Teplota je silným hnacím motorem obou dějů. S ochlazujícími se spalinami se značná část čpavku adsorbuje/deponuje na popílek. Spaliny se tak rychle ochuzují o čpavek a dochází tak ke zdánlivému snížení úniku čpavku do ovzduší. Proto je důležité v této fázi měření amoniaku jak v plynné fázi, tak amoniaku navázaného na popílky [9].

Koncentrace amoniaku je ovlivněna celou řadou dalších faktorů. Spadá sem specifický povrch popílku, obsah síranů na povrchu zrn popílku, chemické složení spalovaných složek, obsah nespáleného uhlíku a další [9].

V tab. 1 je obsažené množství amoniaku ve vybraných popílcích z elektráren a tepláren. V závislosti na použité technologii denitrifikace se může obsah amoniaku pohybovat od jednotek až po stovky mg na kilogram popílku. První testovaná teplárna neměla proces denitrifikace, proto je obsah amoniaku nulový [4].

Tab. 1
Obsah amoniaku ve vybraných popílcích fotometrickou metodou, převzato a upraveno z [4]

	teplárna			elektrárna		
NH_3 (mg/kg^{-1})	1	2	3	1	2	3
	0	57,16	180,1	116,0	44,4	128,0

3.2.3 Vlastnosti popílků s amonnými sloučeninami

Pokud jsou v popílku přítomny amonné soli, dochází ke změně chování. Jednou z vlastností, která je ovlivněna, je reologie cementové pasty. Popílek, který neprošel procesem denitrifikace, má pozitivní vliv na konzistenci cementové pasty, kdy snižuje torzní moment. Popílek po denitrifikaci z důvodu své vyšší pórovitosti má vyšší nároky na vodu. Dalším neméně důležitým negativním faktorem je uvolňování plynného amoniaku. Při smíchání směsi popílku a cementu s vodou, dochází ke zvyšování pH. V alkalickém prostředí se amoniak velmi snadno a rychle uvolňuje. Vysoká koncentrace amoniaku ve vzduchu má negativní dopad na lidské zdraví a průmyslové zařízení. Uvolňování amoniaku je důvod, proč se tento popílek nevyužívá pro výrobu betonu. Z tohoto důvodu je snaha eliminovat amonný skluz ve vedlejších energetických produktech a v technologických vodách nebo docílit zafixování amonných iontů uvnitř materiálu, aby nedocházelo k jejich úniku ve formě plynného amoniaku [3, 4].

3.3 Technologické možnosti odstraňování iontů z technologických vod

Pro odstranění amonných iontů z technologických vod lze použít postupy chemické, fyzikální a biochemické. Mezi chemické metody připadá v úvahu iontová výměna nebo chemická oxidace. Do fyzikálních postupů lze zařadit například reverzní osmózu a do třetí skupiny lze zařadit metody, kdy jsou amonné ionty oxidovány autotrofními organismy za přítomnosti ve vodě rozpuštěného kyslíku na dusičnany. Meziproduktem jsou dusitany. Jelikož volný molekulární NH_3 je těkavý, lze jej odstranit z vody provzdušňováním. Toho se využívá pro odstranění amoniakového dusíku z odpadních vod při vyšších koncentracích. Musí však být zajištěno alkalické prostředí, aby rovnováha reakce (8) byla posunuta co nejvíce doprava. Provzdušňováním lze odstranit až 98 % amoniakového dusíku při pH 10 až pH 11. Při pH 8 už klesne účinnost asi jen na 35 % [1, 10].

$$NH_4^+ = NH_3 + H^+, \tag{8}$$

3.3.1 Chemické metody

Chemické metody jsou založeny na interakci jednotlivých složek, popřípadě na oxidačním působení dezinfekčního činidla. Při centrální úpravě pitné vody převládají chemické metody [10].

Srážecími reakcemi rozumíme obvykle reakce, při nichž se tvoří sraženiny málo rozpustných elektrolytů různého vzhledu. Z hlediska mechanismu jde o podvojné záměny, kdy kombinací iontů vznikne málo rozpustný produkt. Často je vzniklá sraženina označována jako nerozpustná, i když tento pojem je velmi relativní. Tvorba sraženin má tři základní stádia. Nukleaci, růst krystalů a aglomeraci spojenou se stárnutím (zráním) tuhých fází. Nukleaci lze rozlišit na heterogenní a homogenní [11].

Heterogenní krystalizace je způsobená cizími částicemi přítomnými v roztoku, které katalyzují vylučování sraženiny. Heterogenní nukleace nastává při nižším přesycení než nukleace homogenní, u které krystalizační jádra mají stejné chemické složení jako vznikající sraženina. Při homogenní nukleaci dochází ke srážení z přesyceného roztoku po překročení kritického stupně přesycení, který je definován jako poměr součinu aktivit reagujících iontů v okamžiku tvorby tuhé fáze, k součinu rozpustnosti sraženiny. Poměr součinu aktivit reagujících iontů k součinu rozpustnosti sraženiny má velikost obvykle jednotky až desítky, výjimečně až tisíce,

například u $BaSO_4$. Součin rozpustnosti je konstanta charakterizující rozpustnost dané málo rozpustné látky [1, 11].

Ve druhém stádiu tvorby sraženiny narůstají na zárodky další částice a výsledkem může být vznik krystalické nebo amorfní sraženiny. Forma sraženiny vznikající během srážení není velmi často formou konečnou. U sraženiny může docházet ke změně celé řady vlastností (struktura, stechiometrické složení, rozpustnost) [1, 11].

Dochází tak ke třetímu stádiu tvorby sraženiny, a to je aglomerace spojená se stárnutím. Stárnutí sraženiny může trvat několik minut, ale také několik let. Stárnutí má významný vliv na součin rozpustnosti. Při stárnutí sraženin dochází k nevratným strukturním změnám souvisejícím s rekrystalizací. Stárnutí může probíhat několika mechanismy. Dochází k dehydrataci hydratovaných oxidů, ke zvětšování částic a ke změnám v uspořádání struktury, původně amorfní modifikace se mění v modifikace krystalické, rekrystalizací dochází k dokonalejšímu uspořádání krystalové mřížky, čímž se stane z metastabilní formy forma termodynamicky stabilní a další [1, 12].

Vliv stárnutí se projevuje zejména u hydroxidů a sulfidů. Obvykle jsou čerstvě sražené hydratované oxidy rozpustnější než modifikace, které vznikají jejich stárnutím. Během stárnutí se může hodnota součinu rozpustnosti změnit i o několik řádů. Hodnoty K_S uváděné v literatuře se vztahují obvykle k aktivním formám. V závislosti na sloučenině a podmínkách se někdy může tvořit přímo forma stabilní [1, 11, 12].

Kromě složitých organických amonných solí je naprostá většina anorganických solí dobře rozpustná ve vodě. Výjimkou jsou nerozpustné amonné komplexní soli. Tento komplex vzniká reakcí amonných iontů s rozpustným hexanitrokobaltitanem sodným. Hexanitrokobaltitan sodný snižuje obsah amonných iontů v roztoku, tím že je zabuduje do své struktury. Po reakci se komplexní sloučenina vysráží a je možno ji oddělit z roztoku například filtrací. Nevýhodou této metody je, že kromě nerozpustné komplexní sloučeniny vznikají i rozpustné kobaltité sloučeniny, které zůstávají v roztoku. To může být překážkou k průmyslovému využití této metody eliminace amonných podílů z vedlejších energetických produktů a technologických vod. Proto byl vzorek po odfiltrování sraženiny podroben testu ekotoxicity na semenech Hořčice bílé. Ve výzkumu bylo zjištěno, že došlo k nárůstu obsahu kobaltu na trojnásobek množství, než je povolen vyhláškou [3].

Princip chemické oxidace spočívá v převedení toxických organických i anorganických látek obsažených v odpadech na netoxické produkty chemickou cestou – oxidací. Jako oxidační činidlo se nejčastěji používá peroxid vodíku, ozón a manganistan draselný, popřípadě manganistan sodný. Hlavní výhodou chemické oxidace je dosažení velmi rychlého a razantního poklesu koncentrace kontaminantů. Metoda chlorace má několik kladů. Výhodou chloru a jeho dalších sloučenin je především jeho nízká cena, dostupnost a jednoduchost dávkovacích zařízení. Výhodou je i jeho relativní stálost, zvláště za nepřístupu světla. Jeho nevýhodou je, že působí na organické látky a bakterie nejen oxidačně, ale i chloračně. Při chloračním působení vznikají některé chlorované látky víceméně specificky. Tyto látky mohou i v relativně nízkých koncentrací mít karcinogenní účinky. Dále mohou vznikat chlorfenoly, což jsou jedny z nejsilněji páchnoucích látek (práh pachu pod 1 $mg \cdot l^{-1}$) [10].

Amonné ionty se při zavedení chloru oxidují na elementární dusík nebo oxid dusný. Pro tuto oxidaci je nutno použít velké množství chloru, a proto se poté musí provést sorpce z vody.

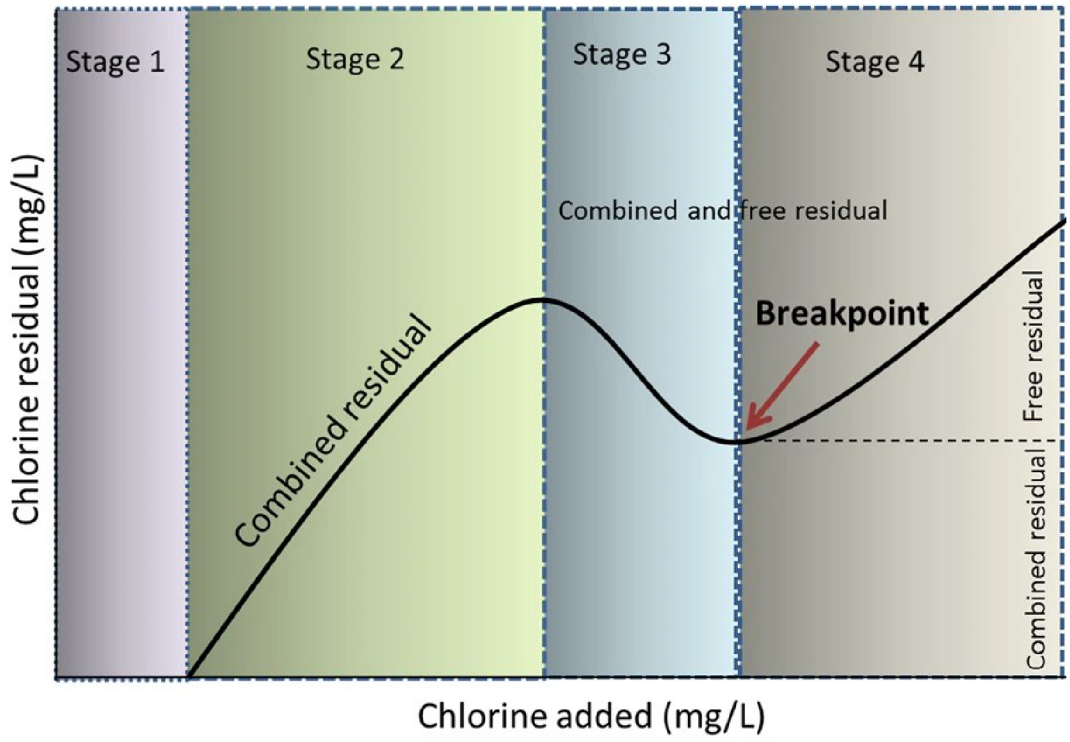
Tato dechlorace se provádí filtrací vody přes granulované aktivní uhlí. Ovšem finanční nároky a vysoké dávky chloru způsobují, že tato metoda již není v dnešní době použitelná. Při eliminaci amoniakového dusíku oxidací na dusičnany tak dochází zároveň k odmanganování vody. Touto metodou lze odstranit až 90 % amoniakového dusíku[1, 10].

Obr. 6 uvádí chlorační křivku. V oblasti jedna dochází ke vzniku chloraminů dle následujících rovnic (9) a (10).

$$NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2Cl + HCl, \quad (9)$$

$$NH_3 + 2\,Cl_2 \rightarrow NHCl_2 + 2\,HCl, \quad (10)$$

Nárůst koncentrace zbytkového aktivního chloru se zvyšující se dávkou chloru odpovídá zvyšující se koncentraci chloraminů v chlorované vodě. Aktivní chlor, chloraminový se nazývá vázaný, na rozdíl od volného aktivního chloru, což je chlor obsažený v chlornanu, nedisociované kyselině chlorné, popřípadě molekulární rozpuštěný chlor. Tento jev platí až do lokálního maxima chlorační křivky. Za maximem je oblast 2, kde jsou již veškeré amonné ionty převedeny na chloraminy. Další nadávkovaný chlor se již spotřebovává na oxidační reakce, kdy jsou chlornany oxidovány na chlornan a elementární dusík a oxid dusný. Chloraminy se tedy dalším dávkováním chloru oxidují a v oblasti 3 tedy dochází k poklesu zbytkového aktivního chloru, i když jeho dávka se ve vodě zvyšuje. V lokálním minimu křivky, které se nazývá bod zlomu nebo bod zvratu, jsou veškeré chloraminy zoxidovány a rozloženy a v oblasti 4 je narůstající koncentrace zbytkového aktivního chloru již způsobena přímo nadávkovaným volným aktivním chlorem. Bod zvratu bývá v rozmezí hmotnostních poměrů dávky chloru a amoniakového dusíku Cl : N = 8-10 : 1 . Celý postup chlorace lze používat jak k odstraňování amonných iontů, tak pro hygienické zabezpečení vody chloraminací. Pokud chceme používat chloraminy, musíme se na křivce pohybovat pouze k lokálnímu maximu [10].



Obr. 6
Křivka zlomu chlorace, převzato a upraveno z [13]

Iontová výměna se nejčastěji používá pro dělení směsí aniontů a kationtů. Dělení je založeno na principu iontové výměny na aniontoměniči nebo kationtoměniči na bázi porézního silikagelu omezené kapacity nebo styrendivinylbenzenového kopolymeru. Při separaci dochází k soutěži mezi zadrženými ionty mobilní fáze a separovanými ionty čištěného roztoku na základě heterogenních rovnováh na povrchu iontoměniče [12, 14].

Klasický iontoměnič je vysokomolekulární polykation nebo polyanion rigidní struktury, charakterizovaný ionizovatelnými nebo komplexotvornými substituenty, určitou velikostí částic a porozitou. Při styku pevné fáze iontoměniče s roztokem iontů dochází k reverzibilní výměně iontu nebo tvorbě komplexu na základě definovaných chemických reakcí, a to na povrchu i v pórech iontoměniče [12, 14].

Iontová výměna spadá k moderním technologiím, které jsou vysoce účinné, dosud však ekonomicky náročné, jak investičně, tak provozně. U iontové výměny je kromě jiných nevýhod nepříznivé především to, že z technologického hlediska je koncentrace amonných iontů ve vodě nízká ve srovnání s koncentrací ostatních kationtů. Jelikož selektivní katex pro amonné ionty neexistuje, je jeho sorpční kapacita vyčerpávána především jinými kationty než amonnými ionty, čímž dochází k nepříznivým změnám v iontovém složení vody [15].

Nevyřešeným problémem zůstává i likvidace regeneračních roztoků. Vzhledem k tomu, že koncentrace amonných iontů je vlastně zanedbatelná ve srovnání s přirozenou koncentrací ostatních iontů, je pak tento proces neselektivní a značně neefektivní. Jedna z perspektivních metod je snad jen sorpce amonných iontů na přírodních, v poslední době i syntetických, anorganických iontovýměnných materiálech na bázi zeolitů - klinoptylolitů. Výhodou těchto materiálů je to, že pro iontovou výměnu preferují jednovalentní kationty. Po určitých úpravách (např. tepelné) se může sorpční kapacita těchto materiálů ještě zvýšit. Přesto je sorpční kapacita zeolitů pro amonné ionty na samé hranici ekonomické únosnosti jejich provozování. Zavedení těchto iontově výměnných hmot do praxe si vyžádá ještě další výzkum [15].

3.3.2 Biochemické postupy

Jedná se o perspektivní metody, kdy počáteční a konečný stav vystihuje následující rovnice (11). Amoniakový dusík je ve vodě za oxidačních podmínek nestálý a velmi snadno podléhá nitrifikaci [1].

$$NH_4^+ + 2\,O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2\,H^+, \qquad (11)$$

Protože se jedná o biochemickou reakci, je nutná přítomnost nitrifikačních organismů. Reakce čistě chemicky neprobíhá. Jelikož se část amoniakového dusíku zabudovává do nově vznikající biomasy nitrifikačních organismů, je stechiometrie reakce zkreslená. Část kyslíku se také spotřebuje na jiné reakce než jen na oxidaci amonných iontů. K celkové oxidace 1 g dusíku se spotřebuje celkem 4,57 g kyslíku. Biochemické reakce probíhají v několika krocích. Aby došlo k oxidaci, je nutné vodu vždy provzdušnit za účelem nasycení vody kyslíkem, po němž následuje biologický reaktor. Reaktor lze rozdělit na tři následující skupiny [1, 2].

První skupinou jsou běžné filtry s vrstvou filtračního materiálu, který funguje jednak jako nosič nitrifikačních organismů a jednak jako filtrační médium pro separaci hydroxidů železa a manganu. Ty se srážejí, pokud jsou ve vodě kromě amonných i železnaté a manganaté ionty [2].

Druhou skupinou je úprava vody *in-situ*, při které dochází k biochemické reakci přímo ve zvodnělé vrstvě vody. Poslední skupinou jsou provzdušňované filtry, kde je v jednom zařízení provedeno provzdušnění vody a zároveň biologická oxidace amonných iontů [2].

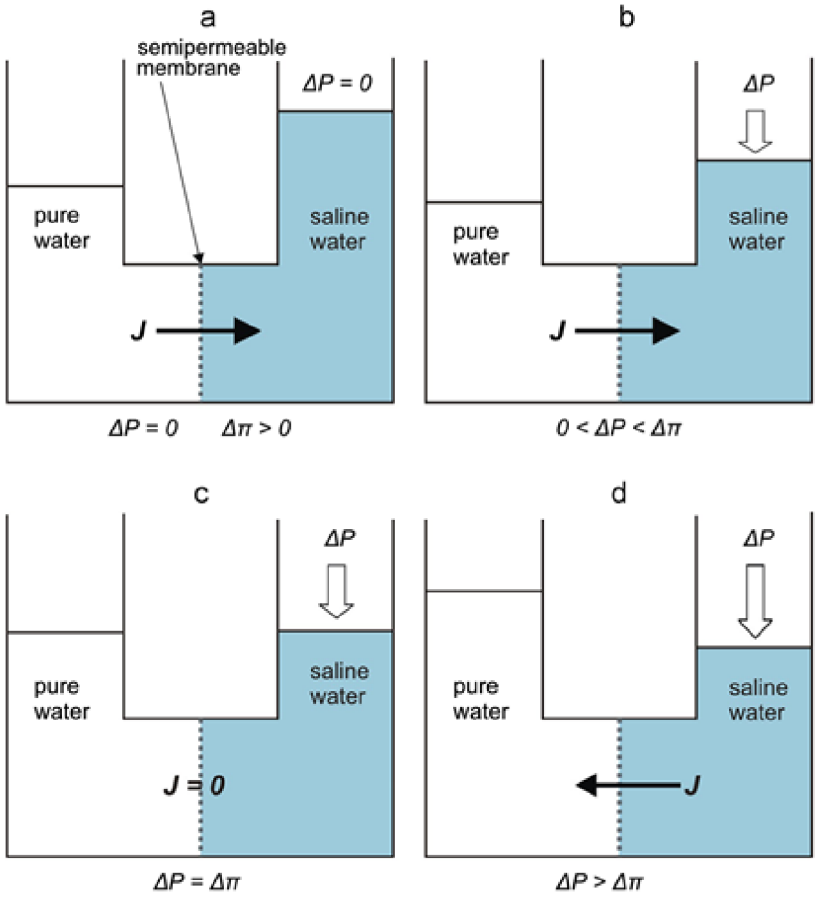
Biologická denitrifikace lze realizovat pouze ve velkém měřítku. Je uplatňována ve vodárenství pro odstraňování dusičnanů. Principem biologických metod je to, že velké množství bakterií je schopno za nepřítomnosti kyslíku rozpuštěného ve vodě využívat dusičnany jako finální akceptor elektronů. Konečným produktem denitrifikace je přes řadu meziproduktů plynný dusík a v některých případech oxid dusný [10].

3.3.3 Fyzikální procesy

Při použití fyzikálních metod nedochází k chemické interakci se vzorkem. Jedná se pouze o mechanické čištění. To této skupiny náleží membránové procesy, založené na principu filtrace přes různě velké přepážky s různou velikostí pórů. Dle použitého tlaku lze membránové procesy rozdělit na ultrafiltraci, mikrofiltraci a nanofiltraci [16, 17].

Reverzní (obrácená) osmóza je založena na využívání jevu zvaného osmóza. Jestliže jsou v přírodních podmínkách dva roztoky s rozdílnou koncentrací látek v nich rozpuštěných odděleny polopropustnou membránou, pak molekuly čisté vody začnou přes tuto membránu přecházet z roztoku méně koncentrovaného do roztoku koncentrovanějšího, dokud se koncentrace roztoků na obou stranách membrány nevyrovná. Na membránu přitom působí tlak přecházejících molekul - tzv. osmotický tlak [18].

Působíme-li na koncentrovaný roztok tlakem vyšším, než je osmotický tlak, pak voda proudí opačným směrem. Z koncentrovaného roztoku prochází čistá voda na druhou stranu membrány, zatímco rozpuštěné látky jsou odváděny do odpadu, jak je vidět na obr. 7. Použitý tlak závisí na koncentraci roztoku. Vstupní roztok se tak rozdělí na permeát a koncentrát (retentát) [18].



Obr. 7
Schematické znázornění čtyř osmotických procesů, převzato z [18]

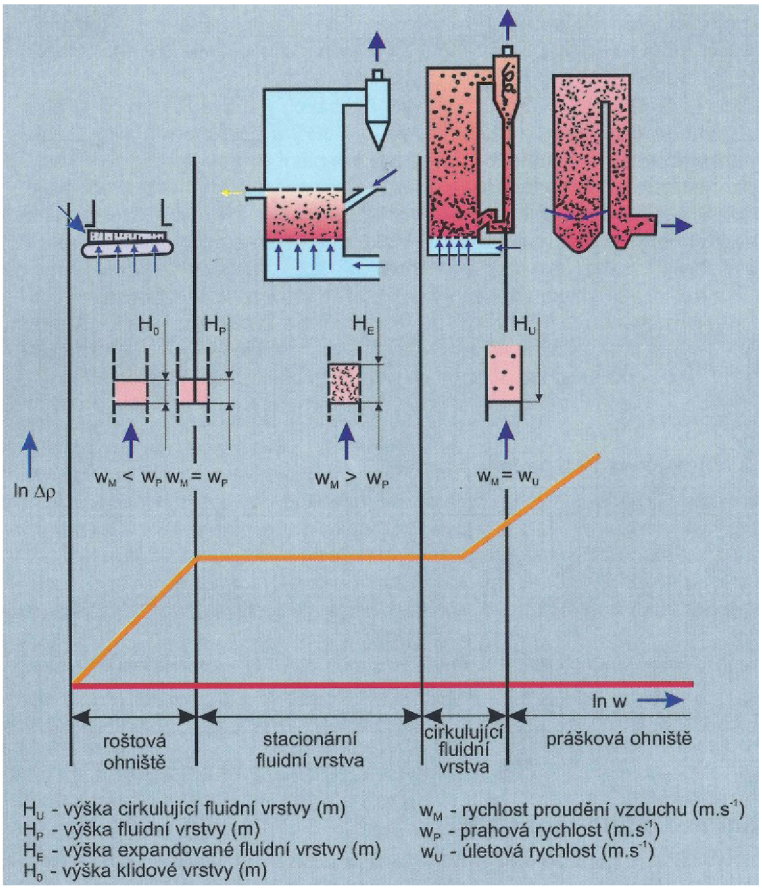
Hlavní výhodou této metody je uspoření značného množství vody. Další výhodou je absence chemikálií, které jsou často na bázi chloru a účinnost metody, která dokáže odstranit až 98 % obsažených látek. Reverzní osmóza je schopna odstranit částice do rozměru 5 Å. Nevýhodou je naopak náročnost na předúpravu vody či citlivost na obsah suspendovaných a koloidních látek, které musí být odstraněny před vstupem na reverzní osmózu a také dochází zpravidla k úplnému odstranění iontově rozpuštěných látek, což není dobré pro úpravu pitné vody [15, 19].

Při odstraňování amonných iontů membránovými procesy je nevýhoda to, že z technologického hlediska je koncentrace amonných iontů ve vodě většinou nízká ve srovnání s koncentrací ostatních kationtů. Toto ale neplatí u technologických vod, kde koncentrace amonných iontů není zanedbatelná v porovnání s ostatními obsaženými ionty [15].

3.4 Druhy spalování

Proces spalování uhlí je exotermní, oxidačně-redukční heterogenní chemická reakce za přítomnosti kyslíku. Spalování uhelné částice probíhá ve čtyřech stupních, kdy se jednotlivé stupně mohou překrývat. Závisí to na procesních podmínkách[20]. Při spalování dochází k uvolnění tepelné energie a reakce probíhá do vyčerpání paliva či přítomnosti kyslíku. Samotný proces je však relativně složitý jak z termodynamického hlediska, tak i kinetického [21].

Zařízení pro spalování uhlí je několik. Podle rychlosti proudění spalovacího vzduchu, který je vnášen do ohniště, můžeme rozlišovat uhelné ohniště, jak je uvedeno na obr. 8 [20].



Obr. 8
Klasifikace uhelných ohnišť, převzato z [20]

Nehybná vrstva uhlí, která leží nehybně na roštu má výšku H_0. Průtok spalovacího vzduchu, který proudí mimo vrstvu, je W_M. S rostoucí rychlostí proudění se zvyšuje difuze kyslíku a dochází také ke zvýšení rychlosti hoření. Tím roste i tlaková ztráta ve vrstvě označována **p**. Částice vytvoří fluidní vrstvu při dosažení prahové rychlosti W_P. V ohništích, kde se vyskytuje stacionární fluidní vrstva H_P po dosažení prahové rychlosti. Výška H_E expandované vrstvy se nemění, a proto tlaková ztráta je velmi podobná. Částice ve vznosu se chovají jako kapalina. Vyhořelé částice jsou odnášeny, zatímco uhlí je přiváděno do ohniště pod hladinou [20].

3.4.1 Vysokoteplotní spalování

Při procesu vysokoteplotního spalování se teploty pohybují v rozmezí 1 150–1 750 °C. Teplota spalování se pohybuje v závislosti na druhu spalovaného materiálu a konkrétního druhu spalovacího zařízení [22]. U roštových kotlů je teplota spalování 1 200–1 400 °C, zatímco například u práškových kotlů je teplota 1 300–1 600 °C [23]. Roštová ohniště jsou využívána spíše pro menší výkony [20].

U této technologie spalování je nezbytnou součástí odsiřování spalin. To sebou nese dodatečné náklady. Emise z uhelných elektráren představují významný zdroj oxidu uhličitého z průmyslové produkce. Plynnými emisemi se však budou zabývat další kapitoly v teoretické části.

3.4.2 Fluidní spalování

Fluidní spalování je modernější způsob spalování, který stále prochází vývojem a dochází ke zvyšování účinnosti celého procesu. Pokud přidáváme ke spalovanému uhlí vápenec, dochází k odsiřování přímo ve fluidní vrstvě. Jelikož se částice ve vznosu chovají jako vroucí kapalina, dochází k rychlejšímu spalování. Teplota spalování je výrazně nižší, zpravidla se pohybuje okolo teploty 850 °C [20, 22, 24].

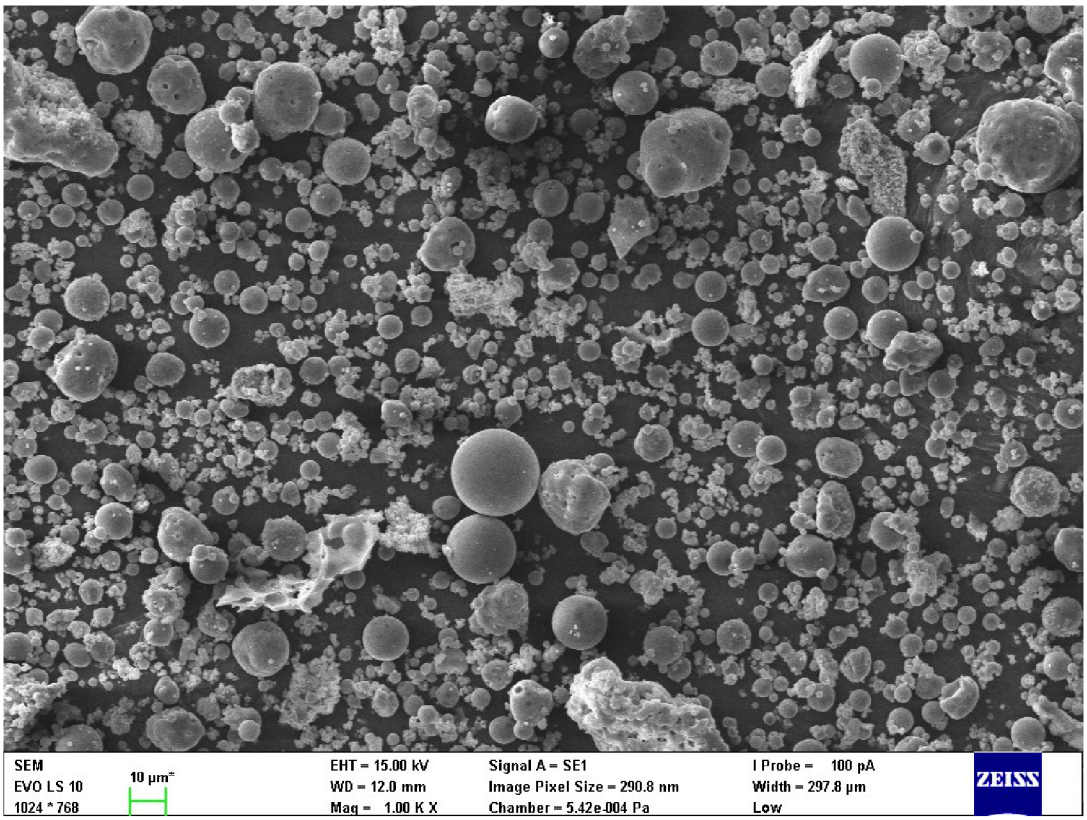
V České republice pomalu dochází k přechodu ke fluidnímu procesu spalování. Vysokoteplotní kotle jsou například instalovány v elektrárnách Dětmarovice, Tušimice nebo Prunéřov I a II. Naopak fluidní kotle jsou instalovány v elektrárně Poříčí, v Tisové nebo v teplárně Hodonín. V elektrárně v Ledvicích jsou v provozu obě varianty [25].

3.5 Produkty spalování

V následujících kapitolách budou popsány pouze popílky z jednotlivých typů spalovacích procesů. Jiné produkty spalování nebudou popisovány, jelikož nemají význam pro tuto závěrečnou práci. Popílky lze rozdělit do dvou velkých skupin, a to skupina vysokoteplotních popílků a skupina popílků ze spalování na fluidním loži [26].

3.5.1 Vysokoteplotní popílky

Popílek, vyprodukovaný vysokoteplotním spalováním, se skládá z jemných, práškovitých částic převážně kulovitého tvaru. Popílek je zachytáván mechanickými nebo elektrostatickými separátory [26] Kulovité částice, většinou sklovitého charakteru, mohou být dutá (cenosféry), nebo mohou být plněna menšími částicemi (plenosféry) [27]. Snímek vysokoteplotního popílku z elektrárny Tušimice na obr. 9. Struktura byla pozorována pomocí sekundárních elektronů z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).



Obr. 9
SEM snímek vysokoteplotního popílku z elektrárny Tušimice

V závislosti na množství nespáleného uhlíku může mít popílek barvu od hnědé přes šedou až po černou [27]. Měrný povrch se pohybuje v rozmezí 200–800 m^2/kg. Objemová hmotnost se nejčastěji vyskytuje v rozmezí 2 000–2 500 kg/m^3 [28].

Popílek vykazuje pucolánové vlastnosti, což znamená, že křemičité, či křemičito-hlinité látky při smíchání s vodou samy netvrdnou ani netuhnou. Pokud však dojde k přídavku hydroxidu vápenatého, dochází ke tvorbě sloučenin křemičitanů vápenatých a hlinitanů vápenatých, které jsou nositelem narůstajících pevností, které jsou obdobné jako při reakci cementu s vodou [27]. Ukázka chemického složení některých vysokoteplotních popílků udává tab. 2.

Tab. 2
Chemické složení vysokoteplotních popílků z různých zdrojů mimo Českou republiku, převzato z [29–33]

Složení (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	LOI*
elektrárna Tunçbilek	59,40	20,60	9,42	0,79	2,12	0,29	1,73	3,53	0,82
Elektrárna Obrenovac	54,45	20,28	6,11	0,78	8,61	0,44	1,21	2,74	4,51
Elektrárna Opole	52,89	30,72	5,69	0,16	1,90	0,77	4,20	1,82	4,43
Elektrárna Youghungdo	56,60	20,90	8,09	0,72	4,66	1,27	1,20	1,82	2,61
Elektrárna Jorf Lastar	52,50	30,20	2,94	0,79	0,82	0,72	2,08	1,23	7,12

* LOI = Loss on ignition

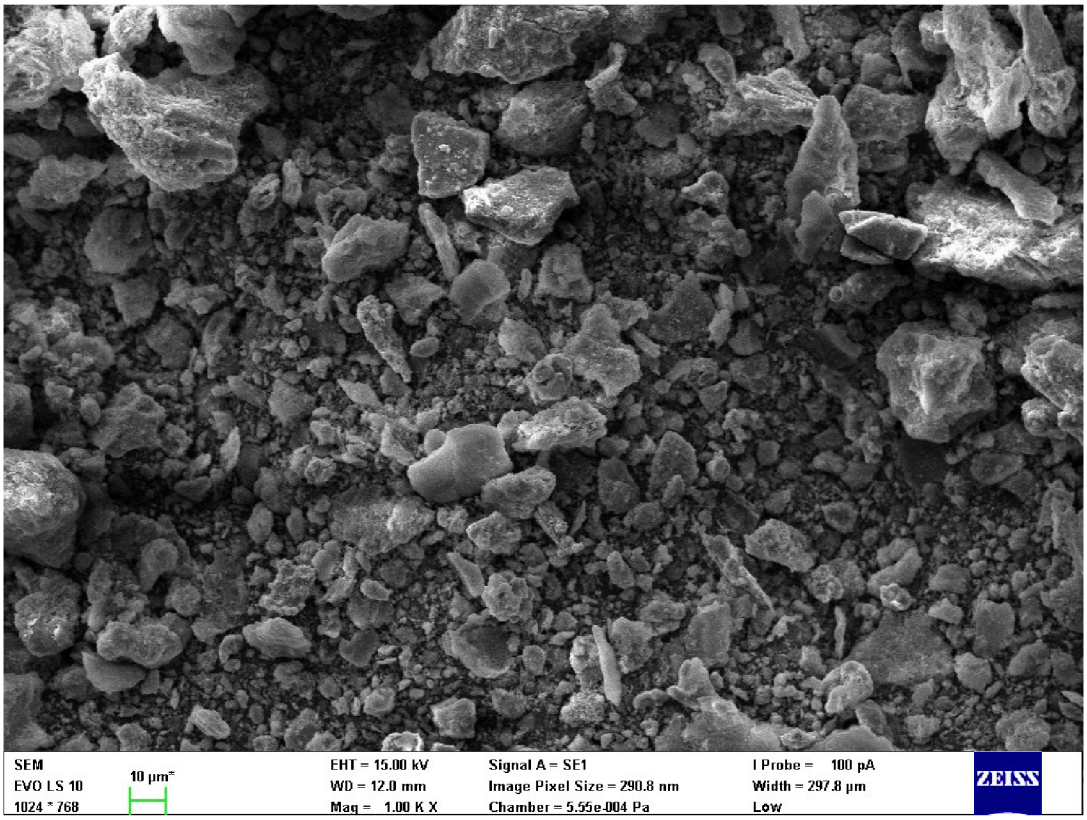
Norma ČSN EN 197-1 rozlišuje popílky křemičité (V) a vápenaté (W), které mohou být získávány elektrostatickým nebo mechanickým odlučováním prachových částic z topenišť, kde se spaluje práškové uhlí. Popílek získaný jiným způsobem nesmí byt v cementech využíván[34].

Křemičité popílky mohou obsahovat maximálně 10 hm. % aktivního oxidu vápenatého. Vápenatý popílek s obsahem aktivního oxidu vápenatého 10–15 hm. % musí zároveň obsahovat alespoň 25 hm. % oxidu křemičitého. Vápenaté popílky obsahující aktivní oxid vápenatý nad 15 hm. % musí splňovat několik podmínek, například 28denní pevnost v tlaku nejméně 10 MPa [34]

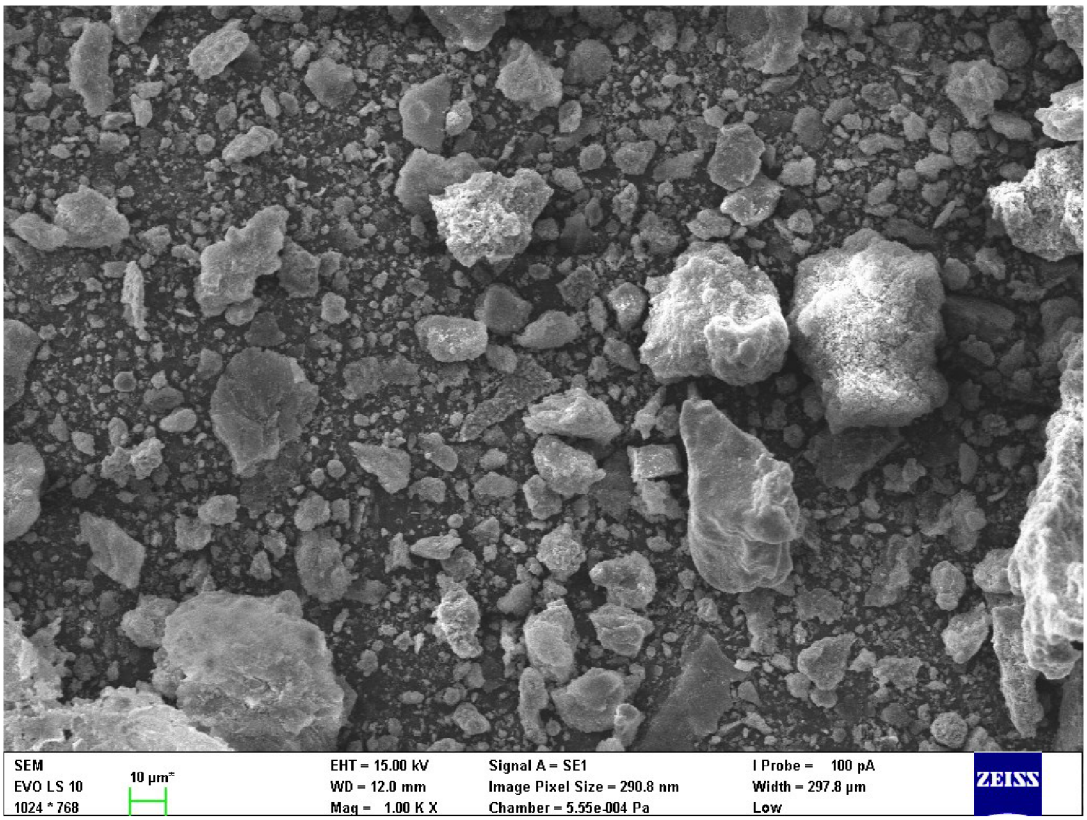
3.5.2 Fluidní popílky

Popílky z fluidního spalování se od popílků z vysokoteplotního spalování výrazně odlišují. Teplota ve fluidní spalovací jednotce se pohybuje v rozmezí teplot 800–900 °C [35]. Fyzikální a chemické složení fluidního popílku je podobné jako u Portlandského cementu, avšak výsledné materiály hydratačních reakcí dosahují pouze nízkých pevností v tlaku [26]. Sypná hmotnost se pohybuje v rozmezí 500–700 kg/m^3 [36]. Měrný povrch se pohybuje nabývá hodnot 1 500–1 800 m^2/kg. Přičemž lóžové popílky se pohybují na spodní hranici, úletové na horní hranici.

Fluidní popílky mají nepravidelný tvar s ostrými hranami [37]. Ukázky struktury fluidního lóžového popílku je na obr. 10. Na obr. 11 lze pozorovat úletový popílek. Popílky pocházejí z elektrárny Tisová. Snímky byly opět pořízeny metodou SEM.



Obr. 10
SEM snímek fluidního lóžového popílku z elektrárny z Tisová



Obr. 11
SEM snímek fluidního úletového popílku z elektrárny Tisová

Fluidní popílek může být získáván dvěma způsoby z hlediska odběru. Hrubý ložový popel propadává během spalování fluidním kruhovým roštem. Částice mají vyšší hmotnost i velikost. Popel obsahuje vyšší množství měkce páleného vápna a anhydritu. Fluidní filtrový popílek se skládá z malých lehčích částic, které jsou unášeny spalinami a zachycovány v elektrostatických odlučovačích. Chemické složení popílků z fluidního spalování ze zahraničí z uhelné elektrárny uvádí tab. 3.

Tab. 3
Chemické složení fluidních popílků z různých zdrojů, převzato z [35]

Složení (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	CaO	Na_2O	MgO	LOI*
Filtrový	21,0	8,0	6,9	15,0	42,2	2,9	0,8	1,0
Ložový	19,8	7,8	2,4	15,9	47,1	2,8	0,8	1,3

*Loss on ignition

Při porovnání tab. 2 a tab. 3 je jasné, že vysokoteplotní a fluidní popílky se odlišují hlavně obsahem SiO_2, Fe_2O_3 a CaO. Je to způsobeno tím, že při vysokoteplotním spalování je nutné provést následné odsíření. Vápenec se nepřidává do kotle, ale až do absorbéru, kde probíhá samotné odsiřování spalin. U fluidního spalování dochází ke spalování paliva a vápence přímo ve spalovací komoře. Proto popílky vysokoteplotního spalování má nízký obsah oxidu vápenatého a vyšší obsah oxidu křemičitého, na rozdíl od fluidních popílků [26, 35, 37].

Na pojivových vlastnostech těchto popílků se podílí primárně anhydrit, jako již zmíněný produkt odsiřování, kdy jeho podíl může nabývat hodnot okolo 20 hm. %. Z tohoto důvodu není možné přidávat fluidní popílky do betonů [36].

Mineralogické složení popílků je závislé na druhu spalovaného uhlí a podmínkách spalování. Vysokoteplotní popílek obsahuje vysoký podíl skelné fáze, mullit a křemen. Naopak ve fluidním popílku je přítomen anhydrit, křemen, kalcit a volné vápno [27, 37, 38]. Fázové složení vysokoteplotních a fluidních popílků ukazuje tab. 4 [26].

Tab. 4
Fázové složení vybraných popílků

Fáze (hm. %)	vysokoteplotní	ložový	filtrový
Amorfní fáze	53,0	37,8	21,5
Křemen	9,8	12,0	21,0
Mullit	24,5	-	-
Anhydrit	-	31,5	33,6
Kalcit	-	3,6	-
Volné vápno	-	3,8	12,4

3.6 Emise

Vzhledem ke svému vysokému potenciálu výroby energie je uhlí široce používáno při výrobě energie v mnoha zemích. V současnosti patří uhlí k největšímu zdroji elektrické energie na Zemi. Při spalování vzniká vedle vodní páry a oxidu uhličitého i další znečišťující látky, včetně oxidů uhlíku, oxidů síry, oxidů dusíku, páry těžkých kovů a dalších organických polutantů [39].

V členských státech Evropské unie se daří stále snižovat emise a dochází k udržování trendu od roku 2005. Složení emisí z elektráren v závislosti na druhu použitého zdroje paliva pro výrobu energie uvádí tab. 5.

Tab. 5
Typické koncentrace a rozsahy emisí ve spalinách z elektráren dle použitého paliva, převzato z [40]

	Zemní plyn	Topný olej	uhlí
NO_x (ppm)	25–160	100–600	150–1 000
SO_x (ppm)	0,5–20	200–2 000	200–2 000
CO_2 (%)	5–12	12–14	10–15
O_2 (%)	3–18	2–5	3–5
H_2O (%)	8–19	9–12	7–10

V následujících jednotlivých kapitolách budou rozebírány jednotlivé skupiny plynných emisí, přičemž největší důraz bude kladen na emise oxidů dusíku. Pro příklad jsou v tab. 6 uvedeny emise SO_2 a NO_x vypouštěných do ovzduší v kilotunách skupinou ČEZ a plán jejich snižování.

Tab. 6
Emise vybraných látek vypouštěných do ovzduší při výrobě elektřiny a tepla [25, 41]

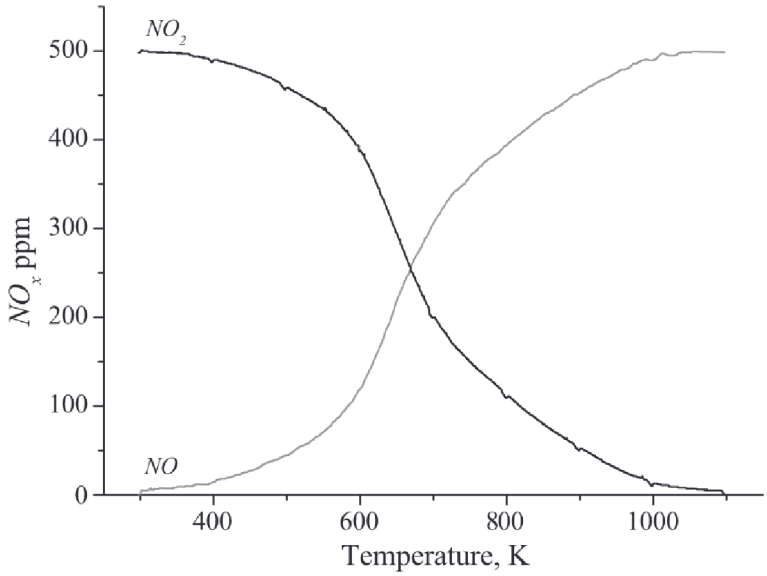
	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2030
SO_2 (kt)	25,7	21,0	14,3	7,8	6,3	5,4	3,0
NO_x (kt)	24,9	23,0	19,4	14,3	13,0	11,6	7,0

3.6.1 Oxidy dusíku

Oxidy dusíku v přírodě vznikají buď přírodními procesy, nebo antropogenní činností. Přírodními ději vznikají jednotky procent oxidů dusíku, je to například při sopečné činnosti. Přes 90 % oxidů dusíku vzniká z antropogenních zdrojů [42] . Hlavním zdrojem SO_x v EU v roce 2020 byl energetický průmysl, který zaujímal 41 % z celkového množství [43].

Dle molekulové hmotnosti lze rozlišit několik oxidů dusíku, a to následovně: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 a N_2O_5. Z hlediska problematiky v ovzduší jsou nejvýznamnější právě NO a NO_2, zbylé oxidy proto nebudou dále diskutovány.

Ve spalinách je z NO_x především zastoupen oxid dusnatý (NO), jeho obsah se pohybuje okolo 90 %. Oxid dusičitý (NO_2) je zastoupen asi z 5 %. Nejprve dochází ke vzniku nepáchnoucího a bezbarvého NO. U něhož dochází následně k přeměně na páchnoucí červenohnědý NO_2. Rovnováha mezi NO a NO_2 v závislosti na teplotě je reprezentována na obr. 12. Zbylé oxidy dusíku jsou ve spalinách zastoupeny v mnohem menším rozsahu (asi do 5 %). Ke tvorbě dochází většinou vzájemnou interakcí dvou majoritních plynů [42].



Obr. 12
Termodynamická rovnováha mezi NO a NO_2 z počáteční směsi plynů 500 ppm NO_2, 5 % O_2 a 10 % vody, převzato z [42]

Oxidy dusíku se také spolu s oxidy síry majoritně podílí na tvorbě kyselých dešťů. Ty dopadají negativně na životní prostředí. Jako příklad můžeme uvést reakci NO_2 s hydroxylovými radikály za vzniku kyseliny dusičné podle reakce (12). Při dopadu na povrch tento typ dešťů zvyšuje kyselost půd a dochází tak k negativnu působení jak na rostliny, tak živočichy. Podobně působí také SO_2 [24, 44, 45].

$$NO_2 + OH^- \rightarrow HNO_3 \qquad (12)$$

Oxidy dusíku spadají do skupiny skleníkových plynů, které způsobují klimatické změny, proto je nutné celkové množství skleníkových plynů snižovat [46]. Největším zdrojem oxidů dusíku v Evropské unii byla v roce 2020 silniční doprava, která byla zodpovědná za 37 %, následovala energetika. Od roku 2005 došlo ke snížení produkce NO_x o 48 % [43].

V následující části budou vysvětleny tři reakční cesty, během kterých dochází k tvorbě NO_x během spalovacího procesu. První cestou je palivový NO_x, druhou je termický NO_x a třetí cestou je promptní [42].

Palivové oxidy dusíku jsou tvořeny oxidací chemicky vázaného dusíku. Tímto mechanismem vzniká přibližně 70–95 % NO_x. Vznik lze popsat následovně reakcemi (13) a (14):

$$C(N) \rightarrow I(N) \tag{13}$$

$$I(N) + O(\text{nebo } O_2, OH) \rightarrow NO + \cdots \tag{14}$$

kde C(N) označuje dusík v uhlíku, I (N) označuje meziprodukty obsahující dusík jako CN, HCN, NH a NH_2 [24].

Menší množství vznikajícího NO podléhá mechanismu reakce dusíku s kyslíkem, který uvedl fyzik Zeldovich v roce 1946. Mechanismus odpovídá rovnicím (15) a (16): [42, 47].

$$N_2 + O^* \rightarrow NO + N^* \tag{15}$$

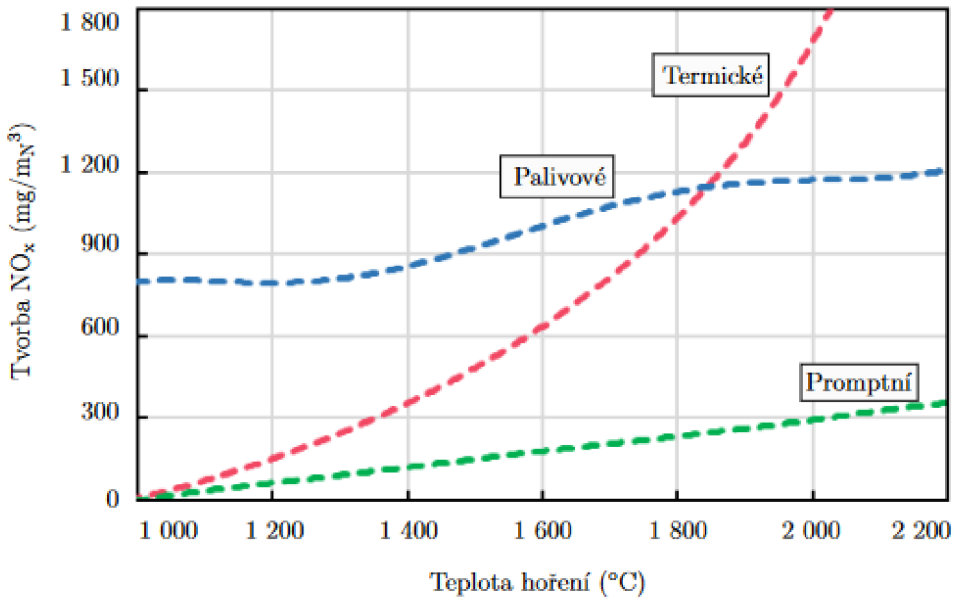
$$N^* + O_2 \rightarrow NO + O^* \tag{16}$$

Navrhovaný mechanismus předpokládá řetězovou reakci aktivovaných atomů kyslíku a dusíku, jak představují rovnice (15) a rovnice (16). Množství produkovaného NO ve spalovacím procesu souvisí s množstvím kyslíku, dusíku a s teplotou, ale nezávisí na povaze paliva. Rychlost tvorby NO roste s teplotou exponenciálně. Proto dochází například ke snížení emisí NO_x pomocí snižování teploty, nebo například recirkulací výfukových plynů [42].

Poslední zdroj tepelných NO_x je známý jako promptní, který je důsledkem rozkladu molekuly dusíku pomocí uhlovodíků. Tento mechanismus je také nazýván podle svého objevitele, takzvaný Fenimorův mechanismus. Uhlíkové radikály mohou reagovat s dusíkem za vzniku fixních forem dusíku, jakou jsou HCN, H_2CN či CN. Podíl promptních oxidů v celkovém množství je do 10 %. Ukázkou může být následující rovnice (17) [42, 48].

$$CH^* + N_2 \rightarrow HCN + N^* \tag{17}$$

Všechny zmíněné mechanismy probíhají současně, nicméně proměnlivý je jejich poměr. Vlivy na jejich vzájemný poměr mají teplota spalování, přítomnost kyslíku v procesu spalování nebo doba spalování. Schéma vzniku NO_x na teplotě spalování je vidět na obr. 13. Lze konstatovat, že se snižující se teplotou, klesá množství produkovaného NO_x. Z důvodu maximalizování účinností procesu je však tato skutečnost nežádoucí [49].



Obr. 13
Vznik NO_x v závislosti na teplotě hoření, převzato z [49]

3.6.2 Oxidy síry

Dalšími plynnými emisemi ze spalování uhlí jsou oxidy síry. Jak již bylo zmíněno, oxidy síry poškozují životní prostředí v důsledku kyselých dešťů. Mají negativní vliv na lidské zdraví, například snižují kapacitu plic. Síra v palivu je vázána ve formě spalitelné a nespalitelné. Nespalitelná část síry je obsažena v tuhých zbytcích převážně ve formě síranů. Drtivá většina síry přechází do ovzduší ve formě SO_2 [50, 51].

Oxid siřičitý vzniká při spalování z kyslíku a v palivu obsažené síry. Proto v technologii spalování je nutné odsiřování. U vysokoteplotního spalování dochází k odsiřování v odsiřovací stanici. U fluidního spalování, ať již za atmosférického tlaku nebo pod tlakem, lze odsiřovat ve fluidní vrstvě. Do fluidního lože se nejčastěji spolu s palivem dávkuje vápenec, případně dolomit [52].

Přesto, že fluidní odsiřování je studováno po mnoha let, stále existuje mnoho nejasností v mechanismu sulfatace. Stále existují spory o nastavení nejoptimálnějších parametrů procesu. Účinnost je ovlivňována několika faktory, mezi které lze zařadit teplotu, tlak, přebytek kyslíku, koncentrace aditiv či délka doby spalování ve fluidním loži [52].

Chemické reakce využívané při odsiřování probíhají dle rovnic (18) až (21) [52].

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (18)$$

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \quad (19)$$

$$CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4 \quad (20)$$

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (21)$$

Ne všechny výše uvedené reakce probíhají při každé metodě odsíření, existuje spoustu druhů metod odsiřování. Dají se rozlišovat dle způsobu zachycování SO_2, a to na regenerativní cyklické, a na neregenerativní bez regenerace aktivní látky. V následujících odstavcích budou vyjmenovány a stručně shrnuty metody odsiřování, které jsou děleny dle fáze, při které dochází k zachycování SO_2 [50, 51].

Princip mokré vápencové vypírky spočívá v reakci v absorbéru, kde jsou odprášené spaliny kropeny vápencovou suspenzí, která je rozstřikována soustavou speciálních sprch. Dochází tak ke styku plynného oxidu siřičitého se suspenzí za vzniku siřičitanu nebo hydrogensiřičitanu vápenatého, který je zachycován v jímce. Tam probíhá následná oxidace kyslíkem. Dochází ke krystalizaci síranu vápenatého (energosádrovce), který je oddělen ze suspense a vzniká tak využitelný vedlejší produkt [53].

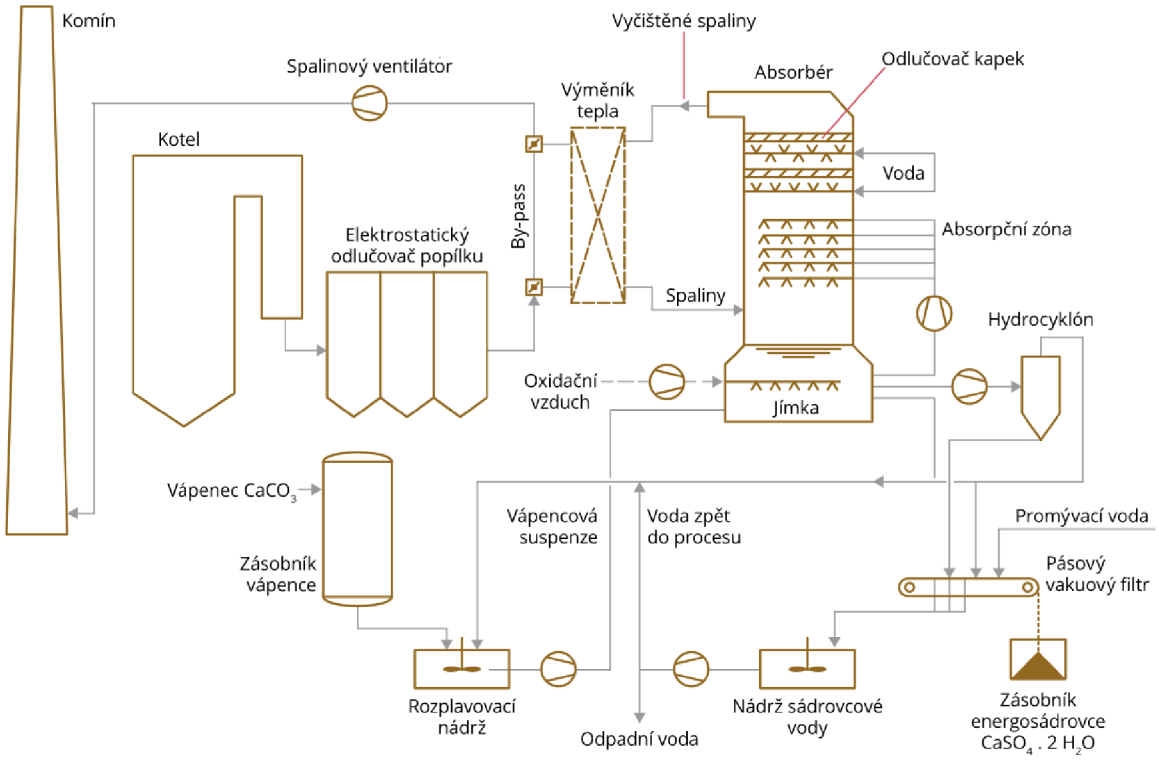
Polosuchá metoda je založena na principu mokré vypírky. Rozdíl spočívá v tom, že dochází k rozprašování suspenze s velikostí kapiček do 400 mikrometrů. Kapičky se sorbentem reagují a vlivem teploty dochází k odpařování a vzniká tak zachytitelný prášek. Produktem metody je siřičitan či síran vápenatý [53].

Suchá metoda odsiřování pracuje na principu, kdy nadávkovaný suchý sorbent reaguje ve spalovacím zařízení, nebo ve spalinách s přítomnými oxidy síry. Jako sorbent se nejčastěji využívají látky, které obsahují vápník [53].

Nejvíce využívanou metodou pro odsiřování je mokrá cesta. Využívá se ve více než 80 %. Důvodem je její vysoká účinnost pohybující se nad 90 %. Nejméně využívanou metodou je

suchá cesta odsiřování, okolo 5 %. Důvodem je nižší účinnost a nutnost dávkovat sorbent ve vysokém přebytku oproti stechiometrii [50–52].

Na obr. 14 je uvedeno schéma nejvyužívanější metody odsíření spalin.



Obr. 14
Mokrá vápencová vypírka, převzato z [53]

3.6.3 Oxidy uhlíku

Z celkové produkce oxidu uhličitého je zhruba z 25 % zodpovědná doprava v Evropské unii. Emise z uhelných elektráren, naopak od emisí z dopravy, se daří snižovat. Mezi lety 2005 a 2020 se emise z elektráren snížily asi o 40 %. Hlavní příčinou tohoto poklesu je zvýšení energetické účinnosti a dále pak přechod na méně náročná paliva na uhlík [43].

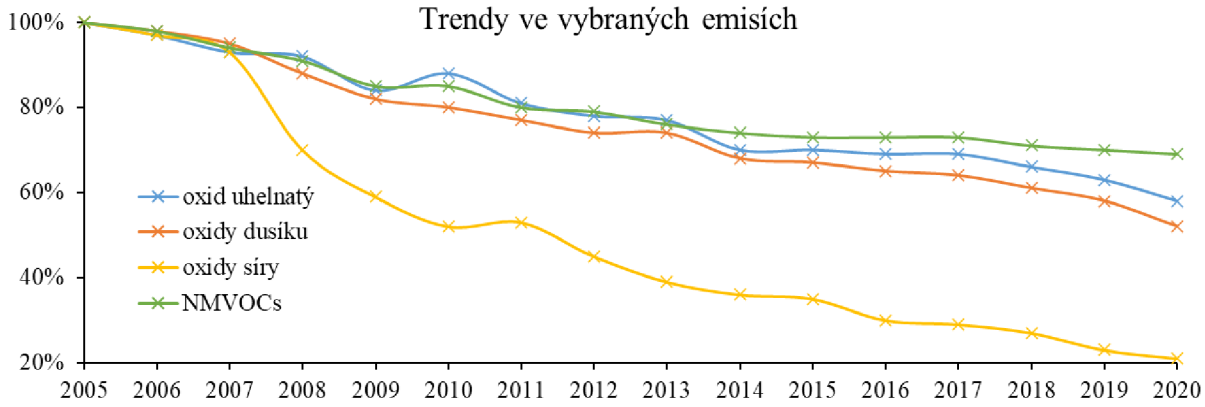
3.6.4 Další skupiny látek

V této kapitole budou zmíněny některé další látky, které se sledují z důvodu jejich nebezpečí při vypouštění do prostředí. Rtuť je toxicky znečišťující látka, která poškozuje lidské zdraví i životní prostředí. Dominantním zdrojem antropogenních emisí rtutí je spalování uhlí v elektrárnách, přičemž se odhaduje, že spalování uhlí produkuje 26 % globálních emisí rtuti do atmosféry [54]. Těkavé prvky (arzen, selen, olovo) jsou známé pro svoji toxicitu jak pro člověka, tak pro životní prostředí. Hlavním zdrojem antropogenních emisí je opět spalování uhlí v elektrárnách [55].

Další sledovanou skupinou bývají těkavé organické sloučeniny (VOCs z angl. volatile organic compounds). Řadí se sem halogenové uhlovodíky, aldehydy, aromatické sloučeniny a další podobné látky, které se dostávají do atmosféry při nepříznivých podmínkách spalování fosilních paliv [56]. Mohou vznikat také přirozenou cestou z lesů a rostlin, kde byli zjištěny

hlavně z listů [57]. VOCs představují hrozbu jak pro lidské zdraví, tak pro přírodní prostředí. Většina látek z této skupiny jsou vysoce toxické a karcinogenní. Podílejí se také na tvorbě smogu a poškozují stratosférický ozon [58, 59].

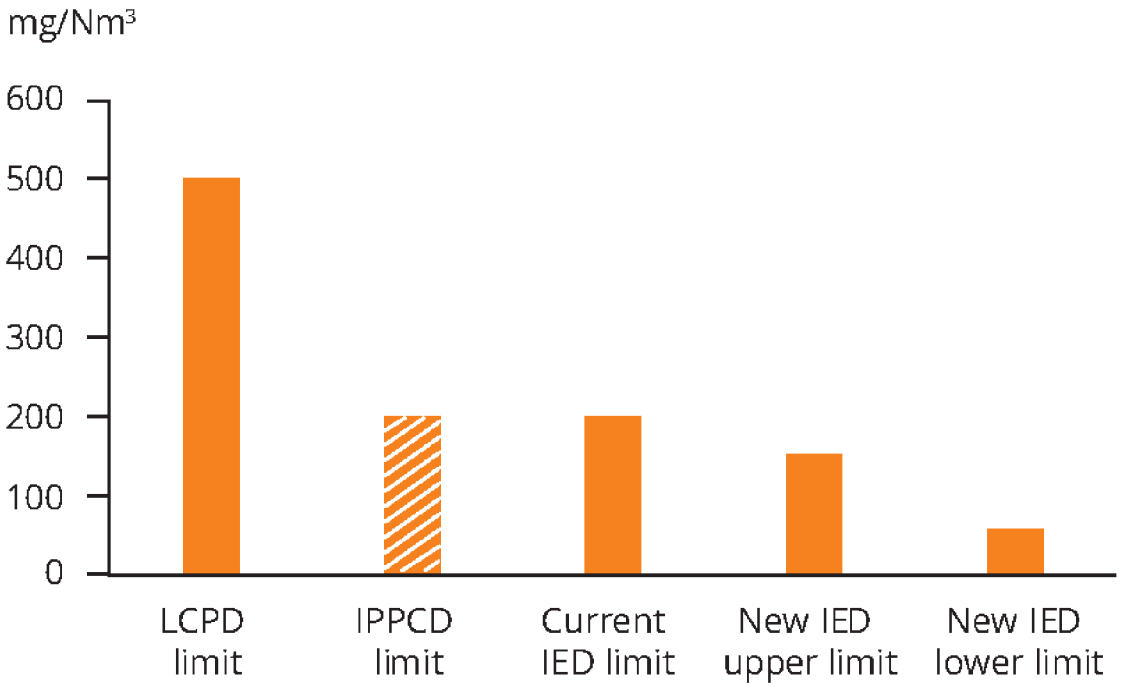
Obr. 15 zobrazuje vývoj emisí vybraných látek znečišťujících ovzduší, indexovaný jako procento jejich hodnoty v referenčním roce 2005 a vztažený k hrubému domácímu produktu jako procento hodnoty roku 2005 [43].



Obr. 15
Vývoj vybraných emisí od roku 2005, převzato a upraveno z [43], kde NMCOs jsou nemetanové těkavé organické sloučeniny

3.7 Možnosti snižování emisí oxidů dusíku

Volba eliminační metody pro snižování emisí NO_x je ovlivněna mnoha faktory. Záleží na druhu spalovaného paliva, na typu spalování a v neposlední řadě je také důležitá konstrukce spalovacího zařízení. Emisní limity na vypouštění NO_x se s postupem času zpřísňují jednotlivé provozy se s tím musí vypořádat. Na obr. 16 je vidět vývoj emisních limitů v průmyslu v evropské unii v čase [60].



Obr. 16
Vývoj emisních limitů NO_x, převzato z [60], kde LCPD je evropská směrnice o velkých spalovacích zařízení z roku 2001, IPPCD je integrovaná směrnice o prevenci a omezování znečištění z roku 2008 a IED je směrnice o průmyslových emisích z roku 2010

Způsobů snižování NO_x je mnoho, ale lze je rozdělit do dvou základních velkých skupin. Jsou to primární a sekundární opatření. Tyto skupiny se odlišují ve způsobu eliminace oxidů dusíku. Díky těmto opatřením se v České republice v roce 2020 podařilo snížit emise NO_x oproti roku 2005 o 49 %. Bez jakékoli opatření může elektrárna emitovat více než 700 ppm NO_x, u fluidního spalování se tato hodnota pohybuje okolo 200 ppm [24].

3.7.1 Primární opatření

Primární opatření mají za cíl upravit parametry spalování, aby se snížila tvorba NO_x. Primární opatření jsou v podstatě jednoduchá a lze je kombinovat. Může se vyskytnout problém, že na již stávající spalovací zařízení není možná aplikace těchto opatření. Nevýhodou těchto opatření může být jejich nižší účinnost v porovnání se sekundárními opatřeními. Při použití samostatné aplikace lze dosáhnout snížení emisí v rozmezí 30–70 %, pokud se zkombinuje několik aplikací, lze dosáhnout snížení emisí až o 80 %. Některé typy mají vyšší finanční pořizovací náklady [24].

Mezi takové opatření lze zařadit nízko emisní hořáky, postupný přívod spalovacího vzduchu a paliv, recirkulace spalin či zvýšení teploty reaktantů s nízkým nárůstem teploty ve spalovacím procesu. Tyto opatření jsou následovně detailněji popsána [24, 61–63].

Stupňování paliva neboli opětovné spalovaní je způsob snížení NO_x na N_2 pomocí uhlovodíkových radikálů. Současný vývoj spočívá v optimalizaci parametrů, jako je stechiometrie, teplota a doba zdržení ve spalovacím prostoru [64].

Postupný přívod spalovacího vzduchu má za cíl zabránit tvorbě NO_x rozdělením topeniště na dvě zóny. V primární zóně se s palivem zavádí pouze část okysličovadla, aby se vytvořila počáteční spalovací zóna chudá na kyslík. Zbývající okysličovadlo je přidáno jako zbytkový

vzduch v sekundární oblasti, aby se úspěšně dokončilo spálení paliva. Nevýhodou tohoto opatření je riziko koroze a nižší účinnosti. Další výzkum je zaměřen na hlubším porozumění procesu a optimalizace parametrů spalování [64].

Nízko emisní hořáky jsou již osvědčenou technologií při spalování práškového uhlí. Spalovací zóny jsou vytvořeny rozdělením proudu okysličovadla a terciární proudy obklopují hlavní spalovací oblast kde dochází k přeměně paliva. Další vývoj spočívá k vytvoření počáteční oblasti chudé na kyslík z důvodu nižší přeměny N_2 na NO_x, Optimalizace zdržení a teploty v redukční zóně nebo vyhýbání se vysokoteplotním výkyvům, aby se minimalizovala tvorba tepelných NO_x [64].

Recirkulace spalin se používá ke snížení emisí snížením koncentrace O_2 ve spalovací oblasti a ke snížení teploty spalování a potlačení vzniku tepelných i palivových NO_x [64].

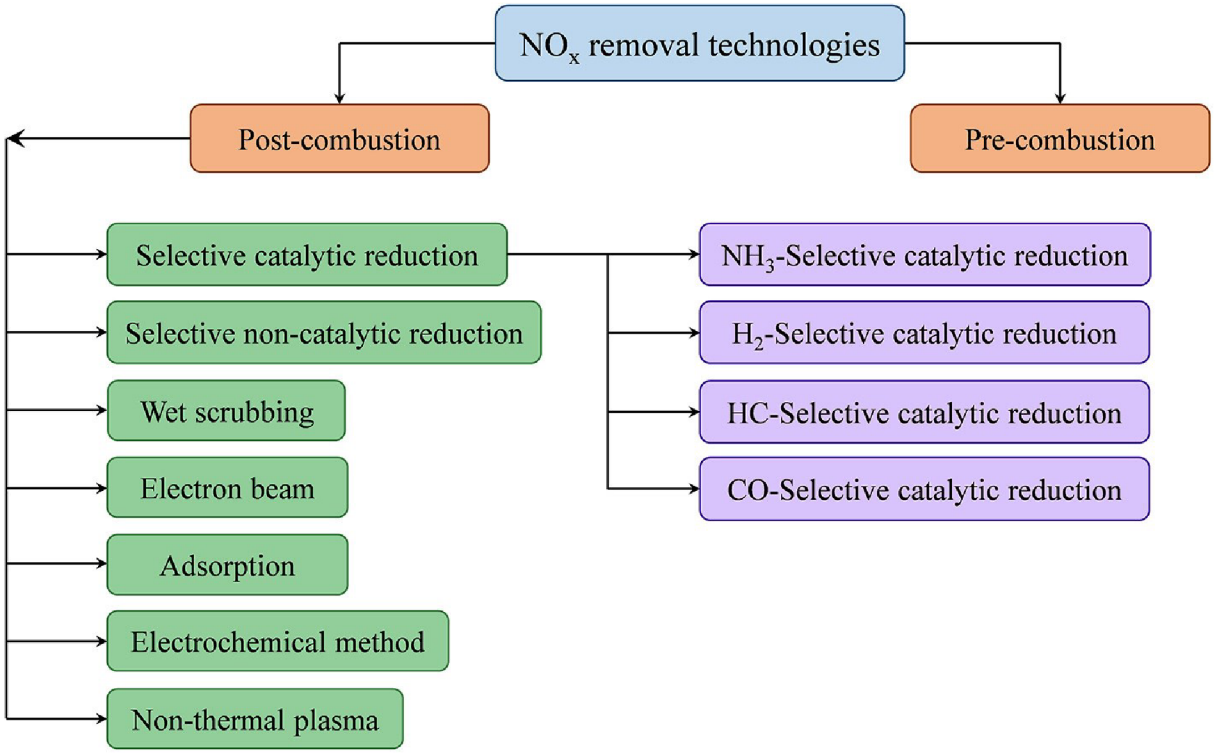
Tyto jednotlivé opatření se dají souhrnně označit jako opatření první generace. Do druhé generace opatření lze zahrnovat novou koncepci spalovacích komor, kde je využíváno vysoké spalovací teploty pro snížení NO_x, kde se využívá obrácený Zeldovichův mechanismus. K tomu je potřeba nízkou koncentraci kyslíku, vysokou teplotu okolo 1 800 °C a další podmínky [64].

3.7.2 Sekundární opatření

Sekundární opatření jsou uplatňována za procesem spalování, proto jsou tyto opatření zaměřeny na přeměnu nebo zachycení již vzniklých NO_x ve spalinách. Sekundární opatření mají obecně nevýhodu, že vyžadují dodatečné vybavení pro kontrolu emisí, naopak tyto opatření nezasahují do procesu spalování a obvykle fungují lépe z hlediska snížení NO_x než primární opatření [64].

Výhodami těchto opatření je vysoká účinnost, která se pohybuje okolo 90 %. Další výhodou je nezasahování do již stávající konstrukce spalovacího prostoru a nižší provozní náklady. Počáteční investice do technologie je ovšem finančně náročnější [65].

Do sekundárních opatření spadají hlavně selektivní redukce, které využívají redukční činidla pro přeměnu oxidů dusíku na molekulární dusík a vodu. Označení selektivní redukce znamená, že činidla na bázi dusíku reagují v podstatě jen s oxidy dusíku a jen výjimečně s jinými sloučeninami. Neselektivní redukce z praktického hlediska nemají význam, jelikož kyslík je reaktivnější bylo by nejprve potřeba zredukovat zbylý kyslík ve spalinách. Na obr. 17 je vidět názorné rozdělení jednotlivých technologií odstraňování NO_x.



Obr. 17
Jednotlivé metody snižování emisí NO_x, převzato z [65]

3.7.2.1 Selektivní redukce

Selektivní redukce jsou metody vstřikováním aminů (−NH −), kyanidů (−CN −) a dalších obsahujících selektivní činidla, jako je amoniak, močovina a kyselina kyanurová, pro redukci NO_x ve spalinách. Výsledkem redukce je produkce molekulárního dusíku a vody [66].

Selektivní nekatalytická redukce

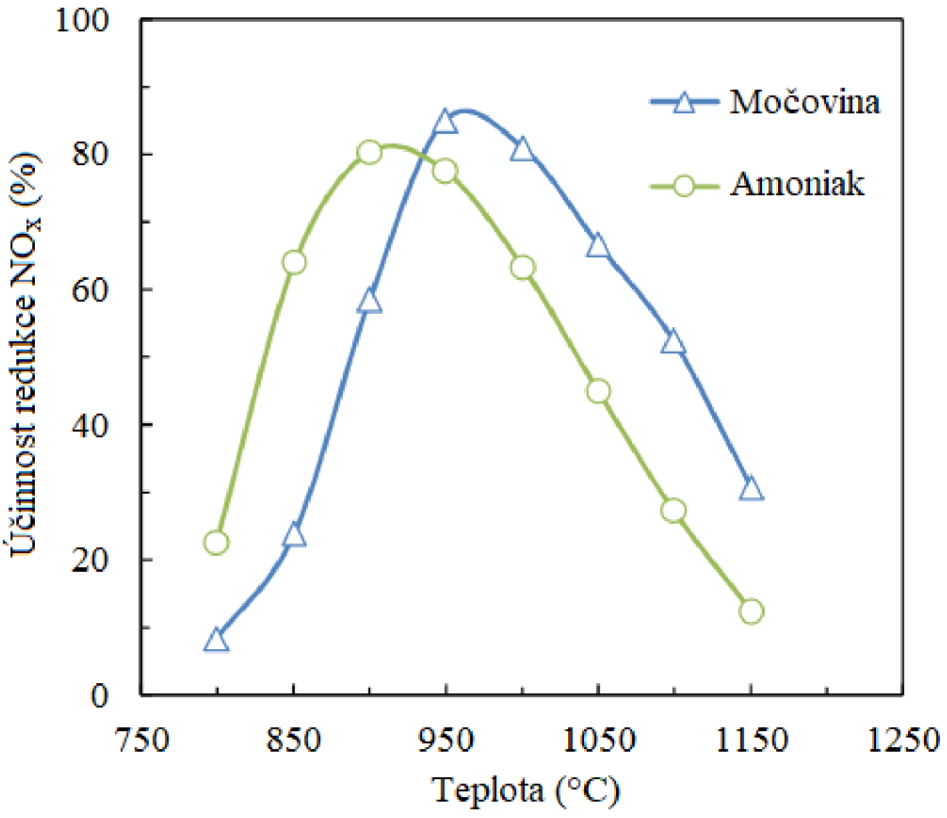
Selektivní nekatalytická redukce (SNCR z angl. Selective non-catalytic reduction) je jednou z hlavních metod redukce NO_x. Tato metoda nevyužívá jakékoliv katalyzátory, z tohoto důvodu probíhají redukce v méně příznivých podmínkách a za vyšších teplot. Mezi nejvíce využívaná redukční činidla náleží močovina, vodný roztok amoniaku, nebo kyselina kyanurová. Každý z těch činidel má své výhody. Teplotní rozsah pro účinnou redukci způsobem SNCR je obvykle v rozmezí 850–1 100 °C. Provozní podmínky a různá aditiva mohou toto rozmezí, nazývané jako teplotní okénko lehce posunovat oběma směry [66, 67].

V případě užití močoviny se proces nazývá NO_xOUT [67]. Tento proces může dosahovat účinnosti až 80 % při teplotě 850 °C. Aditiva s obsahem sodíku (NaOH, Na_2CO_3 a další) zvyšují účinnost procesu přibližně o 11 % [68]. Přídavky etanolu snižují optimální teplotu asi o 100 °C [66]. Přídavky, spolu s peroxidem vodíku zlepšují efektivitu procesu při teplotách pod 925 °C a snižují také množství uniklého amoniaku [69]. K redukci NO může dosáhnout i bez kyslíku, je však nutná dostatečně vysoká teplota. Při teplotě 1 200 °C lze dosáhnout 60 % účinnosti redukce a s přídavkem 15 ppm Na_2CO_3 ji dokonce zvýšit na 90 %. Za přítomnosti kyslíku do 3,1 % lze redukce provádět při teplotě 1 000 °C, jelikož vznikají radikály, které urychlují redukční řetězové reakce [70].

Pokud použijeme redukční činidlo vodný roztok amoniaku, proces se nazývá deNOx. Teplotní okénko se pohybuje v rozmezí 850–950 °C. Účinnost procesu se pohybuje v rozmezí 40–80 % a čpavkový skluz je do 10 ppm [71]. Pokud je vysoká koncentrace částic $CaCO_3$ (například v cementářském průmyslu) je účinnost procesu inhibována [72].

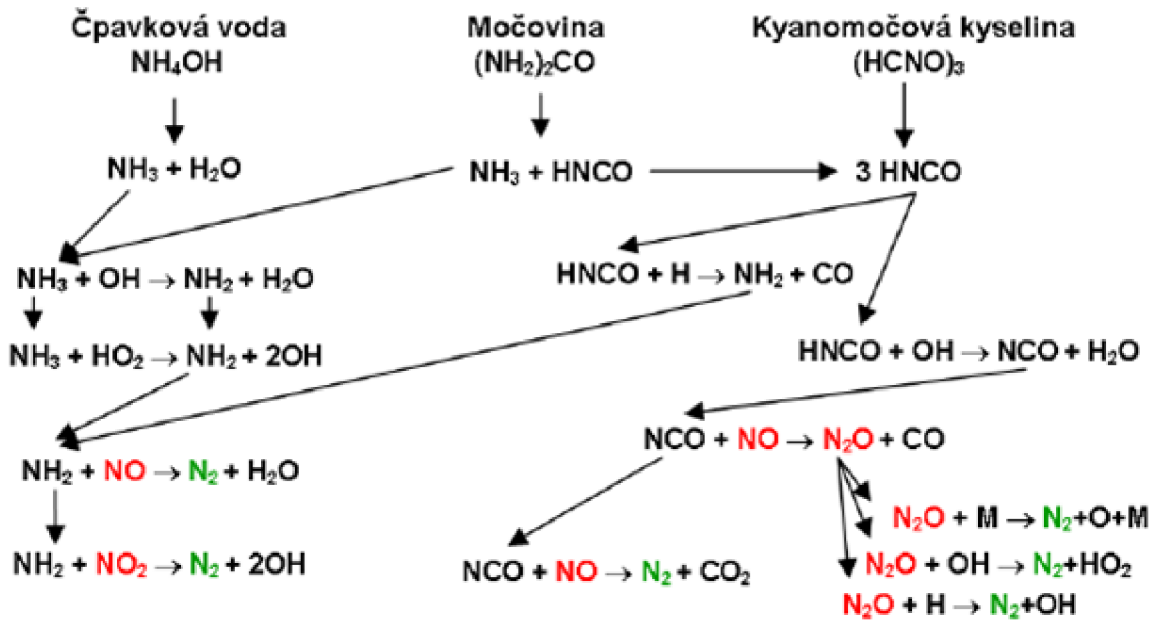
Proces RAPRENOx (z angl. Rapid Reduction of NO_x) využívá skupinu $(-CN-)$ pro redukci NOx. Tato metoda není příliš rozšířena. Teplota se pohybuje v tomto procesu okolo 1 000 °C [73].

Na obr. 18 jsou znázorněna teplotní okénka dvou redukčních činidel při selektivní nekatalytické redukci. Lze konstatovat, že teplotní okénko pro redukční činidlo amoniak je cca o 100 °C nižší než u močoviny [71].



Obr. 18
Porovnání teplotních okének močoviny a amoniaku, převzato a upraveno z [71]

Reakční mechanismy vybraných redukčních činidel ilustruje obr. 19.



Obr. 19
Mechanismy vybraných činidel, převzato a upraveno z [74]

Selektivní katalytická redukce

Selektivní katalytická redukce je druhá z možností sekundárních metod. Princip této redukce spočívá v reakci NO_x s redukčním činidlem za přítomnosti katalyzátoru. Díky přítomnosti katalyzátoru lze redukci provádět při nižších teplotách. Teploty se nastavují podle typu použitých katalyzátorů [64].

V SCR se používá několik redukčních činidel, přičemž po všech katalyzátorech je vyžadována vysoká aktivita stabilita i v přítomnosti dalších sloučenin ve spalinách jako je třeba SO_2. V následujících odstavcích budou vyjmenovány a lehce nastíněny typy jednotlivých katalyzátorů [65].

Selektivní katalytická redukce NO_x pomocí NH_3

Tato poměrně stará technologie již byla široce zkoumána a byla také hojně aplikována. Její výhodou je stabilita a spolehlivost nad 90 %. Výběr katalyzátorů není náhodný, ale musí projevovat vysokou afinitu k procesu, mechanickou pevnost, vhodný rozsah provozních teplot a v neposlední řadě také chemickou odolnost. Pro SCR byly vyvinuty různé druhy katalyzátorů, jako jsou nesené ušlechtilé kovy, ušlechtilé kovy s přechodnými kovy, oxidy přechodných kovů nebo samotné přechodné kovy. Ušlechtilé kovy mají vysokou aktivitu při teplotách 300–400 °C, dobrou tepelnou stabilitu a vysokou chemickou odolnost. Jako průmyslové katalyzátory byly široce zkoumány sloučeniny na bázi vanadu či titanu. Nevýhodou těchto katalyzátorů je jejich toxicita, a tak je snaha o nahrazení vanadu jinými kovy. V tepelných elektrárnách se často využívá V_2O_5-WO_3/TiO_2. Pro svůj vysoký specifický měrný povrch jsou jako nosiče využívány mezoporézní materiály [65].

Ve srovnání s oxidy jednotlivých kovů mají směsné oxidy lepší tepelnou stabilitu a vyšší účinnost. Zeolity mají široké teplotní okénko, avšak malou stabilitu při nižších teplotách. V kombinaci s železem mají výborný výkon nad 500 °C, kdy se běžně dosahuje účinnosti 90 %.

Výhodou je také odolnost vůči SO_2. Katalyzátory na manganu jsou však nejrozšířenější z důvodu vysoké účinnosti i při nižších teplotách. Faktory, které ovlivňují katalytickou aktivitu, jsou krystalinita, specifický povrch, morfologie a oxidační stav. Mangan může tvořit několik stabilních oxidů, přičemž aktivita se zvyšuje v pořadí od MnO po MnO_2 [65, 75].

Vysoká specifická plocha vede k vytvoření vyššího počtu aktivních míst. Nanotyčinky MnO_2 mají účinnost 90 % při teplotě 300 °C a při teplotě 400 °C účinnost až 98,2 % [76].

Jako činidlo je preferována také močovina, jelikož není toxická, je trvanlivá a má vysoký výkon v širokém rozpětí teplot a dochází k nízkému čpavkovému skluzu. Standardní molární poměr NH_3 k NO je 1 : 1, molární poměr močoviny je pak 1 : 2, kde celková reakce muže být znázorněna následovně reakcí (22) [77].

$$NH_2 - CO - NH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \quad (22)$$

Pokud je teplota procesu příliš nízká, dochází ke tvorbě dusičnanu amonného, naopak při vysoké teplotě oxiduje amoniak na NO a snižuje se tak účinnost. I přes vyjmenované výhody má tato technologie nevýhody. Vypouštění nezreagovaného amoniaku do okolního životního prostředí, tvorba síranu amonného, který je korozivní či vysoké provozní náklady celého provozu [65, 77].

Selektivní katalytická redukce NO_x pomocí H_2

Vodík je považován za čisté palivo, jelikož při spalování vzniká pouze voda. Ve srovnání s jinými činidly je tato metoda nízkoteplotní a je tak atraktivní alternativní činidlo. Byly zkoumány podmínky jak za přebytku kyslíku, tak i při jeho absenci. Nejčastěji jsou na nosičích využívány ušlechtilé kovy, konkrétně nejčastěji je využívána platina. Redukce může probíhat nad katalyzátorem Pt s nosičem Al_2O_3 již od teploty 90 °C. Kromě oxidu hlinitého je také hojně využíván SiO_2 [65].

Ušlechtilé kovy však mají malou odolnost vůči SO_2, kdy dochází ke tvorbě síranů a siřičitanů, což vede k deaktivaci aktivních míst katalyzátoru. Ke zvýšení účinnosti při využití SiO_2 přispívá iridium [78].

Tato technologie je využitelná zejména v průmyslových areálech, kde je k dispozici vodík, například v petrochemických závodech. Ve srovnání s amoniakem je vodík netoxický, nekorozivní a méně prozkoumaný jako redukční činidlo. Vodík lze vyrábět buď elektrolýzou vody, což zvyšuje spotřebu elektrické energie, nebo výroba pomocí katalytického reformování, k čemuž je potřeba palivo (například dehydrogenace alkylcyklohexanů). V laboratorním měřítku jsou metody srovnatelné, a tak tato technologie by mohla najít širší uplatnění při odstraňování NO_x u spalovacích motorů. Je důležité dbát na bezpečnostní rizika, kdy vodík v přítomnosti kyslíku může vytvářet vysoce výbušnou směs [79].

Selektivní katalytická redukce NO_x pomocí HC

Ke zkoumání využívání uhlovodíků jako redukční činidla došlo z toho důvodu, že hlavní výhodou je použití směsi plynů, která je podobná té, která se nachází ve spalinách. Přítomnost kyslíku významně snižuje Gibbsovu energii, z toho důvodu mají tyto aplikace praktický význam. V této skupině jsou nejčastěji využívány zeolity jako nosiče, mají ideální fyzikálně-chemické vlastnosti pro tento typ aplikací. Byly studovány různé typy katalyzátorů, jako jsou alkalické kovy, oxid hlinitý nebo oxid zirkoničitý, avšak jako nejvhodnější se jeví platina či rhodium. Provozní teplota se pohybuje v oblasti nad 300 °C [65, 80].

Mechanicky této redukce lze rozdělit do dvou kategorií. Prvním je adsorbce NO na aktivní kovová místa a disociace na N a O. CO_2 vzniká reakci kyslíku s uhlovodíkem. Molekulární dusík je tvořen kombinaci dvou atomů a N_2O vzniká kombinací nedisociovaného NO s N. Druhá kategorie spočívá v oxidačně-redukčním mechanismu. NO reaguje s kyslíkem a produkuje reaktivní meziprodukty. Tyto meziprodukty dále reagují s uhlovodíky, či částečně oxidují uhlovodíky za vzniku molekulárního dusíku. Většina reakcí na katalyzátorech probíhá právě druhým mechanismem [65].

V porovnání s metodou využívající amoniak má tato metoda nižší účinnost. Je to dáno špatnou selektivitou uhlovodíků vůči NO_x při stejném stechiometrickém poměru k redukčnímu činidlu. Při praktických testech na vozidlech se pohybovala účinnost do 30 % [81].

Selektivní katalytická redukce NO_x pomocí CO

Pro tuto redukci byly syntetizovány katalyzátory z ušlechtilých kovů pro jejich výkonnost, stabilitu a selektivitu. Vzhledem však k jejich ceně a nízké odolnosti vůči síře došlo k nahrazení těchto katalyzátorů za levnější na bázi oxidů přechodných kovů. Největší pozornost přitahují katalyzátory na bázi mědi [82].

Vzhledem k toxické povaze CO by mohl být vhodným redukčním činidlem pro odstraňování NO_x. Výhody spočívají v tom, že CO může vznikat během spalovacích procesů a například nové typy spalovacích motorů emitují relativně vysoké koncentrace CO, který by mohl být využit právě jako redukční činidlo [83].

Další sekundární metody

Kromě výše zmíněných metod existují ještě další metody odstranění NO_x. Metody mokrého čištění jsou metody, kdy dochází k současnému odstraňování SO_x a NO_x. Spaliny putují do probublávajícího reaktoru. Do kapaliny se přidávají aditiva, aby se relativně nerozpustný NO oxidoval na celkem rozpustný NO_2, který lze dále eliminovat alkalickými absorbenty, jako je například siřičitan sodný [84].

Radiační metoda je další technologie odstraňování NO_x a SO_x. Je to slibná netermální metoda s vysokou účinností a nízkými finančními náklady. Metoda postupně zahrnuje procesy zvlhčování a chlazení spalin, následně vstřikování amoniaku do spalin za současného ozařování elektronovým paprskem z důvodu vzájemné reakce, kdy dochází ke vzniku pevných částic. Nakonec dochází k filtraci vedlejších produktů [85].

Do dalších metod odstraňování NO_x lze zařadit například adsorpci, elektrochemické metody či non-thermal plazma [65, 86].

V procesu eliminace NO_x nedochází k uplatnění pouze jednoho opatření, nýbrž dochází k jejich kombinaci. Je to z důvodu dosažení vyšší účinností za co nejmenší provozní náklady. Často lze nalézt kombinaci SCR spolu se SNCR, je to nejběžnější způsob snížení nákladů za udržení velmi vysoké účinnosti odstraňování NO_x ve spalinách [87].

V tab. 7 jsou shrnuty jednotlivé opatření, které se již využívají, nebo které mají obecný potenciál na eliminaci oxidů dusíku.

Tab. 7
Opatření snižující obsah NO_x ve spalinách, převzato a upraveno z [64, 65]

	Jednotlivé možnosti eliminace	Výhody	Nevýhody	Dosažitelná redukce (%)
Pre-combustion (primary measures)	Reburning	Konvenční technologie	Vysokoteplotní koroze	60
	Staging	Konvenční technologie	Snížená účinnost spalování, vysokoteplotní koroze	40
	Low-NO_x burner	Konvenční technologie	Snížená účinnost spalování, Vysokoteplotní koroze	60
	Flue-gas recirkulation	Zahrnuto již v procesu		65
	High temperature	Zlepšená účinnost spalování, malá	Tavení popela, vysokoteplotní koroze, vyžaduje nízkou koncentraci N_2	90
Post-combustion (secondary measures)	SCR	Vysoká účinnost, nízké provozní náklady, jednoduchá instalace, konvenční technologie	Vysoká cena katalyzátorů a jejich omezená životnost, čpavkový skluz, koroze, vysoké náklady na pořízení, množství odpadu	95
	SNCR	Nízké pořizovací a provozní náklady, jednoduchá a dodatečná instalace, konvenční technologie	Nízká účinnost, nelze použít pro přívod s nízkou koncentrací NO_x, čpavkový skluz, vyžaduje vysokou teplotu	50
	Wet scrubbing	Nízké pořizovací náklady, provoz při okolní teplotě	Velké množství tekutého odpadu, vícestupňové scrubbery	96
	Electron beam	Žádný odpad, užitečný vedlejší produkt	Vysoké náklady na energii	95
	Adsorption	Žádné tekuté odpady, vysoká účinnost, jednoduché vybavení	Vysoké investiční náklady, prostorově nákladně zařízení	90
	Electrochemical reduction	Bez spotřeby redukčního činidla	V rané fázi vývoje, stále spoustu nejasných mechanismů	82
	Non-thermal plazma	Nízké investiční náklady, žádný odpad, jednoduchá obsluha, užitečný vedlejší produkt	Vysoké náklady na energii, nízká účinnost, nízký provozní tlak	60

3.8 Alkalicky aktivované materiály

Jedná se o velmi širokou skupinu materiálů, které vznikají rozpouštěním amorfního hlinitokřemičitého prekurzoru ve vodném prostředí alkalického aktivátoru a následnou tvorbou málo rozpustných produktů. V případě prekurzorů se nejčastěji používá vysokopecní granulovaná struska, popílky a metakaolin, jako alkalické aktivátory pak hydroxidy nebo křemičitany alkalických kovů. Vzhledem k zaměření této práce na vysokopecní granulovanou strusku budou následující podkapitoly věnovány právě jí a její alkalické aktivaci [88].

3.8.1 Vysokopecní granulovaná struska

Tento typ strusky vzniká jako vedlejší produkt výroby železa ve vysoké peci velmi rychlým ochlazením struskové taveniny. Díky ní lze z železa odstraňovat oxidy křemíku, hliníku, hořčíku, vápníku a dále také sloučeniny síry a další. V dnešní době je to ceněná surovina používaná zejména pro výrobu směsných a vysokopecních cementů (třídy CEM II a CEM III). Díky velmi rychlému ochlazení je pro granulovanou strusku typický vysoký obsah na vápník bohaté skelné fáze, což ji dává latentně hydraulické vlastnosti. Samotná struska s vodou tedy reaguje jen velmi pomalu a v omezené míře, ale velmi ochotně v přítomnosti alkalického aktivátoru [88–90].

Chemické složení strusky (tab. 8) závisí na nečistotách v železné rudě a na přísadách. Kvalitativně struska obsahuje obdobné oxidy jako portlandský cement, rozdílné jsou však obsahy těchto oxidů. Dle poměru zásaditých oxidů vápenatých a hořečnatých ku poměru oxidů křemičitých a hlinitých lze strusku rozlišovat na zásaditou nebo kyselou, přičemž výhodnější k použití v těchto materiálech jsou strusky zásadité [91, 92].

Jak již bylo řečeno, v granulované vysokopecní strusce je především amorfní fáze. V menší míře jsou zastoupeny i krystalické fáze a jejichž přítomnost je ovlivněna podmínkami při chlazení. V zásaditých struskách lze najít například akermanit, gehlenit, resp. Jejich tuhý roztok melilit, naopak u kyselých anorit či diopsid [36].

Tab. 8
Chemické složení vysokopecní strusky, převzato a upraveno z [93, 94]

Složení (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O
Vysokopecní struska 1	34,7	9,1	0,3	41,1	10,5	1,5	0,4
Vysokopecní struska 2	39,4	8,1	0,7	37,0	8,6	1,4	0,4

Při využívání strusek je možným negativním faktorem rekrystalizace, která zhoršuje fyzikálně-mechanické vlastnosti. Může docházet k železnatému rozpadu, který způsobuje FeS obsažený ve strusce. Ve vlhkém prostředí dochází k oxidaci železnatých iontů na železité za současného vzniku síranu železnatého i železitého. To vede k silné expanzi, objem produktů je asi o 40 % větší. Kromě železnatého rozpadu může docházet i k manganatému. Princip je velmi podobný, a i zde dochází k nárůstu objemu a k možnému rozpadu strusky [36].

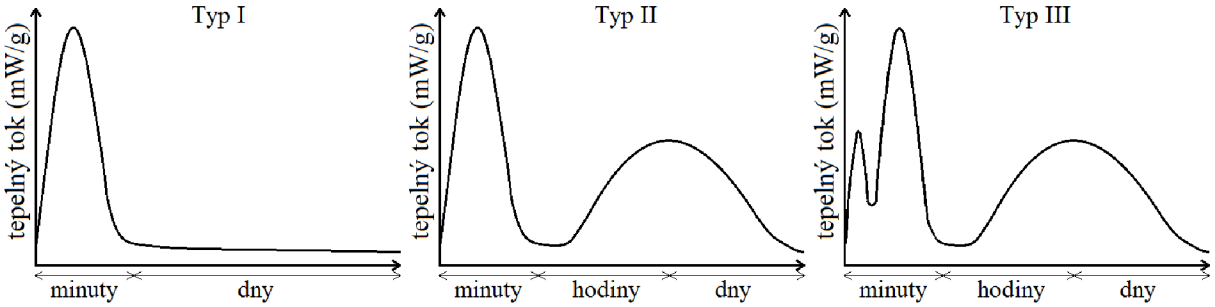
3.8.2 Aktivátory pro alkalickou aktivaci

Pro alkalickou aktivaci jsou nejčastěji používány hydroxidy alkalických kovů, jejich křemičitany nebo uhličitany. Z ekonomického hlediska jsou velmi často používány sodné sloučeniny. Do křemičitanů lze zařadit vodní sklo [95].

Mezi nejrozšířenější alkalické aktivátory lze zařadit hydroxid sodný, sodné vodní sklo a uhličitan sodný. Aktivační roztok vzniká smícháním alkalického aktivátoru a vody ve vhodném poměru. První dva aktivátory nebudou dále zmiňování, jelikož byl použit pouze alkalický aktivátor uhličitan sodný. Ten se vyrábí Solvayovým způsobem, což je přeměna chloridu sodného na uhličitan sodný za použití amoniaku. Kromě samotného uhličitanu sodného existují další tři hydratované formy, a to monohydrát, heptahydrát a dekahydrát. Jejich výskyt závisí na teplotě a okolních podmínkách. Rozpustnost všech forem stoupá s teplotou, přičemž čím více je forma hydratovaná, tím lépe je rozpustná [95, 96].

3.8.3 Alkalická aktivace

Průběh hydratace alkalicky aktivované strusky se silně odvíjí od typu použitého aktivátoru. Hydrataci lze v zásadě rozdělit do tří hlavních typů kalorimetrických křivek. Schéma těchto tří modelů je zobrazeno na obr. 20 [94, 97].



Obr. 20
Jednotlivé typy hydratace AAS, převzato z [98]

U hydratace prvního typu se vyskytuje jen jeden pík v řádech minut od smíchání jednotlivých složek. Tento pík, se vyskytuje u všech tří typů a je způsoben smáčením a rozpouštěním zrn strusky a adsorpci iontů na její povrch. Tuto hydrataci vykazuje právě struska ve vodě a k tvrdnutí dochází jen v omezené míře, a to velmi pomalu. Poté se začínají křivky tepelného toku markantně lišit. U druhého typu hydratace lze pozorovat dva píky. Druhý vyskytující pík souvisí s obdobím zrychlování a zpomalování hydratace. Příkladem tohoto typu je struska aktivovaná roztokem hydroxidu sodného, u kterého se druhý pík objevuje po velmi krátké nebo žádné indukční době. Průběh kalorimetrické křivky je velmi podobna kalorimetrické křivce Portlandského cementu. V třetím typu se kromě již komentovaných píků, kdy vzájemná intenzita se může lišit a velikost je ovlivněna typem aktivátoru nebo teplotou, vyskytuje další v předindukční periodě. Tento pík je přisuzován primárně reakcemi mezi aniontovou částí aktivátoru a ionty, které jsou vyluhovatelné z povrchu částic zrn strusky, kam lze především zařadit vápenaté ionty. Poté následovala indukční perioda. Tomuto průběhu kalorimetrické křivky odpovídá hydratace aktivovaná uhličitanem sodným nebo křemičitanem sodným [90, 94, 97].

3.8.4 Možnosti fixace vybraných kovů v alkalicky aktivovaných materiálech

Použitelnost metody imobilizace různých kovů v alkalicky aktivovaných systémech byla v některých případech podrobně zjišťována. Těžké kovy jsou významnou součástí průmyslových a chemických odpadních materiálů. To může představovat nebezpečí pro životní prostředí. Tyto odpadní materiály jsou zpracovávány různými postupy, během kterých se používají materiály jako je sklo nebo beton. Do těchto odpadních materiálů lze často zařadit

i různé technologické vody, které mají vysoký obsah různých nebezpečných prvků. Příkladem by bylo možné zmínit například sádrovcovou vodu, která kromě velkého množství rozpustných iontů obsahuje také velkou škálu prvků, včetně těžkých kovů. Z tohoto hlediska by bylo vhodné najít použitelnou cestu, která by byla schopna vyřešit problematiku těchto kovů [93].

Existují dva způsoby fixace těžkých kovů v matrici, a to fyzikální a chemický. Často dochází ke spojení obou způsobů. Fyzikální fixace je obdobná jako u jiných pojiv a je spojena s mechanickými vlastnostmi matrice a její porézností. Chemická fixace spočívá ve vazbě s nově vytvořenými hlinitokřemičitanovými fázemi. Některé kovy jsou fixovány i tvorbou nerozpustných sloučenin, především se jedná o hydroxidy či křemičitany [93].

Velký vliv má také způsob dodávání těžkých kovů v laboratorních podmínkách. Vysoce rozpustné soli těžkých prvků jsou v celé matrici dobře distribuovány, zatímco málo rozpustné soli zůstávají odděleny od většiny pojiva [99].

Mezi prvky, které jsou velmi dobře imobilizovány v alkalicky aktivovaných materiálech lze zařadit například olovo, zinek nebo chrom. Olovo je v matrici vázáno také chemicky, tudíž je výhodné dodávat olovo v rozpustné sloučenině [99–102].

U kadmia je důležitá vysoká hodnota pH, při které dochází k mnohem vyšší imobilizaci než při nižší hodnotě pH. Hodnota pH hraje také významnou roli při vyluhování chromu. Při hodnotách pH nad 8 dochází k vyluhování převážně ve formě šestimocného chromu, zatímco při hodnotách pH pod 8 je do výluhu uvolňováno značné množství trojmocného chromu v důsledku rozpouštění fází s inkorporovaným chromem [99, 103].

Prvky, u kterých není imobilizace v alkalicky aktivovaných materiálech příliš efektivní, jsou například měď nebo arzen, kdy pouze malé množství arzenu je fyzikálně zapouzdřeno v pórovém systému. Vyluhování arzenu je zpočátku rychlé a s postupem času se rychlost snižuje. Po čtyřech dnech již téměř nedochází k dalšímu uvolňování do výluhu [104].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části práce jsou nejprve uvedeny základní charakteristiky vstupních materiálů a detailně popsány postupy příprav vstupních kobaltitých koordinačních sloučenin. Následně jsou uvedeny vybrané analytické metody a techniky použité pro charakterizaci jak výchozích materiálů, tak výsledných sloučenin. Tyto metody zahrnují spektroskopické, rentgenové, termické a další analýzy, které umožňují detailní zhodnocení struktury a chování připravených vzorků. Celý experimentální postup je navržen tak, aby poskytl co nejpřesnější a nejspolehlivější data pro následnou interpretaci a diskusi výsledků.

4.1 Použité materiály

Pro možnosti eliminace amonného skluzu v experimentální části byly primárně použity následující materiály jako jsou vysokoteplotní popílek, sádrovcová voda, vysokopecní struska a cement.

4.1.1 Vysokoteplotní popílek

Pro experimenty byl zvolen vysokoteplotní popílek po selektivní nekatalytické redukci (SNCR) z uhelné elektrárny Počerady. Specifický měrný povrch byl stanoven metodou (Brunauer-Emmett-Teller) BET na 11,89 $m^2 \cdot g^{-1}$. Popílek pocházel konkrétně z procesu deNO_x (redukčním činidlem je amoniak). Hlavní krystalické fáze popílku jsou tvořeny mullitem a křemenem. Dále jsou přítomny hematit, magnetit a anatas. Zbytek je amorfní fáze. Chemické složení je uvedeno v tab. 9 metodou rentgenové fluorescence (XRF).

4.1.2 Cement

Pro experimenty s možnostmi eliminace amonných iontů z vysokoteplotního popílku byl použit CEM I 42,5R ze závodu Mokrá–Heidelberg Materials CZ, a.s. (x_{10} = 0,47 μm, x_{50}=8.89 μm, x_{90}=34,42 μm). Velikost částic byla stanovena metodou laserové difrakce. Specifický měrný povrch byl stanoven metodou BET na 2,45 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Tab. 9
Chemické složení vysokoteplotního popílku a cementu (hm. %)

Složka	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O
Popílek	53,6	27,1	6,7	2,3	0,8	0,5	1,7
Cement	19.1	4.2	3,5	63,4	1,0	2,6	0,9

4.1.3 Vysokopecní struska

Při experimentech byla použita granulovaná vysokopecní struska (LB Cemix, s.r.o.). Hustota tohoto hlinitokřemičitanu byla stanovena na hodnotu 2,88 $g \cdot cm^{-3}$. Specifický měrný povrch byl stanoven metodou BET na 1,85 $m^2 \cdot g^{-1}$. Chemické složení strusky bylo stanoveno metodou XRF. Výsledky jsou ukázány v tab. 10. Pokud jde o mineralogické složení, skládá se převážné z amorfní fáze (asi 70 %). Dále pak 20 % akermanitu a menší množství kalcitu, křemene a merwinitu.

Tab. 10
Chemické složení vysokopecní strusky (hm. %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Mn_2O_3	SrO	LOI*
39,4	8,08	0,73	37,0	8,56	1,36	1,18	0,40	0,30	0,88	0,06	2,0

*LOI = ztráta žíháním

4.1.4 Sádrovcová voda

Původní složení vzorku technologické vody z roku 2016 je uvedeno v tab. 11. Jedná se o sádrovcovou vodu po SNCR po separaci energosádrovce z uhelné elektrárny Počerady. V letech 2014–2015 docházelo k ekologizaci bloků a snížení emisí dusíku o 60 %, což nařizovaly zpřísněné ekologické limity. Vzorek sádrovcové vody proto pocházel krátce po zavedení emisních opatření v elektrárně, kdy jednotlivé použité procesy nebyly ještě zcela optimalizovány. Tato surovina byla použita v diplomové práci, na kterou navazuje tato závěrečná práce téhož autora. Pro analýzu byly použity metody iontové chromatografie (IC) a optické emisní spektrografie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-EOS). Pro stanovení amonných iontů byla použita normová metoda, a to odměrná metoda po destilaci [105].

Tab. 11
Analýza dříve zkoumaného vzorku pomocí metod ICP-OES, IC a metoda odměrné destilace [106]

Složka ($mg \cdot dm^{-3}$)							
Sírany	16 404,3	Amoniakální dusík	2 835,5	Železo	8,4	Hliník	0,3
Chloridy	7 054,6	Sodný ion	5 462,8	Nikl	3,9	Chrom	0,2
Dusičnany	4 566,9	Hořečnatý ion	1 701,3	Zinek	3,9	Kadmium	0,1
Fluoridy	80,6	Draselný ion	920,9	Měď	2,4	Arzen	-*
Dusitany	-*	Vápenatý ion	696,2	Kobalt	1,8	Olovo	-*

* Tyto složky byly pod limitem detekce.

V této předložené závěrečné práci bylo již pracováno se vzorkem nové technologické vody. Jedná se stále o sádrovcovou vodu po SNCR po separaci energosádrovce. Vzorek pochází z roku 2023. Chemické složení je uvedeno v tab. 12.

Tab. 12
Analýza aktuálně zkoumaného vzorku pomocí metod ICP-OES, IC a metoda odměrné destilace

Složka ($mg \cdot dm^{-3}$)							
Sírany	32 539,9	Amoniakální dusík	66,25	Mangan	313,53	Kobalt	0,89
Chloridy	3 250,9	Sodný ion	3 081,2	Železo	0,09	Hliník	0,49
Dusičnany	21,2	Hořečnatý ion	510,2	Nikl	1,57	Chrom	0,01
Fluoridy	84,9	Draselný ion	463,1	Zinek	0,85	Kadmium	0,05
Dusitany	-*	Vápenatý ion	1155,2	Měď	0,05	Arzen	0,03

* Tyto složky byly pod limitem detekce

Z výsledků analýzy sádrovcové vody bylo zjištěno že došlo ke zvýšení obsahu vápenatých iontů. Z tohoto důvodu byl pro alkalickou aktivaci vybrán uhličitan sodný. Aktivace pomocí uhličitanu sodného je pomalejší při srovnání s jinými aktivátory, jelikož primárně krystalizují uhličitany a teprve poté dojde k hlavnímu hydratačnímu píku. S ohledem na složení sádrovcové vody byla vytvořena hypotéza, že s přídavkem SV bude urychlena hydratace, jelikož do systému dostaneme vápenaté ionty a dojde tak k rychlejšímu vysrážení uhličitanů z použitého aktivátoru.

Z výše uvedených naměřených hodnot složení sádrovcové vody vyplývá, že obsah jednotlivých látek se v průběhu času mění. V tab. 13 je zobrazena změna v chemickém složení vybraných látek. U většiny z nich došlo k výraznému snížení oproti hodnotám, kdy byly nové technologie denitrifikace spalin zavedeny do procesu. Je to důsledkem postupných optimalizací procesů, které byly v jednotlivých provozech zavedeny.

Tab. 13
Procentuální rozdíl ve složení vybraných složek při porovnání z roku 2023 vůči roku 2016

Změna v chemickém složení (%)							
SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	$N\text{-}NH_4^+$	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}
98,4	−53,9	5,3	−97,7	−43,6	−70,0	−49,7	65,9

4.2 Příprava komplexů

Pro možnosti eliminace amonného skluzu z konkrétně sádrovcové vody byla vybrána komplexní sloučenina hexanitrokobaltitan sodný $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Tato komplexní sloučenina byla vybrána pro schopnost z roztoku navázat amonné ionty a zabudovat je do své struktury. Další komplexní sloučeniny byly připraveny, jelikož se jedná o nerozpustné komplexní sloučeniny a sádrovcová voda obsahuje kromě amonných iontů také draselné.

4.2.1 Příprava hexanitrokobaltitanu sodného

Laboratorní příprava hexanitrokobaltitanu sodného byla provedena podle následujících rovnic (23) až (26) [107].

$$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2NaNO_2 \rightarrow Co(NO_2)_2 + NaNO_3 + 6H_2O \quad (23)$$

$$NaNO_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + HNO_2 \quad (24)$$

$$4HNO_2 + 4Co(NO_2)_2 + O_2 \rightarrow 4Co(NO_2)_3 + 2H_2O \quad (25)$$

$$Co(NO_2)_3 + 3NaNO_2 \rightarrow Na_3[Co(NO_2)_6] \quad (26)$$

V 15 ml horké vody bylo rozpuštěno 15,0 g dusitanu sodného a po ochlazení na 50 °C bylo do vzniklého roztoku vsypáno 5,0 g krystalického dusičnanu kobaltnatého. Po rozpuštění dusičnanu kobaltnatého bylo do reakční směsi za stálého míchání přidáno po malých dávkách 2,5 ml ledové kyseliny octové. Kapalina byla následně přelita do baňky, která byla uzavřena dvakrát vrtanou zátkou. Jedním otvorem zátky procházela skleněná trubička, jejichž spodní konec sahal pod hladinu kapaliny, v druhém otvoru byla zasazena zahnutá trubička, končící těsně pod zátkou, která byla druhým koncem napojena na vodní vývěvu. Po zapojení vodní vývěvy byla reakční směs probublávána asi hodinu vzduchem. Poté se roztok zfiltroval a k filtrátu bylo přidáno 30 ml etanolu. Směs byla ponechána za občasného protřepávání asi hodinu odstát. Poté byly vyloučené krystaly hexanitrokobaltitanu sodného odsáty a promyty třikrát etanolem [107].

Produkt byl vysušený v laboratorní sušárně při teplotě 25 °C (12 hod) a uložen v exsikátoru pro další níže popsané zkoušky a analýzy

4.2.2 Příprava hexanitrokobaltitanu draselného

Bylo odměřeno 30 ml vody, ve které byly rozpuštěny 3 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$, který se používá jako indikátor draselných iontů Po rozpuštění byly přidány 3 g chloridu draselného. Z roztoku se vysrážel nažloutlý nerozpustný prášek, který je popsán rovnicí (27).

$$Na_3[Co(NO_2)_6]+2KCl \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]+2NaCl \quad (27)$$

Sraženina byla odfiltrována a uložena do sušárny při 25 °C (12 hod). Poté byla uložena do exsikátoru pro další analýzy.

4.2.3 Příprava hexanitrokobaltitanu amonného

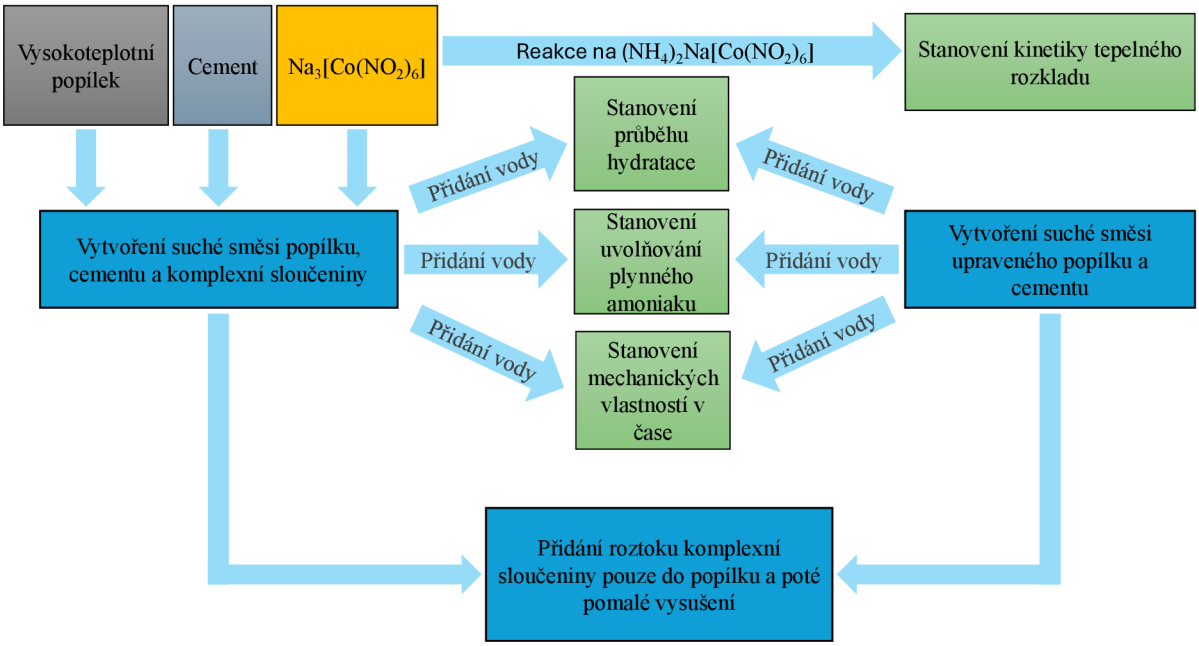
Do 200 ml roztoku sádrovcové vody po separaci energosádrovce byl přidáván 10% roztok $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Sodný komplex se kromě využívá i jako indikátor amonných iontů, nejen draselných. Pro další experimenty bylo důležité dokázat stabilitu komplexu v zásaditém prostředí, což bylo dokázáno vsypáním připravených krystalků do roztoku hydroxidu sodného. Po smíchání obou roztoků docházelo k vyloučení nerozpustné sraženiny. Rovnice (28) ukazuje přípravu.

$$Na_3[Co(NO_2)_6]+2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]+2Na^+ \quad (28)$$

Sraženina byla odfiltrována a usušena v sušárně na 25 °C po dobu 12 hodin. Poté byla uchována v exsikátoru pro další analýzy.

4.3 Příprava zkušebních vzorků

V rámci experimentální práce byla analyzována použitelnost fixace amonných iontů ve směsných pojivech. Práce se zabývala možnostmi eliminace amonných iontů dvěma způsoby. První část experimentu se zabývá amonnými ionty, které byly deponovány na vysokoteplotní popílek, jak je vidět na obr. 21. Druhá část pracovala se vzorkem sádrovcové vody, která je bohatá na velké množství dalších rozpuštěných látek, kdy docházelo k částečné náhradě demineralizované vody.



Obr. 21
Schéma první části experimentu

4.3.1 Eliminace amonných iontů z vysokoteplotního popílku

Nejprve byl použit vysokoteplotní popílek z provozu, kde byla implementována metoda sekundární denitrifikace. Popílek byl přidáván k cementu CEM I 42,5 R (tab. 9), jako 50% náhrada cementu. Obsah amonných iontů v popílku byl stanoven na 36,1 ppm. Fixace byla prováděna pomocí $Na_3[Co(NO_2)_6]$ a byl zjišťován jeho vliv na výsledné vlastnosti připravených vzorků, jako jsou mechanické vlastnosti, průběh hydratace či vyluhovatelnost kobaltu. Byl také zjišťován vliv přídavku komplexu na množství uvolňovaného amoniaku [108].

Postup přípravy zkušebních trámečků probíhal na normové laboratorní míchačce BS MI-CM5AX (Beton System, s. r. o.) pro testování cementu dle EN 196-1. Do míchací nádoby byla k demineralizované vodě nasypána homogenizovaná směs cementu, popílku a komplexní sloučeniny. Následně byla míchací nádoba byla umístěna do míchačky. Zde probíhalo míchání po dobu 60 sekund na pomalé otáčky (140 min^{-1} kolem osy metly) a poté 30 sekund na vysoké otáčky (285 min^{-1} kolem osy metly). V následujících 90 sekundách byla směs ručně promíchána a nakonec ještě 60 sekund v míchačce při vysokých otáčkách. Poté došlo k přenesení hmoty do jednotlivých forem, směs ve formě byla zhutněna a zavibrována a poté byla forma uložena do PE folie a uložena ke zrání.

Součástí experimentu byl také pokus, kdy homogenizovaná směs byla vsypána do vzduchotěsné nádoby, ve které byla záměsová voda. Veškerá směs byla profukována inertním plynem. Vývod plynu z nádoby byl přes tři promývací nádoby s kyselinou chlorovodíkovou. Uvolňovaný plynný amoniak byl zachycován do kyseliny a následně titrován hydroxidem sodným. V případě uvolňování plynného amoniaku by při následných titrací měla klesat spotřeba hydroxidu sodného.

Bylo připraveno celkem pět směsí, jak je vidět v tab. 14. Tyto směsi byly použity na výrobu testovacích těles, kde byl zkoumán vliv přidávané sloučeniny na mechanické vlastnosti v časovém horizontu 1, 7 a 28 dní ve vlhkém uložení. Relativní vlhkost vzduchu byla větší než 95 %. Vodní součinitel byl zvolen na hodnotu 0,5. Jednotlivé směsi se lišily pouze rozdílným přídavkem kobaltitého komplexu [108].

Tab. 14
Složení směsí pro testování mechanických vlastností [108]

Vzorek	Popílek (g)	CEM I 42,5R (g)	Písek CEN (g)	Voda (g)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (mg)
A	225	225	1 350	225	0
B	225	225	1 350	225	37,5
C	225	225	1 350	225	75
D	225	225	1 350	225	150
E	225	225	1 350	225	500

Další experiment spočíval v přidání kobaltité sloučeniny pouze do popílku, nikoli až při tvorbě cementových záměsí. Vysokoteplotní popílek s nízkým obsahem amonných iontů, konkrétně 1,54 ppm byl nadopován roztokem hydrogenuhličitanu amonného. Popílek byl nadopován na vyšší hodnoty amonných iontů, od hodnoty 34,6 ppm do hodnoty 107,1 ppm. Roztok byl ponechán po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě a poté vysušen při teplotě 50 °C. K takto upravenému vysokoteplotnímu popílku byl dávkován roztok hexanitrokobaltitanu sodného. Tento postup byl zvolen z důvodu možnosti reakce amonných iontů z popílku s rozpuštěným komplexem, aniž by došlo k rychlému a výraznému zvýšení hodnoty pH. Poté byla směs převedena do vzduchotěsné nádoby, byl přidán cement a veškerá směs byla profukována inertním plynem. Vývod plynu z nádoby byl opět přes promývací nádobu s kyselinou chlorovodíkovou. Uvolňovaný plynný amoniak byl zachycován do kyseliny a následně titrován hydroxidem sodným. Součástí experimentu bylo také vytvoření testovacích těles na mechanické vlastnosti a byl sledován průběh hydratace pomocí izotermického kalorimetru.

Příprava testovacích trámečků probíhala stejným způsobem jako v předchozí sadě experimentu. Kdy upravený vysokoteplotní popílek byl homogenizován s cementem a výsledná směs byla nasypána do míchačky, ve které byla demineralizovaná voda. Poté probíhalo míchání po dobu 60 sekund na pomalé otáčky a po této době po dobu 30 sekund bylo mícháno na vysoké otáčky. Po ručním promíchání v délce trvání 90 sekund bylo pokračování míchání na vysoké otáčky v délce trvání 90 sekund. Směs byla nadávkovaná do forem, zhutněna a zavibrována. Formy byly uloženy do PE folie a po odformování byly trámečky vloženy do vlhkého uložení.

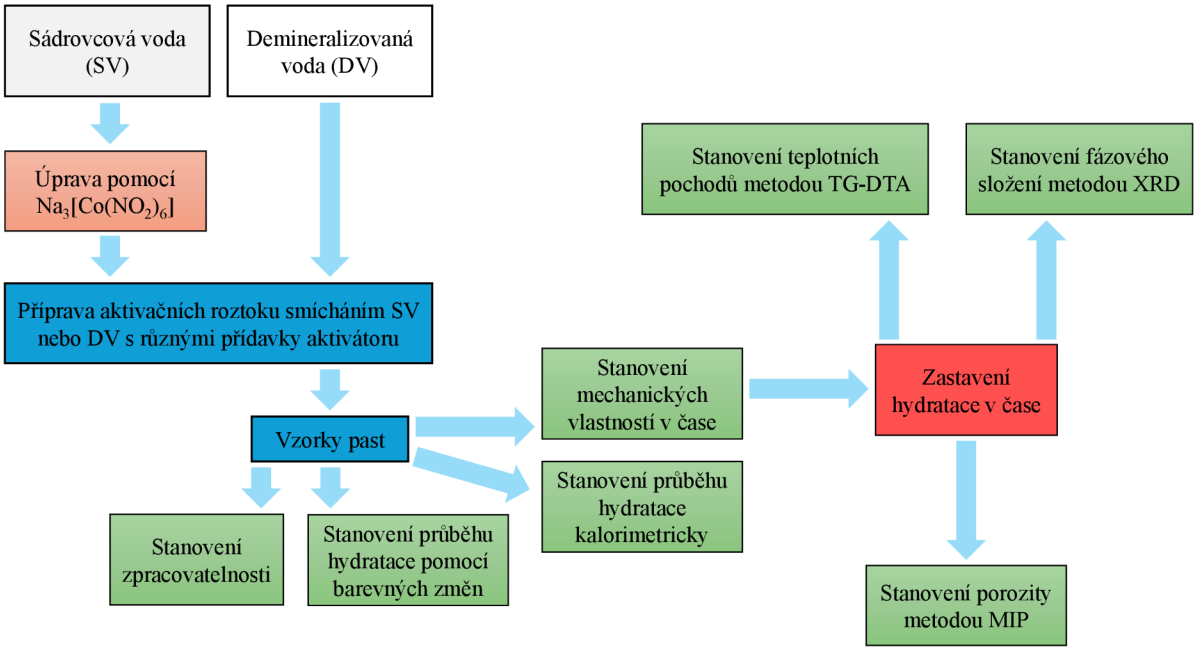
Návrhy jednotlivých směsí jsou uvedeny v následující tab. 15 [109]. Bylo celkem vytvořeno 15 různých směsi v 5 skupinách. V každé skupině byla jedna směs bez přídavku komplexní sloučeniny, druhá směs obsahovala stechiometrické množství na veškeré zreagování amonných iontů z popílku s komplexem a třetí směs obsahovala dvojnásobné množství oproti stechiometrii [109].

Tab. 15
Složení směsí pro testování mechanických vlastností u popílku s rozdílným obsahem amonných iontů [109]

Vzorek	Popílek (g)	CEM I 42,5R (g)	Voda (g)	NH_4^+ (ppm)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (g)
1,1	500	500	210		0
1,2	500	500	210	1,5	5,7
1,3	500	500	210		11,4
2,1	500	500	210		0
2,2	500	500	210	34,6	121,6
2,3	500	500	210		243.2
3,1	500	500	210		0
3,2	500	500	210	52,5	183.6
3,3	500	500	210		367,2
4,1	500	500	210		0
4,2	500	500	210	107,1	377,6
4,3	500	500	210		755,2
5,1	500	500	210		0
5,2	500	500	210	239,6	844,2
5,3	500	500	210		1 688,4

4.3.2 Eliminace amonných iontů ze sádrovcové vody

Druhá část experimentu zahrnovala použití sádrovcové vody (SV) a granulované strusky. Pro hodnocení využitelnosti sádrovcové vody při přípravě alternativních pojiv na bázi alkalicky aktivovaných systémech byly namíchány testovací tělesa, jak je vidět na přiloženém obr. 22.



Obr. 22
Schéma druhé části experimentu

Při přípravě zkušebních těles byla využita sádrovcová voda (SV) nebo demineralizovaná voda (DV) a aktivační roztok. Aktivační roztok byl připraven rozpuštěním uhličitanu sodného tak, aby byl připraven výsledný výchozí roztok a koncentraci 4 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$. Vyšší koncentrace nebyla připravena z důvodu omezené rozpustnosti uhličitanu sodného ve vodě Tento roztok byl následně ředěn sádrovcovou vodou na koncentraci 2, 1 a 0,5 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$ (viz. tab. 16). V případě nulové koncentrace byla smíchána struska jen se sádrovcovou vodou, tzn. bez přítomnosti aktivátoru. Pro srovnání vlivu sádrovcové vody byla připravena stejná koncentrační sada vzorků s DV. Objemový podíl strusky v pastě, který byl pro všechny zkušební vzorky rovný, byl nastaven na 0,52.

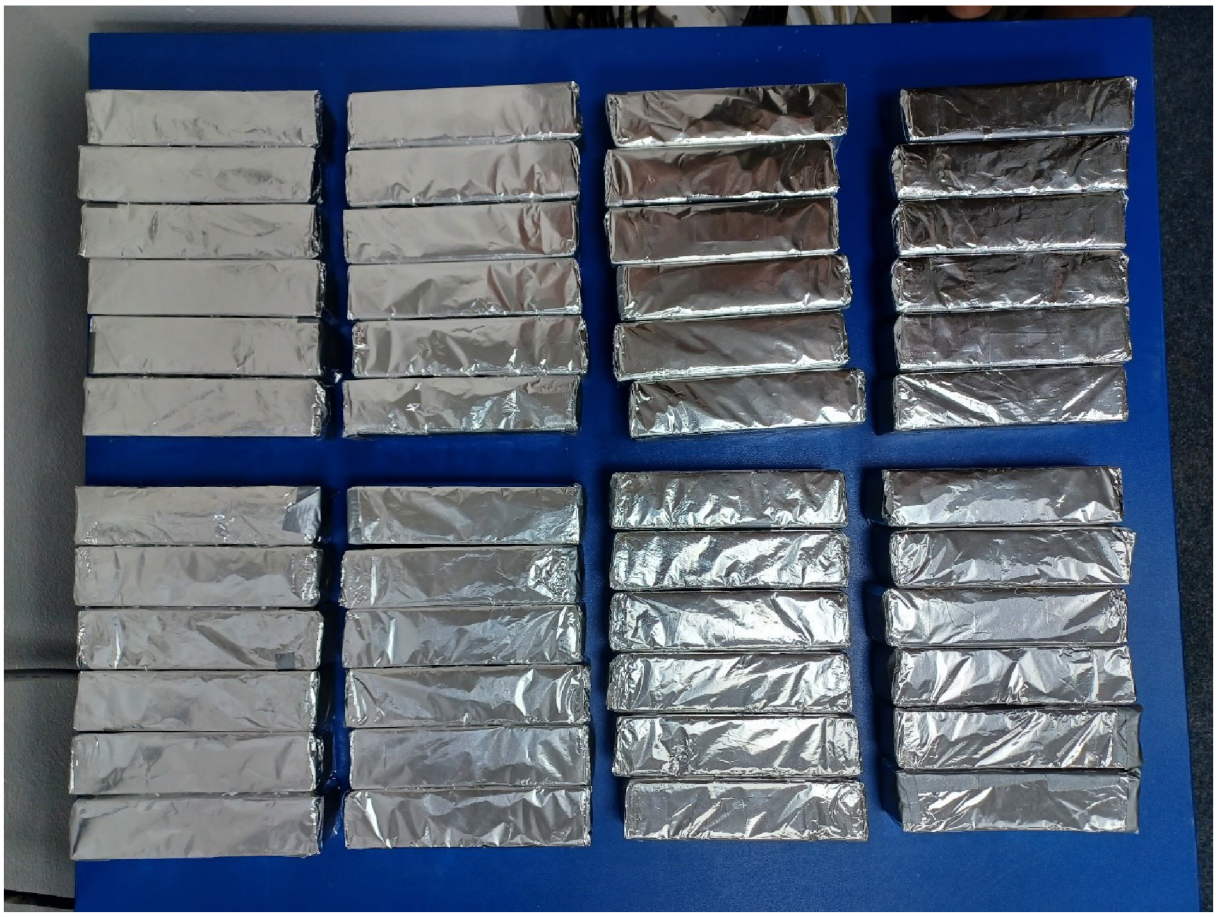
Tab. 16
Složení jednotlivých past na objem 1600 cm^{-3}

Molární koncentrace Na^{+} ($mol\cdot l^{-1}$)	Struska (g)	Aktivační roztok (ml)	Demineralizovaná voda (ml)	Sádrovcová voda (ml)
0	2 397	0	768	0
0	2 397	0	0	768
0,5	2 397	96	672	0
0,5	2 397	96	0	672
1	2 397	192	576	0
1	2 397	192	0	576
2	2 397	384	384	0
2	2 397	384	0	384

Nejprve bylo do sádrovcové vody nasypáno vypočítané množství kobaltitého komplexu, tak aby došlo ke zreagování s obsaženými amonnými ionty. Po 60 sekundách byl přilit aktivační roztok a po dalších 60 sekundách byla do roztoku nasypána struska a míchací nádoba byla umístěna do normové míchačky. Míchání probíhalo stejně jako v předchozí části. Vzniklá homogenizovaná pasta byla přenesena do forem a zakryta PE folií a naplněné formy byly uloženy ke zrání, jak je vidět na obr. 23.

Obr. 23
Zrání jednotlivých namíchaných vzorků alkalicky aktivované strusky

Po odformování byly jednotlivé struskové trámečky nejprve zabaleny do PE folie a následně ještě do hliníkové fólie, jak je přehledně vidět na obr. 24. Poté byly uloženy při laboratorní teplotě 22–23 °C.



Obr. 24
Odformované a zabalené vzorky alkalicky aktivované strusky připravené na další testy

4.3.3 Posouzení zpracovatelnosti.

Konzistence připravených past alkalicky aktivovaných systémů byla charakterizována rozlitím na střásacím stolku dle EN 1015-3 (kuželová forma o výšce 60 mm a průměrem horní a spodní podstavy 70, resp. 100 mm). Byl měřen průměr koláče po zvednutí naplněného kužele ve dvou na sebe kolmých směrech. Poté došlo k 15 střásacích rázech v intervalu jedné sekundy a u výsledného koláče byly opět zaznamenány hodnoty průměru.

4.3.4 Stanovení mechanických vlastností

Veškeré mechanické vlastnosti byly testovány na zkušebním zařízení DESTTEST 4310 Compact A (Beton System, s. r. o.). Testovací trámce o rozměrech 40 mm × 40 mm × 160 mm byly podrobeny pevnostem ve tříbodovém ohybu a následně pevnosti v tlaku. Rychlost zatěžování pro ohyb 0,8 kN/s a pro tlak 2,4 kN/s.

4.3.5 Stanovení průběhu hydratace pomocí barevných změn

Tomuto experimentu byly podrobeny namíchané záměsi alkalicky aktivovaných systémů. Experiment probíhal ve fotokomoře s použitím LED osvětlení a fotoaparátu Nikon D5100 s makroobjektivem TAMRON SP AF 60 mm F/2.0 Di-II. Snímky byly pořizovány v intervalu jedné hodiny po dobu 60 dní. Složení jednotlivých past je uvedeno v následující tab. 17. U získaných fotografií byla v programu MATLAB vyhodnocena tmavost každé z past v čase, a to jako suma kanálů R, G a B [110].

Tab. 17
Složení jednotlivých past pro analýzu barevných změn

Molární koncentrace Na^+ ($mol \cdot l^{-1}$)	Struska (g)	Aktivační roztok (ml)	Demineralizovaná voda (ml)	Sádrovcová voda (ml)
0	150	0	48	0
0	150	0	0	48
0,5	150	6	42	0
0,5	150	6	0	42
1	150	12	36	0
1	150	12	0	36
2	150	24	24	0
2	150	24	0	24

4.3.6 Úprava vzorků po mechanických testech pro další analýzy

Vzorky pro další vybrané analýzy byly připravovány zpočátku stejným způsobem. Společným znakem přípravy bylo zastavení hydratace v určitý čas. Docházelo k tomu u vzorků po mechanických testech, kdy jedna polovina trámečku po ohybové zkoušce byla zachována. Ze vzorku byly odsekány povrchové části a poté byly odebrány kousky z vnitřku trámečku. U těchto úlomků byla nejprve zastavena hydratace. Nejprve byly ponořeny na 60 minut do vody, kdy po 10 minutách došlo k výměně vody za čerstvou. Poté byly vzorky umístěny do isopropanolu na 3 hodiny, kdy po jedné hodině byl opět isopropanol vyměněn za nový. Poté byly vzorky umístěny na 12 hodin do sušárny při teplotě 40 °C. Takto připravené vzorky ve formě úlomků byly připraveny pro analýzy na vybrané instrumentální metody. Pro metody FT-IR, TG-DTA a XRD byly jednotlivé úlomky pomlety v achátové třecí misce. Po pomletí byly analyzovány. U dalších instrumentálních technik se příprava lehce lišila a postup bude popsán u jednotlivých metod.

4.4 Instrumentální metody

Tato kapitola se zabývá použitými postupy přípravy vzorků, metodami charakterizace a postupem jednotlivých analýz. Jsou zde uvedeny pouze základní principy, nikoli detailní a podrobné mechanismy, jelikož je lze snadno dohledat. Současně je vždy zmíněno konkrétní nastavení přístrojů, resp. měřicí procedura.

4.4.1 Spektroskopická analýza

Infračervená spektrometrie analytická metoda používaná jako nedestruktivní metoda pro identifikaci organických i anorganických látek. Metoda je založena na absorpci infračerveného záření průchodů analyzovaným vzorkem. Dochází ke změnám rotačně – vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu. Největší množství přechodů se odehrává ve střední infračervené oblasti v oblasti s vlnočtem 4 000–200 cm^{-1}. Měření probíhalo na ATR nástavci (ATR – Attenuated Total Reflection). Výhodou této metody je rychlost analýzy a minimální příprava vzorku na měření.

Měření probíhalo na přístroji Nicolet iS 50 FT-IR Spektrometru. Všechny měřené vzorky byly po zastavení hydratace a vysušení v sušárně rozetřeny v achátové třecí misce a poté změřeny. Podmínky měření byly nastaveny na počet scanů 64 s rozsahem měření 3 800–600 cm^{-1} a rozlišením 2 cm^{-1}. Výsledná naměřená spektra byla vyhodnocena v programu OMNIC.

4.4.2 Termogravimetrická a diferenční termická analýza

Simultánní analýza pomocí termogravimetrické a diferenční termické analýzy (TG-DTA) byla použita na studium chování vzorků za zvýšené teploty. Termogravimetrie je metoda termické analýzy, kdy základem metody je měření změn hmotnosti zkoumaného vzorku v měnícím se teplotním režimu. V diferenční termické analýze dochází ke sledování pochodů v důsledku působení zvýšené teploty. Výsledkem jsou exotermické a endotermické pochody, které se vztahují ke srovnávacímu vzorku, který je podroben stejnému teplotnímu režimu. Analýzou lze identifikovat chemické procesy probíhající ve vzorku i kvantitativní zastoupení sledované složky.

Měření probíhalo na přístroji SDT Q 600 (TA Instruments). Potřebná navážka vysušeného a na achátové misce rozetřeného vzorku byla umístěna do korundového kelímku, který se nacházel v termickém analyzátoru. Podmínky měření byly nastaveny na rychlost ohřevu 10 °C/min na teplotu 1 400 °C. Atmosférou byl vzduch. Veškerá výsledná data byla zpracována v programu TA Universal Analysis.

4.4.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza byla použita pro charakterizaci připravených komplexů. Prášková difrakce je vhodná pro určení krystalové struktury, kde se uplatňuje interakce rentgenového záření s částicemi mřížkových rovin krystalických látek, které se pravidelně opakují. Dopadem rentgenového paprsku dojde k částečnému pohlcení, odrazu a rozptylu. Při charakteristickém úhlu dopadu dochází k interferenci rozptýleného záření a k vytvořená difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar nám dává informaci, o jaký druh a uspořádání atomů se jedná.

Měření probíhalo na přístroji Empyrean od firmy Panalytical. K měření byly využity vzorky ve formě prášku rozetřeného v achátové misce. Detailní podmínky měření jsou uvedeny v následující tab. 18.

Tab. 18
Parametry měření

Podmínky	Hodnoty
Anodový materiál	Měď
K-α vlnová délka (Å)	1,5405980
Napětí (kV)	40
Proud (mA)	30
Skenovací osy	Gonio
Skenovací rozsah (2°θ)	55–90
Skenovací krok (2°θ)	0,0131303
Čas kroku	95,880

4.4.4 Izotermická kalorimetrie

Průběh hydratace byl zkoumán pomocí izotermického tepelně vodivostního kalorimetru TAM Air (TA Instruments). Studium vlivu sádrovcové vody a aktivačního roztoku probíhalo při teplotě 25 °C. Vytvořená pasta byla odebrána do měřicích ampulí, které byly umístěny do přístroje. Jako referenční materiál byla použita voda. Jednotlivé navážky se lišily v závislosti výsledné koncentrace Na^+ $mol \cdot dm^{-3}$. Hmotnost vzorků bez obsahu aktivačního roztoku byla cca 14 g, zatímco hmotnost vzorků s nejvyšším obsahem aktivačního roztoku byla 7 g. Tyto

hodnoty byly zvoleny na základě zkušeností operátora kalorimetru a předpokládané maximální intenzity tepelného toku tak, aby nedošlo k lokálnímu přehřátí vzorku, a zároveň aby nebyl příliš vysoký šum.

Vzorky pro studium hydratace byly vytvořeny tak, že nejprve došlo ke smíchání sádrovcové vody s naváženým komplexem, poté byl přidán aktivační roztok a nakonec struska. Poté došlo k homogenizaci ručním mixérem, nejprve na nízké otáčky a posléze na vysoké. Mezi změnou rychlosti otáček došlo k manuálnímu promíchání celé směsi. Celková doba míchání činila tři minuty. Měření v izotermickém kalorimetru pak bylo spuštěno po pěti minutách od prvního kontaktu kapalné fáze se struskou.

4.4.5 Rtuťová intruzní porozimetrie

Ke stanovení distribuce velikosti pórů byla zvolena destruktivní metoda rtuťové intruzní porozimetrie (MIP z angl. Mercury Intrusion Porosimetry). Metoda je založena na zvyšování tlaku intruzní kapaliny (rtuť) a postupném zaplňování pórů od největších po nejmenší. S narůstajícím tlakem se zaplňují stále menší póry. Měření na přístroji probíhalo ve dvou režimech, a to nízkotlaké měření a následně vysokotlaké měření. Maximální tlak, který je přístroj schopen vyvinout, je 33 000 psi (227,5 MPa). Při tomto tlaku dochází k zaplnění pórů o velikosti 6,4 nm. K měření vzorků byl použit přístroj Poremaster 33 (Quantachrome Instrument). Přepočet velikosti intrudovaných pórů z použitého tlaku bylo provedeno dle Washburnovy rovnice (29). Hodnota povrchového napětí rtuti γ byla zvolena 480 mN·m^{-1} a za hodnotu smáčecího úhlu θ bylo dosazeno 140°.

$$d = \frac{4\gamma \cos\theta}{p} \text{ (μm)} \tag{29}$$

Měření byly podrobeny vzorky po zastavení hydratace. Byly vybrány úlomky vzorků o maximálních rozměrech 7 mm × 7 mm × 20 mm z důvodu velikosti měrné cely.

4.4.6 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronový mikroskop tvoří obraz vzorku skenováním povrchu fokusovaným svazkem elektronů. Elektrony interagují s atomy ve vzorku a produkují různé signály, které obsahují informace jak o topografii, tak o složení analyzovaného vzorku.

Měření probíhalo na přístroji ZEISS EVO LS 10 v módu detekce sekundárních elektronů. Mikroskop byl nastaven na urychlovací napětí 5–10 kV. Pracovní vzdálenost byla do 12 mm a proud elektronového svazky byl nastaven na hodnotu 50 pA. Tlak v komoře se pohyboval v intervalu 10^{-3}–10^{-4} Pa. Rastrovací elektronová mikroskopie byla využita k identifikaci sraženiny při smíchání sádrovcové vody s aktivačním roztokem a jednotlivé komplexní sloučeniny. Odseparované a vysušené vzorky byly umístěny do naprašovacího zařízení zlata (Polaron), díky čemuž se na vzorku vtvořila vodivá vrstvička. Poté byly podrobeny samotné analýze.

4.4.7 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES (z angl. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) je analytická metoda stanovující obsah jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje stanovit téměř všechny prvky periodické tabulky, které je možno převést do roztoku. Metoda je kvalitativní i kvantitativní. V proudu plynu, nejčastěji argonu vzniká výboj. Poté teplotou v řádech desítek tisíc kelvinů dochází k vypařování vzorku, atomizaci, ionizaci a následně

k excitaci. Vybuzené elektrony se vracejí a emitují světlo. Díky tomu vzniká emisní čárové spektrum a zpětně k určení částic v analyzovaném vzorku. Měření analyzovaných vzorků probíhalo na přístroji ULTIMA 2 od společnosti HORIBA Scientific. Touto metodou byla analyzována sádrovcová voda a podmínky měření jsou uvedeny v následující tab. 19.

Tab. 19
Parametry měření

Podmínky	Hodnoty
Výkon (W)	1 250
Otáčky pumpy (ot·min^{-1})	16
Plazmový plyn (l·min^{-1})	13,5
Stínící plyn (l·min^{-1})	0,7
Tlak na zmlžovači (bar)	3
Konfigurace hlavice	Radiální

4.4.8 Iontová chromatografie

IC (z angl. Ion chromatography) je metoda pro dělení směsí kationtů a aniontů. Podstatou metody je připojení potlačovací komory mezi analytickou kolonou a vodivostním detektorem. V potlačovací koloně dojde k záměně disociované mobilní fáze na málo disociovanou a méně vodivou fázi. V případě IC kationtů, zejména alkalických kovů, se jako mobilní fáze používá kyselina chlorovodíková. Za analytickou kolonou se silným měničem kationtů následuje potlačovací kolona se silným měničem aniontů. Při separaci aniontů v IC je jako mobilní fáze vhodný roztok obsahující například uhličitan sodný. Metoda iontové chromatografie byla v této práci provedena na přístroji 850 Professional IC od společnosti Metrohm a analýza byla provedena na vzorku sádrovcové vody podle následujících podmínek z tab. 20.

Tab. 20
Parametry měření

Podmínky	Hodnoty
Typ kolony	Metrosep A supp7
Rozměry kolony (mm)	250/4
Teplota kolony (°C)	45
Mobilní fáze	3,6 mmol·dm^{-3} Na_2CO_3
Průtok mobilní fáze (ml·min^{-1})	0,7
Nástřik (μl)	20
Supresní roztok	100 mmol·dm^{-3} H_2SO_4

5 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

V této kapitole budou diskutovány dosažené výsledky jednotlivých analýz a provedených experimentů. Nejprve bude diskutována tepelná stabilita jednotlivých komplexních sloučenin analyzovaná jak pomocí XRD, tak FT-IR analýzy. Dále budou diskutovány výsledky eliminace amonných iontů z vysokoteplotního popílku. Následně bude ověřen a diskutován vliv sádrovcové vody po úpravě komplexní sloučeninou na hydrataci a vlastnosti alkalicky aktivované strusky (AAS).

5.1 Chování komplexních sloučenin za zvýšené teploty

V následujících kapitolách bude analyzována stabilita a kinetika tepelného rozkladu hexanitrokobaltitanu amonného připraveného dle rovnice (28). Jednotlivé vzorky byly zahřáty na požadovanou teplotu po dobu 12 hodin a poté uloženy do exikátoru a podrobeny vybraným analýzám.

5.1.1 Termogravimetrická a diferenční termická analýza

Pro posouzení tepelného chování při zvýšené teplotě připravených komplexu díky rovnicím (26), (27) a (28) byla provedena TG–DTA.

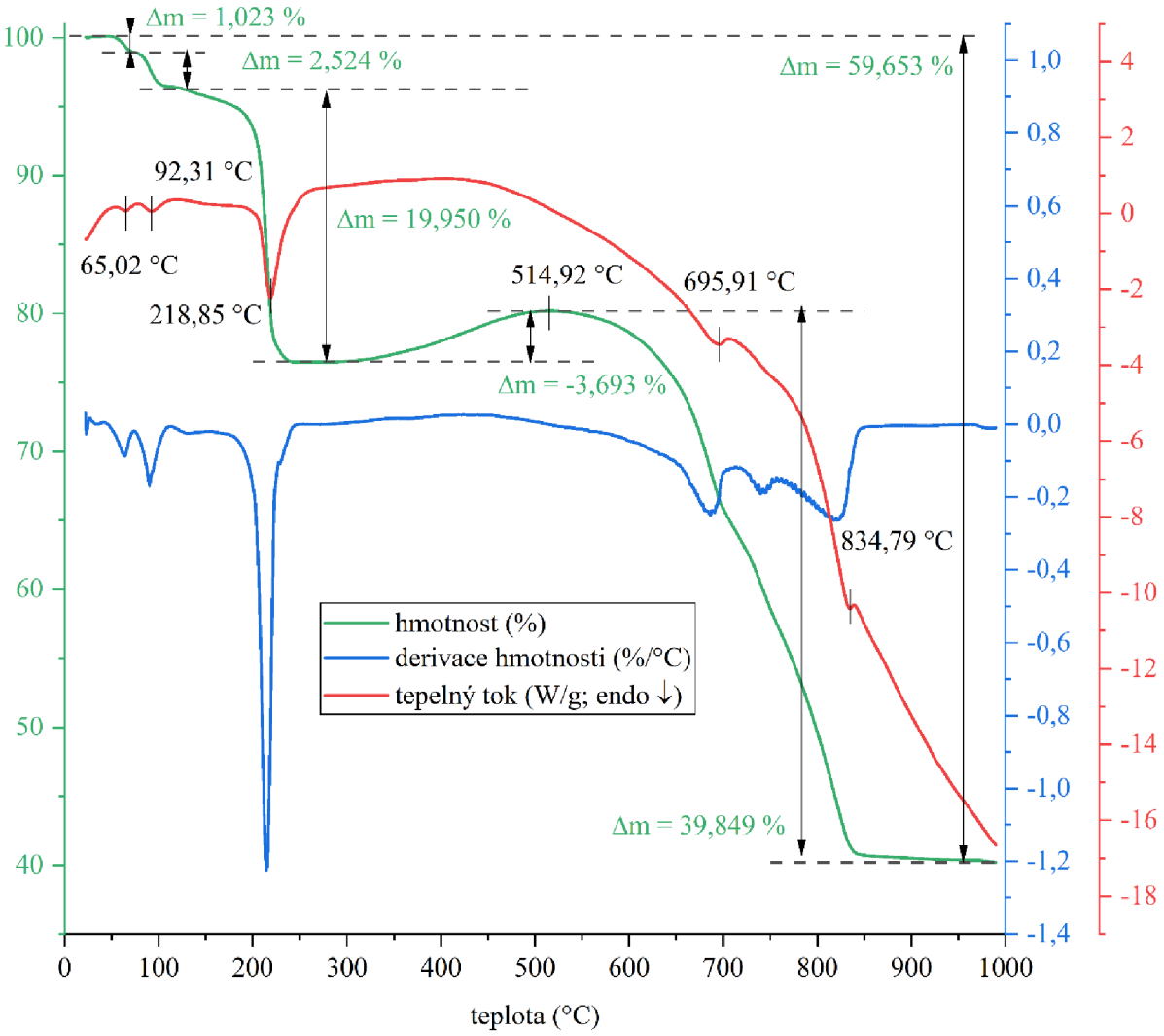
Termická analýza sodného komplexu $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (obr. 25) ukazuje dvojici endotermních píků při teplotě 65 a 92°C, které jsou doprovázeny snížením hmotnosti vzorku o 1,1 a 2,5 %. S ohledem na postup přípravy komplexu, který jako jednu z výchozích látek používá hexahydrát dusičnanu kobaltnatého, jak uvádí rovnice (23) a výsledky rentgenové difrakce (tab. 21), byly tyto efekty přisouzeny dehydrataci $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a z něho vzniklého $Co(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Průběh dehydratace hexahydrátu na bezvodou sůl popisují následující rovnice [111].

$$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O \rightarrow Co(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O + 2\,H_2O \quad (30)$$

$$Co(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O \rightarrow Co(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O + 2\,H_2O \quad (31)$$

$$Co(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O \rightarrow Co(NO_3)_2 + 2\,H_2O \quad (32)$$

S ohledem na pozorované snížení hmotnosti vzorku, které výše uvedené reakce provází, lze vypočítat, že připravený vzorek obsahoval ~ 9 % $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, který nebyl odstraněn promytím.



Obr. 25
Termická analýza $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Následující endotermní efekt při teplotě 219 °C náleží tepelnému rozkladu $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (50) což odpovídá 20% úbytku hmotnosti. Z termogramu je zřejmé, že při teplotě 228 °C je tento rozklad ovlivněný endotermním procesem vznikem eutektické taveniny v systém $NaNO_3$–$NaNO_2$ (41 % mol $NaNO_3$) [112]. Přítomnost dusičnanu sodného má stejnou příčinu (tab. 21) jako již diskutovaného dusičnanu kobaltnatého. Dusitan sodný je pak produktem tepelného rozkladu $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Přestože navazující tepelný rozklad roztavených dusičnanů zahrnuje vznik dusičnanu z dusitanu, oxidu sodného z dusičnanu a dusitanu i těkání [113].

$$NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + {}^1/_2\ O_2 \quad (33)$$

$$2\ NaNO_3 \rightarrow Na_2O + {}^5/_2\ O_2 + N_2 \quad (34)$$

$$NaNO_3(l) \rightarrow NaNO_3(g) \quad (35)$$

lze jej popsat reakcí:

$$2\ NaNO_3 \rightarrow Na_2O + 2\ NO + {}^3/_2\ O_2 \quad (36)$$

při které vzniká NO a kyslík [113]. Pro rozkladnou teplotu roztaveného dusitanu sodného se uvádí hodnota 520 °C [96].

Skutečnost, že procesy provázející rozklad v tavenině vznikající v soustavě $NaNO_3$–$NaNO_2$ nejsou na termogramu viditelné, tj. že hmotnost analyzovaného vzorku se nesnižuje, ale naopak roste, lze vysvětlit oxidací CoO na Co_3O_4 [96]. Nárůst hmotnosti ovšem není tak velký, jak by pouhou oxidací měl být, nárůst hmotnosti je částečně snižován již zmíněným rozkladem dusičnanů.

$$6\,CoO + O_2(g) \leftrightarrow 2\,Co_3O_4 \qquad (37)$$

Důkazem, že v systému vzniká právě oxid kobaltnato-kobaltitý jsou výsledky XRD analýzy u vzorku, který byl vystaven teplotě 520 °C, což lze vidět v tab. 21. Poté zde byl naměřen Co_3O_4 (12 %) a $NaNO_3$ (88 %). Od teploty 520 °C dochází k úbytku hmotnosti, což indikuje rozklad dusičnanů na dusitany a rozklad dusitanů na oxid sodný. Tyto rozkladné reakce probíhají souběžně a v soustavě se jich vyskytuje 15 [113, 114].

Poté dochází k oxidačně-rozkladné reakci (38) kdy maximum se vyskytuje při teplotě 695,9 °C [114]. Poté dochází k pokračování úbytku hmotnosti rozkladnými reakcemi. Při teplotě 834,8 °C dochází ke vzniku výsledné sloučeniny.

$$NO_3^-(l) + {}^1\!/_2\,O_2(g) \leftrightarrow NO_2^-(l) + 2\,O_2 \qquad (38)$$

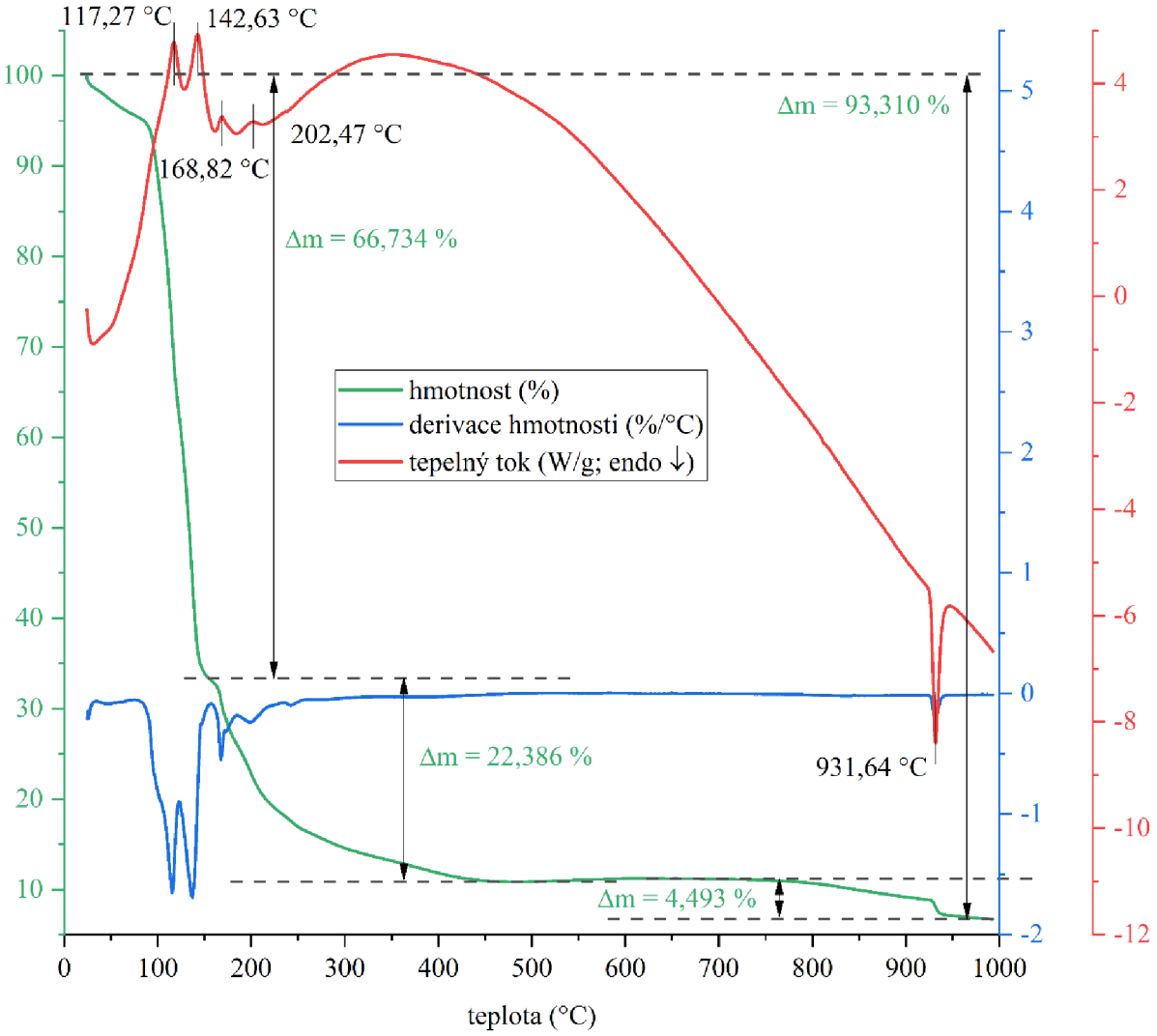
Oxid kobaltnato-kobaltitý je stálý až do teploty 900 °C, kdy se opět rozkládá na CoO a kyslík, tj. rovnováha reakce (37) se posune ve směru výchozích látek. Přítomnost $NaNO_3$ má za následek, že namísto CoO probíhá syntéza hexagonální fáze $Na_{0,71}Co_{0,95}O_2$, jak dokazují výsledky z rentgenové difrakční analýzy (tab. 21) [115].

Tato sloučena, která je jediným produktem rozkladu $Na_3[Co(NO_2)_6]$, nabízí využití jako materiál katody pro sodiumiontové baterie. Nabízí se tak možnost využití vznikajícího komplexu v přípravě keramických materiálů typu Na_xCoO_2 pro energetiku [116, 117]. S ohledem na snižující se stabilitu Co_3O_4 s rostoucí teplotou, lze vznik této sloučeny popsat s použitím reakcí:

$$Co_3O_4 + 3\,NaNO_3 \rightarrow 3\,NaCoO_2 + 3\,NO(g) + 2\,O_2(g) \qquad (39)$$

$$CoO + NaNO_3 \rightarrow NaCoO_2 + NO(g) + {}^1\!/_2\,O_2(g) \qquad (40)$$

Další termická analýza byla provedena na připravené sloučenině $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$. Se vzrůstající teplotou klesá hmotnost analyzovaného vzorku rovnoměrně, a to až do teploty 100 °C (obr. 26). Nad teplotou 100 °C dochází ke změně rychlosti úbytku hmotnosti. Tento fakt je dokázán i pomocí metody FT-IR, kdy nejprve dochází k lineárnímu úbytku hmotnosti a po bodě zlomu k exponenciálnímu úbytku hmotnosti, jak je vidět na obr. 31.



Obr. 26
Termická analýza $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$

K maximálnímu úbytku hmotnosti dochází při teplotě 117,3 °C, což opět odpovídá výsledkům infračervené spektroskopie. Při této teplotě dochází k rozkladu amonného komplexu dle (49). Tento výrazný úbytek hmotnosti je následován dalším při teplotě 143,6 °C, který je způsoben rozkladem sodného komplexu. Teplota rozkladu je v tomto případě nižší, než při rozkladu samotného sodného komplexu (obr. 25) v předchozím případě, kdy byla teplota rozkladu okolo 210 °C. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že vznikající sodný komplex je pouze meziprodukt původně rozkládajícího amonného komplexu.

Při teplotě 168,8 °C dochází k fázové transformaci $NaNO_2$ (β→α), který vznikl při nižších teplotách z amonného komplexu [96].

Následuje rozklad při teplotě 202,5 °C, což může být vyhodnoceno jako rozklad dusičnanu amonného, který vznikl dle následující reakce (41). Dusičnan kobaltnatý byl přítomen jako nečistota v sodném komplexu a s reakcí s chloridem amonným vznikl dusičnan amonný.

$$Co(NO_3)_2 + 2\ NH_4Cl \rightarrow 2\ NH_4NO_3 + CoCl_2 \qquad (41)$$

Při zvyšování teploty stále dochází k úbytkům hmotnosti. Při teplotách nad 330 °C dochází k rozkladu $NaNO_2$ dle rovnice (42).

$$2\ NaNO_2 \rightarrow Na_2O + NO + NO_2 \quad (42)$$

Při teplotách nad 500 °C dochází k nepatrnému nárůstu hmotnosti vlivem oxidací CoO na Co_2O_3, který se ovšem při vyšší teplotě přeměňuje zpět na CoO. Oproti předchozímu případu, rozkladu sodného komplexu, kdy oxidace zvýšila hmotnost o necelá 4 hm. % jev tomto případě zvýšení hmotnosti mnohem méně výrazně. Je to z důvodu obsahu NH_4Cl, kdy při teplotách nad 520 °C dochází k jeho teplotě varu [96].

Při teplotách od 800 °C dochází k úbytku hmotnosti, to lze vysvětlit vznikající taveninou NaCl, která může reagovat s přítomnými složkami dle rovnice (43).

$$CoCo_2O_4 + 2\ NaCl + {}^1/_2\ O_2(g) \rightarrow 2\ Na_2Co_2O_4 + CoO + Cl_2\ (g) \quad (43)$$

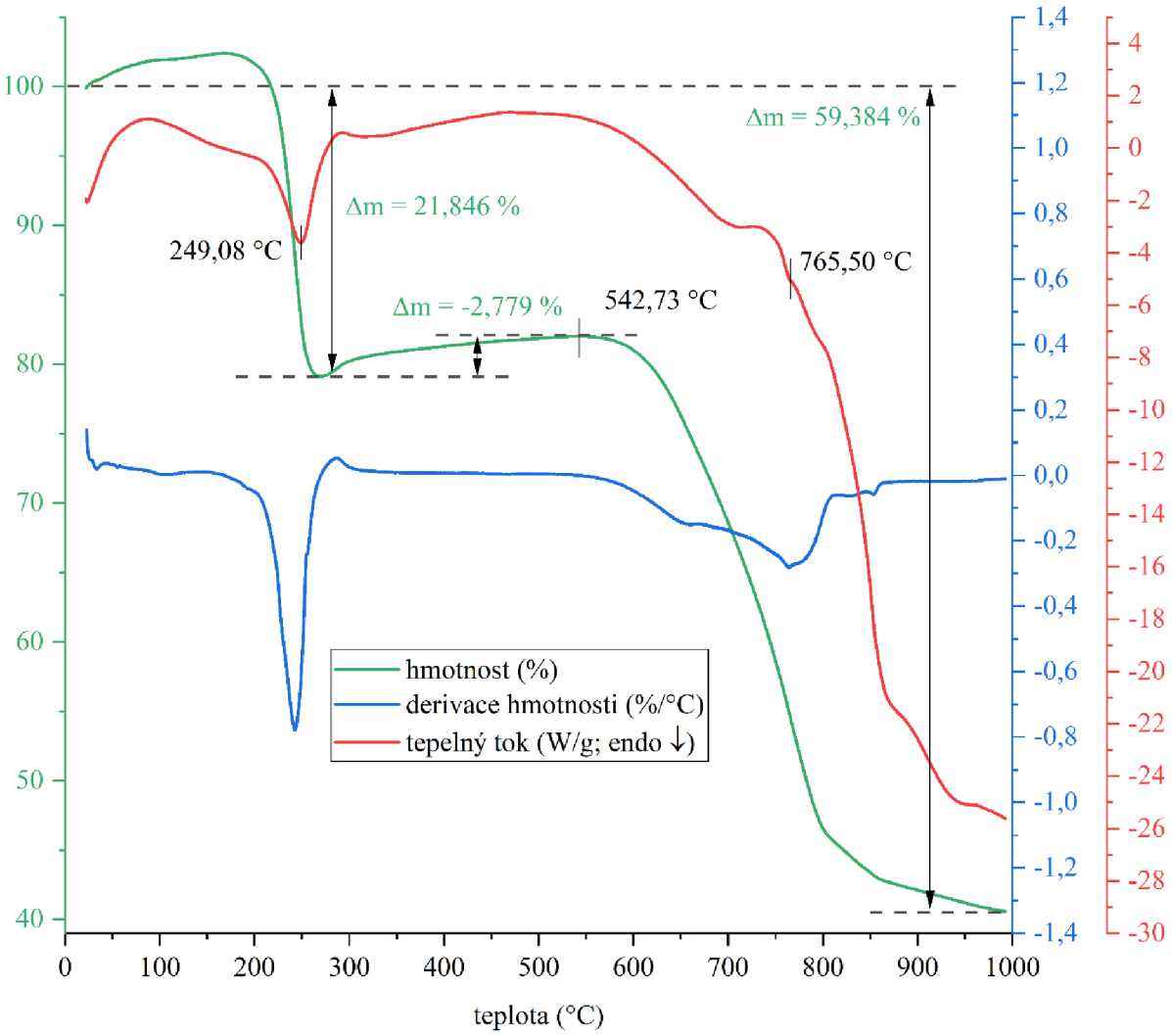
Do reakce se muže zapojit vzniklý Na_2O, který přechází do taveniny při teplotách 920 °C.

To je podpořeno XRD analýzou při teplotě 900 °C (tab. 22), která nám ukazuje, že v systému je obsažen oxid kobaltnato-kobaltitý, který se bude s narůstající teplotou přeměňovat na CoO, který je již v systému taktéž obsažen. Dále pak malým obsahem podvojným oxidem kobaltu se sodíkem, a právě absence chloridu.

Při teplotě 931 °C lze pozorovat endotermní pík, který je doprovázen snížením hmotnosti, z toho lze usuzovat na tvorbu sekundární fáze chudé na sodík [118]. Tento efekt není pozorován v předchozím případě, jelikož byl sodík obsažen v nadbytku.

XRD analýza při teplotě 1 000 °C ukazuje v systému pouze $CoCo_2O_4$. Důvodem, proč je obsažen oxid kobaltnato-kobaltitý, a ne pouze oxid kobaltnatý je ten, že vytvořená sekundární fáze ochuzená o sodík je stabilnější.

Poslední studovaný tepelný rozklad $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ je vidět na (obr. 27). Rentgenová difrakce (tab. 23) nám ukazuje dominantní zastoupení draselného komplexu. V nepatrném množství je zastoupen také chlorid sodný a chlorid draselný. Je to způsobeno postupem přípravy, kdy k vodnému roztoku sodného komplexu byl přidán chlorid draselný. Následně došlo k částečné výměně iontů a vznikl nám podvojný sodno-draselný komplex. Při následném promytí nedošlo k úplnému vymizení jednoduchých chloridů, a proto jsou v nepatrném množství obsaženy ve zkoumaném vzorku.



Obr. 27
Termická analýza $K_2Na[Co(NO_2)_6]$

Při teplotě 249,1 °C došlo k výraznému úbytku hmotnosti, tento jev lze přisoudit samotnému tepelnému rozkladu $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Rozkladem tohoto komplexu vzniká KNO_3 a CoO. Při dalším zvyšování teploty dochází k oxidaci CoO na podvojný oxid kobaltnato kobaltitý Co_3O_4.

Při teplotě 520 °C byla povedena rentgenová difrakce (tab. 23). V systému figuruje KNO_3 spolu s podvojným oxidem Co_3O_4. Což podporuje předpoklad předchozích reakcí. V systému nadále zůstávají v nepatrném množství chloridy draselné a sodné, které se dosud neúčastnily chemických reakcí. V systému dochází k nárůstu hmotnosti až do teploty cca 540 °C. Od této teploty již nedochází k nárůstu hmotnosti.

Při teplotě od 545 °C dochází k teplotnímu rozkladu KNO_3 na KNO_2 dle rovnice (44) [119, 120].

$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + {}^1/_2\, O_2 \qquad (44)$$

Při teplotě 765 °C je dusičnan draselný rozložen asi z 85 %. Při těchto teplotách kromě rozkladu dusičnanu dochází také k rozkladu dusitanů, a to dle následující rovnice (45) [119].

$$2\ KNO_2 \rightarrow K_2O + 2NO + {}^1/_2\, O_2 \qquad (45)$$

Obě výše uvedené rovnice probíhají současně, jelikož úbytek hmotnosti je kontinuální. K_2O, který se tvoří tepelným rozkladem dusitanu, se za těchto teplot odpařuje, Tt je 380 °C [119, 121].

Kromě reagujících látek jsou v soustavě obsaženy chloridy. Při TG-DTA analýze se projevují endotermním procesem, vzniku taveniny u KCl při teplotě 829 °C a NaCl při teplotě 854 °C [96].

Při teplotách blížících se 900 °C dochází k procesu, kdy se Co_3O_4 rozkládá opět na CoO a uvolňuje se kyslík. Jelikož tavenina kromě chloridů obsahuje také těkající K_2O, dochází kromě CoO také ke vzniku $Na_{0,74}CoO_2$, $KCoO_2$ a K_2CoO_2, jak opět dokazuje rentgenová difrakční analýza (tab. 23).

5.1.2 Rentgenová difrakční analýza a strukturní charakterizace

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byla provedena identifikace analyzovaných komplexních sloučenin. Analýzy byly provedeny nejen za laboratorní teploty, ale také za zvýšené, díky čemuž bylo možné pozorovat jejich teplotní stabilitu a změny, které nastaly za zvýšených teplot. V této kapitole budou uvedeny naměřené fáze v jednotlivých tabulkách pro tři analyzované komplexy (tab. 21, tab. 22 a tab. 23) a SEM analýza všech studovaných komplexních sloučenin (obr. 28). Jednotlivé difraktogramy jsou uvedeny v kapitole 12.1. Jednotlivé teploty analýzy byly vybrány podle provedených křivek termické analýzy.

Tab. 21
Obsah přítomných složek při jednotlivých teplotách

$Na_3[Co(NO_2)_6]$	Zastoupení složek při 25 °C (%)	Zastoupení složek při 520 °C (%)	Zastoupení složek při 900 °C (%)
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	76	-	-
$NaNO_3$	12	88	-
$Co(NO_2)_6 \cdot 6H_2O$	9	-	-
$Co(NO_2)_6 \cdot 4H_2O$	3	-	-
Co_3O_4	-	12	-
$Na_{0,71}Co_{0,95}O_2$	-	-	100

Teplota 520 °C byla vybrána z důvodu nejvyššího nárůstu hmotnosti v důsledku zvyšování teploty. Teplota 900 °C byla zvolena, jelikož po této teplotě už nedochází k žádným hmotnostním změnám a hmotnost je stabilní až do konce měření.

Tab. 22
Obsah přítomných složek při jednotlivých teplotách

$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	Zastoupení složek při 25 °C (%)	Zastoupení složek při 520 °C (%)	Zastoupení složek při 900 °C (%)	Zastoupení složek při 1 000 °C (%)
$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	95	-	-	-
$NaCl$	2	22	-	-
NH_4Cl	3	-	-	-
Co_3O_4	-	78	59	100
CoO	-	-	34	-
$NaCo_2O_4$	-	-	6	-

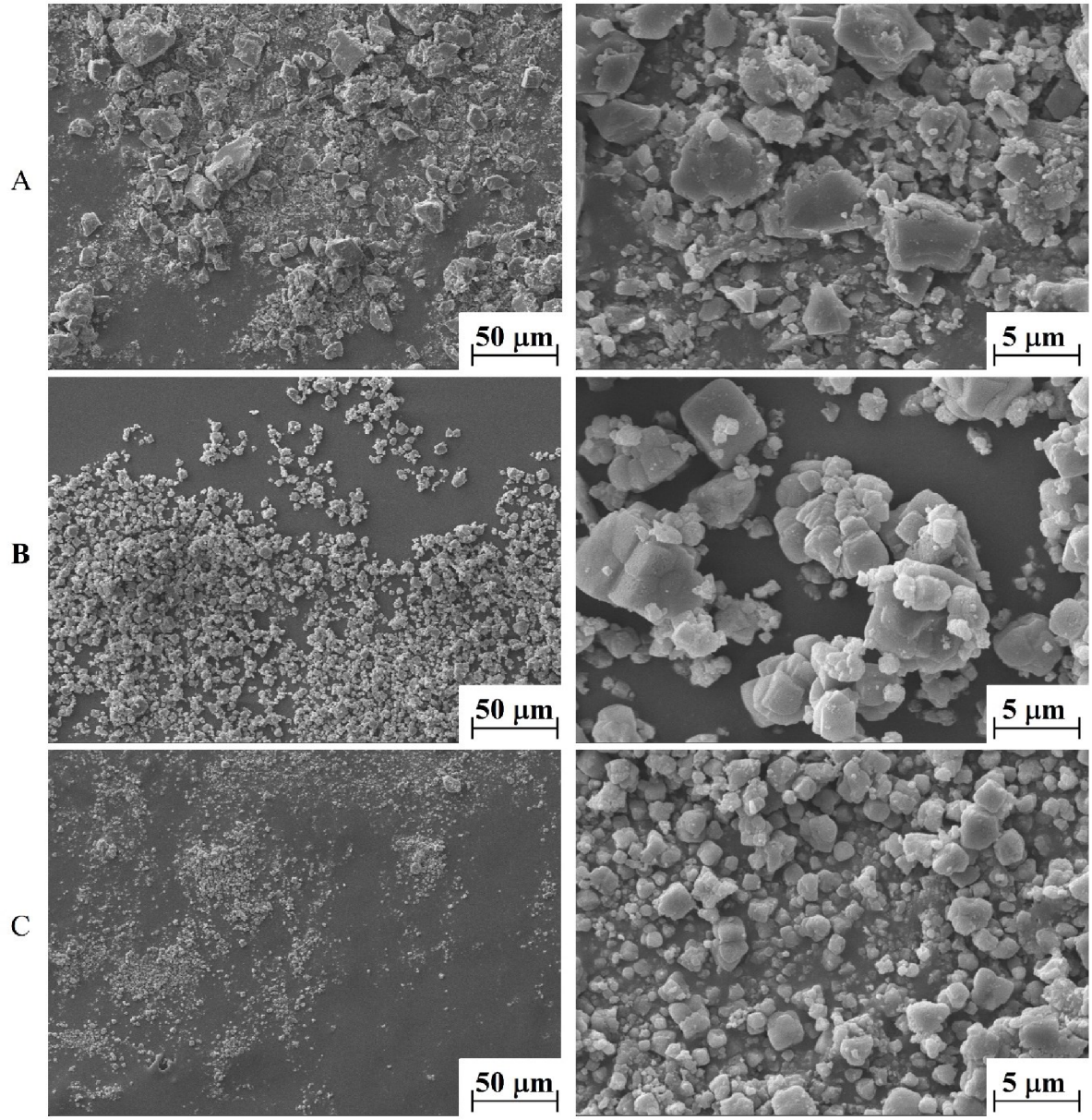
Při teplotě cca 520 °C dochází k zastavení úbytku hmotnosti, která se začne naopak zvyšovat. Při teplotě cca 930 °C dojde ke skokové změně hmotnosti, proto byly dále zvoleny teploty analýzy 900 °C a 1 000 °C.

Tab. 23
Obsah přítomných složek při jednotlivých teplotách

$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	Zastoupení složek při 25 °C (%)	Zastoupení složek při 520 °C (%)	Zastoupení složek při 900 °C (%)
$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	95	-	-
$NaCl$	3	3	-
KCl	2	3	-
KNO_3	-	83	-
Co_3O_4	-	11	7
CoO	-	-	29
$KCoO_2$	-	-	42
K_2CoO_2	-	-	14
$Na_{0,74}CoO_2$	-	-	8

U posledně analyzovaného komplexu byly teploty rentgenové difrakční analýzy zvoleny podobně jako u prvně analyzovaného $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Pro kompletnější analýzu diskutovaných komplexních sloučenin bylo provedeno pozorování povrchu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Kromě obrazové analýzy (obr. 28) bylo provedeno také prvkové složení (tab. 27).



Obr. 28
Porovnání vzhledu komplexních sloučenin, A) $Na_3[Co(NO_2)_6]$, B) $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$, C) $K_2Na[Co(NO_2)_6]$

Tab. 24
Prvkové složení povrchu komplexních sloučenin metodou EDS (hm. %)

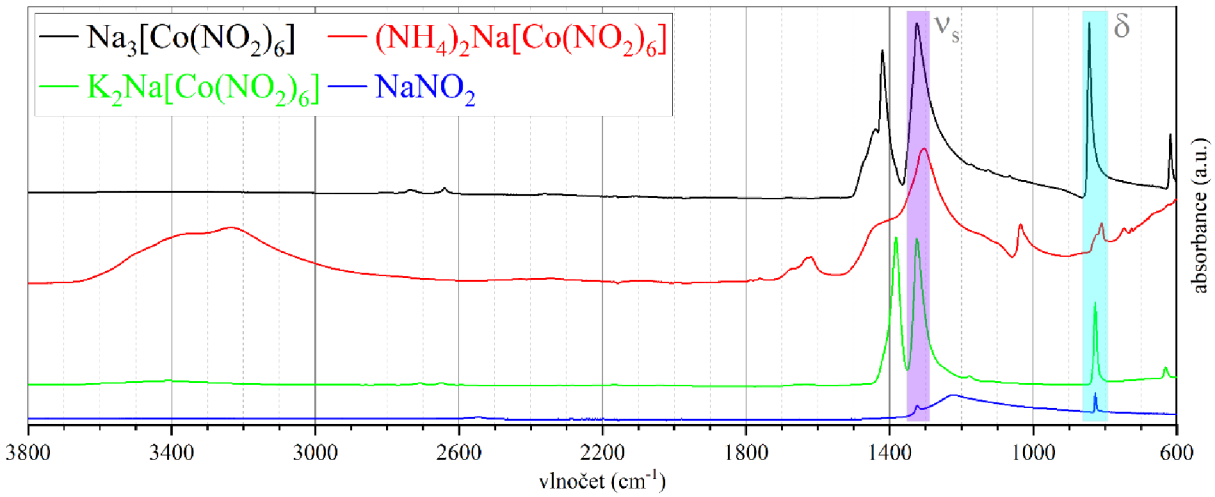
	Na	K	Co	N	O
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	14,4	-	16,4	20,6	48,6
$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	5,8	-	14,5	28,8	50,9
$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	4,4	16,9	12,3	20,6	45,8

Obrazová analýza odpovídá předpokladům, kdy jednotlivé komplexní sloučeniny vznikají ve větších pravidelných krystalech, zatímco připravená sraženina je tvořena drobnými sdruženými krystalky.

5.1.3 Spektroskopická analýza

Z naměřených FT-IR spekter byla studována tepelná stabilita $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ a kinetika tepelného rozkladu.

Na obr. 29 lze pozorovat srovnání naměřených FT-IR spekter připravených komplexů s dusitanem sodným. V modře vyznačené oblasti je pás v oblasti 826 cm^{-1}, který je identifikován jako deformační vibrace δ. Fialově vyznačená oblast ve spektru o vlnočtu 1 323 cm^{-1} je způsobena valenční symetrickou vibrací ν_s. Pás v oblasti vlnočtu 1 222 cm^{-1} je způsoben valenční antisymetrickou vibrací ν_{as} a v oblasti 2 545 cm^{-1} se vyskytuje kombinace ν_s a ν_{as} u $NaNO_2$ [122, 123].



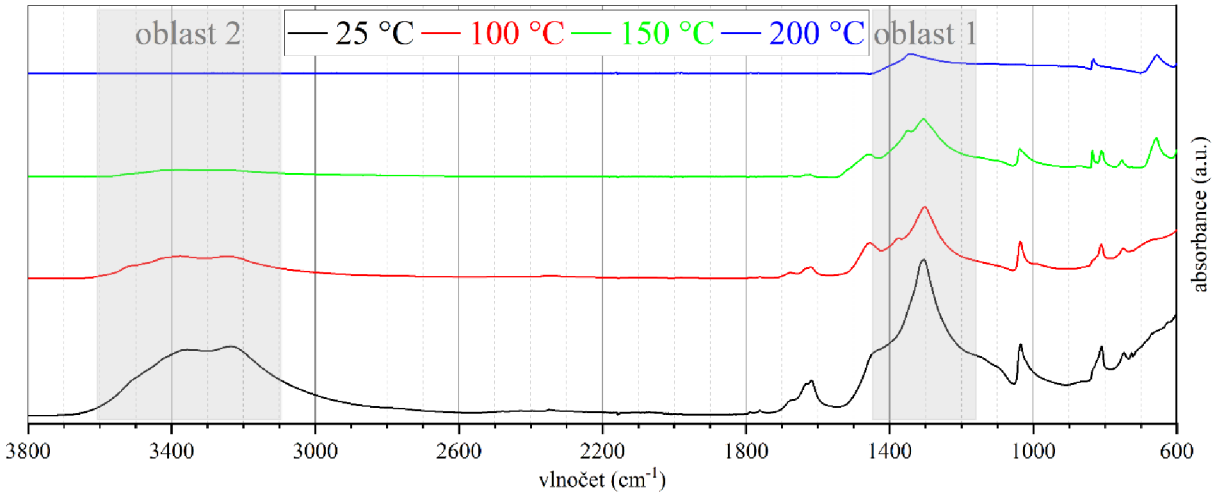
Obr. 29
Srovnání spekter analyzovaných komplexních sloučenin a dusitanu sodného

5.1.4 Tepelná stabilita $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$

Pro studium tepelné stability amonného komplexu $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ metodou infračervené spektroskopie se jako nejvíce vhodná jeví dvojice nejintenzivnějších pásů infračerveného spektra obr. 30.

- Prvním z těchto pásů je valenční vibrace (stretching) N-H vazby. Lze použít jak symetrický mód ν_s(N-H) na vlnočtu 3 250 cm^{-1}, tak i antisymetrický ν_{as} na vlnočtu 3 370 cm^{-1} [124, 125].
- Druhý pás náleží symetrické valenční vibraci NO_2^- iontu ($\nu_s(NO_2^-)$) na vlnočtu 1 319 cm^{-1} [123].

Z obr. 30 plyne, že závislost intenzity jak symetrické, tak antisymetrické vibrace na teplotě má stejný průběh. Lze také pozorovat, jak se se stoupající teplotou mění spektra $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$. Pro studium kinetiky rozkladu komplexu byla vybrána oblast 2, která odpovídá symetrické a antisymetrické valenční vibraci vazby N-H. Oblast 1 nebyla pro studium kinetiky tepelného rozkladu vybrána z důvodů uvedených v následující kapitole (5.1.4) [125].

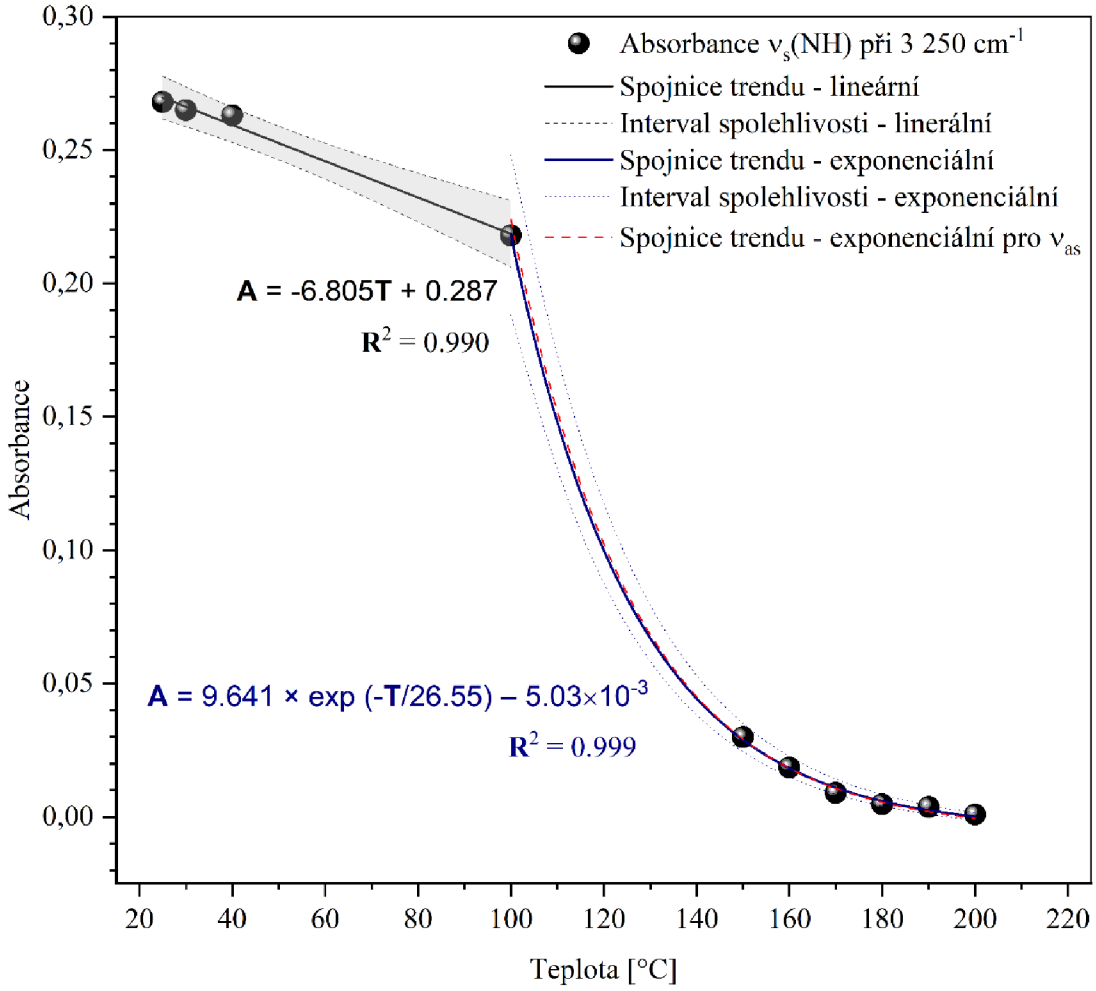


Obr. 30
Srovnání spekter $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ v závislosti na teplotě

Druhý z těchto pásů naznačuje, v průběhu tepelného rozkladu hexanitrokobaltitanu amonného vzniká z koordinační sloučeniny, kde je NO_2^- skupina koordinována k atomu centrálního kovu (Co), sloučenina iontová. To se v infračerveném spektru projeví objevení pásu:

- Antisymetrická valenční vibrace $\nu_{as}(NO_2^-)$ na vlnočtu 1 449 cm^{-1}. Intenzita i vlnočet pásu se s rostoucí teplotou zvyšuje, a to až do teploty 150 °C. Při této teplotě dochází k fázové transformaci β-dusitanu sodného na modifikaci α. Její průběh v infračerveném spektru indikuje změna vlnočtu symetrické valenční vibrace $\nu_{as}(NO_2^-)$ z 1 305 na 1 350 cm^{-1}. Jinými slovy to znamená, že do teploty 150 °C vzniká při rozkladu komplexu β-$NaNO_2$, zatímco do této teploty výše je to modifikace α [96].
- Deformační vibrace na vibrace $\delta(NO_2^-)$ na vlnočtu v rozmezí vlnočtu 824 až 835 cm^{-1}. Intenzita tohoto pásu se s rostoucí teplotou, a tedy s průběhem rozkladu komplexu zvyšuje. Vlnočet dosahuje maxima při teplotě 160 °C. Fázová transformace se na tomto pásu projeví vznikem dubletu [123].

Z výše uvedeného rozboru IR spektra plyne, že závislost absorbance pásu NO_2^- na teplotě je ovlivněna průběhem fázové transformace vznikajícího produktu, tj. $NaNO_2$. Z tohoto důvodu pro vyhodnocení kinetiky rozkladného děje jeví mnohem vhodnější úbytek intenzity valenční vibrace N-H, na které se tyto efekty neprojevují. Z toho důvodu je kinetika rozkladu vyhodnocována pouze z pásu valenční vibrace N–H.



Obr. 31
Tepelný rozklad amonného komplexu: závislost intenzity valenční vibrace N-H vazby na teplotě

Závislost intenzity valenční vibrace N-H na teplotě ukazuje obr. 31. Je zřejmé, že je rozdělena na dva úseky.

- Lineární pokles intenzity pásu, ke kterému dochází v rozmezí teploty 25 °C až 100 °C – dále označený jako Krok I.
- Exponenciální pokles intenzity probíhající v rozmezí teploty 100 až 200 °C – Krok II.

Z kinetického hlediska je důvodem takového průběhu změna mechanismu rozkladné reakce z prvního na třetí řád. Kombinací výsledků infračervené spektroskopie a DTA byly pro průběh rozkladného děje odvozeny rovnice, jejichž formulace je také v souladu s nastíněným mechanismem rozkladného děje.

První krok rozkladného děje, který probíhá pod teplotou < 100 °C lze vystihnout následující rovnicí:

$$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] \rightarrow NaNO_2 + CoO + 2\ N_2O(g) + 3\ NO(g) + 4\ H_2O(g) \qquad (46)$$

Která formálně odpovídá kinetické rovnici typu:

$$A \xrightarrow{T<100°C} \text{Produkty} \qquad (47)$$

Nicméně je mnohem pravděpodobnější, že vznikající oxid dusnatý bude jako formálně neutrální ligand koordinovat atom kobaltu za vzniku nitrosilového komplexu:

$$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] \xrightarrow{k_1} [Co(NO)_2(H_2O)_4](NO_2)_2 + NaNO_2(\beta) + {}^3/_2\, N_2(g) \quad (48)$$

Protože však z hlediska provedení experimentu rozklad komplexu probíhá ve velkém nadbytku kyslíku, který lze zahrnout do rovnovážné konstanty, je tak také možné, že vzniká ekvimolární směs N_2O a NO. Takovou rovnici snadno získáme tak, že na pravou stranu rovnice přidáme kyslík ($O_2(g)$) a dusík na levé straně nahradíme $N_2O(g) + NO(g)$. Reakce by pak probíhala jako reakce pseudoprvního řádu. Průběhu rozkladu komplexu dle výše uvedené rovnice (48) je však v souladu se skutečností, že:

- Při termickém rozkladu dusitanů vzniká dusík.
- Zahříváním žlutého roztoku komplexu na vodní lázni se jeho barva mění na růžovou. K tomu dochází v důsledku vzniku komplexního kationtu $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.
- Vznik nitrosilového komplexu nemění oktaedrickou koordinaci centrálního atomu komplexního iontu.

V druhém kroku, který nastává od teploty T ≥ 100 °C a výše, se mění chemizmus a tím i mechanizmus tepelného rozkladu hexanitrokobaltitanu amonného mění:

$$3\,(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] \xrightarrow{k_{2,a}} Na_3[Co(NO_2)_6] + 2\,CoO + 8\,N_2O(g) + 2\,NO(g) + 12\,H_2O(g) \quad (49)$$

Vznikající sodný komplex je meziproduktem, který se následně tepelně rozkládá podle rovnice:

$$Na_3[Co(NO_2)_6] \xrightarrow{k_{2,b}} 3\,NaNO_2 + CoO + 2\,NO_2(g) + NO(g) \quad (50)$$

Za předpokladu, že $k_{2,b} \gg k_{2,a}$ lze kinetiku procesu formálně popsat rovnicí 3.řádu:

$$3\,A \xrightarrow{T \geq 100°C} Produkty \quad (51)$$

kde produkty reakce jsou $NaNO_2$, CoO, $NO_x(g)$ a $H_2O(g)$.

To odpovídá rovnici:

$$3\,(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] \xrightarrow{k_2} 3NaNO_2 + 3\,CoO + 6\,N_2O(g) + 9\,NO(g) + 12\,H_2O(g) \quad (52)$$

Zároveň se opět potvrzuje, že použití valenční vibrace N-H vazby je mnohem vhodnější než $\nu(NO_2)$, který vedle již zmíněné fázové přeměny:

$$\beta\text{-}\,NaNO_2 \leftrightarrow \alpha\text{-}\,NaNO_2 \quad (53)$$

ovlivňujte také vznik meziproduktu, tj. sodného komplexu.

5.1.5 Vyhodnocení mechanismu a kinetiky tepelného rozkladu

Pro vyhodnocení byla použita neizotermní kinetická rovnice:

$$ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = ln\left(\frac{AR}{\Theta E_a}\right) - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \quad (54)$$

Pro vhodný mechanismus reakce (g(α)) je graf závislosti $(g(\alpha)/T^2)$ na 1/T přímka se směrnicí $-E_a/R$ (obr. 33). tab. 25 ukazuje vybrané reakční mechanismy, se kterými bylo následně počítáno při tepelném rozkladu analyzovaného kobaltitého komplexu.

Tab. 25
Přehled použitých kinetických funkcí [126]

Zkratka	Kinetická funkce	
	$g(\alpha) = kt$	$f(\alpha) = k^{-d\alpha/dt}$
$F_{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)\,(1-\alpha)^{1/3}$
$F_{3/4}$	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	$4(1-\alpha)^{3/4}$
$F_{2/3}$	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$	$2(1-\alpha)^{3/2}$
F_1	$-\ln(1-\alpha)^n$	$(1-\alpha)$
F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$
F_3	$(1-\alpha)^{-2}-1$	$(1/2)\,(1-\alpha)^3$
D_3	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$3/2\,(1-\alpha)^{2/3}\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^{-1}$
D_4	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	$3/2\left[(1-\alpha)^{-1/3}-1\right]^{-1}$

Obr. 32 ukazuje závislost stupně přeměny α na teplotě, která byla vypočtena z měřené intenzity absorpčního pásu ν_s (N-H) na vlnočtu 3 250 cm^{-1} (obr. 30). Pro výpočet byla použita rovnice:

- Krok 1, který probíhá v rozmezí od 25 °C do 100 °C:

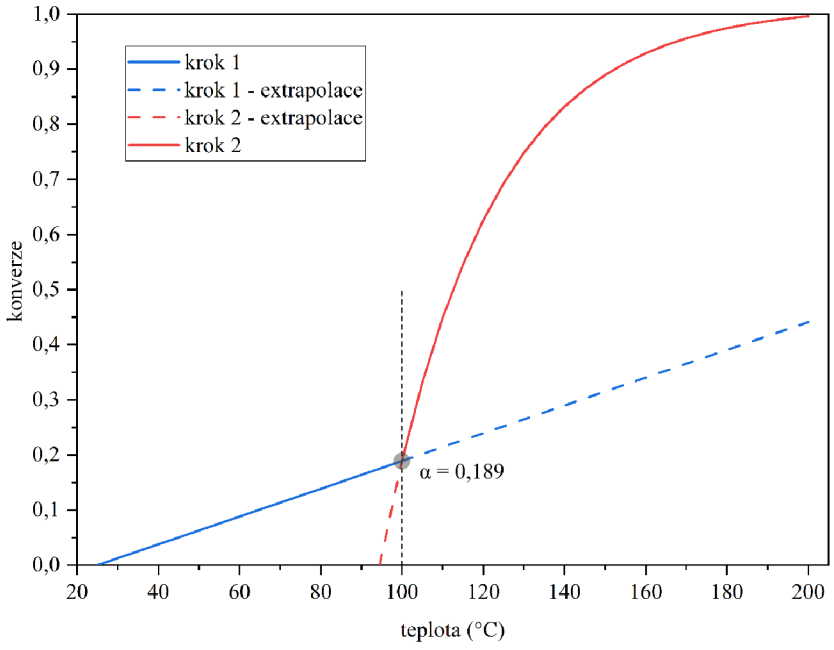
$$\alpha(1) = \frac{A(T_{25}) - A(T)}{A(T_{25})} = 1 - \frac{A(T)}{A(T_{25})} \tag{55}$$

kde A(T) je absorbance měřená při obecné teplotě T a A(T25) ≡ A(max) je absorbance na měřená před zahájením rozkladného děje.

- Krok 2, který probíhá při teplotě T ≥ 100 °C

$$\alpha(2) = \alpha(1, T = 100°C) + \frac{A(T_{25}) - A(T \geq 100°C)}{A(T_{25})} \tag{56}$$

Neboť počáteční konverze v kroku 2 odpovídá maximální dosažené konverzi v kroku 1 (α(1,100°C) = 0,189.



Obr. 32
Kinetika tepelného rozkladu $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$. Závislost stupně přeměny na teplotě

Hodnota aktivační energie v obou krocích tepelného rozkladu studovaného komplexu byla graficky stanovena za použití rovnice (54). Dosazením možných reakčních mechanismů z tab. 26, byla jako nejvíce pravděpodobný mechanismus reakce určena:

- Kroj 1: KJMA rovnice s hodnotou kinetického faktoru n = 1 (**F**$_1$). Ta formálně odpovídá kinetice reakce prvního nebo pseudoprvního řádu:

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \tag{57}$$

- Krok 2: Kinetická rovnice **F**$_3$, která odpovídá kinetice reakce třetího řádu:

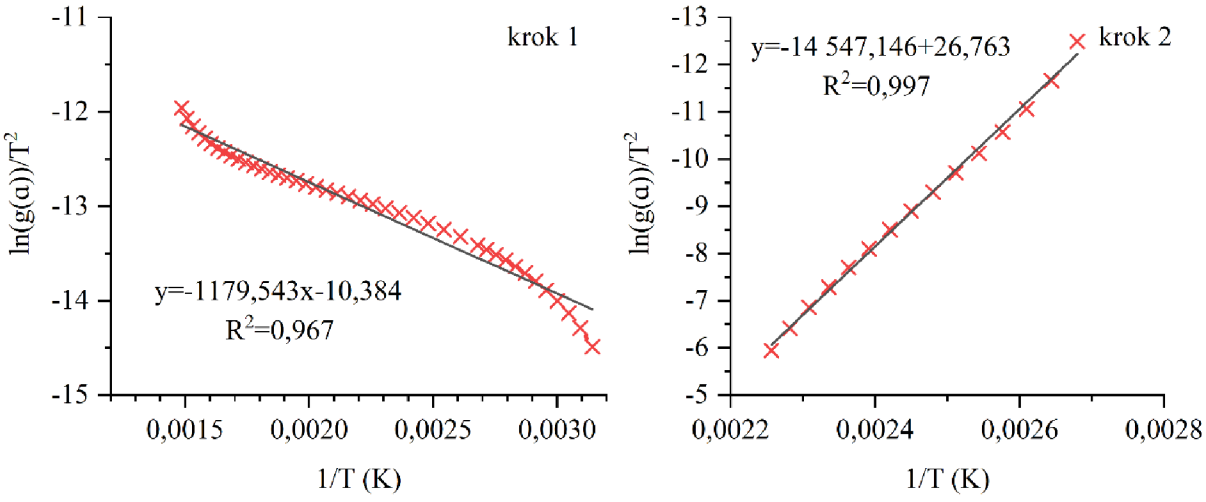
$$g(\alpha) = (1-\alpha)^{-2} - 1 \tag{58}$$

Pro nejčastěji se vyskytující mechanismy reakcí tento proces ilustruje následující tabulka.

Tab. 26.
Vyhodnocení nejvíce pravděpodobného mechanismu rozkladného děje

Krok rozkladu $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	**F**$_{1/3}$	**F**$_{3/4}$	**F**$_{2/3}$	**F**$_1$	**F**$_2$	**F**$_3$	**D**$_3$	**D**$_4$
1	0,892	0,952	0,963	**0,967**	0,936	0,876	0,892	0,786
2	0,749	0,850	0,955	0,896	0,983	**0,997**	0,749	0,816

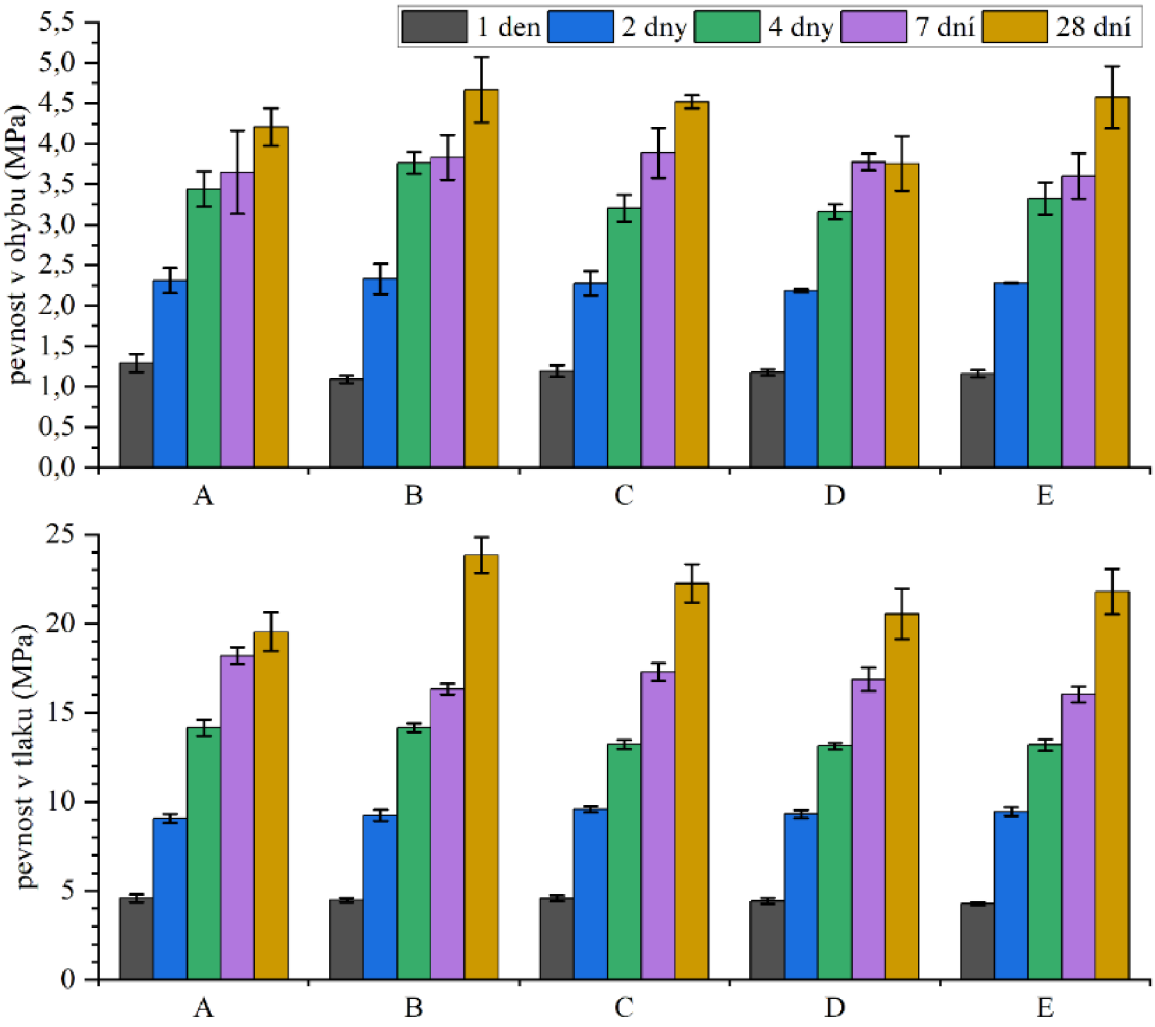
Pro nejvíce pravděpodobný mechanizmus tepelného rozkladu $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ komplexu v prvním (1) a druhém (2) kroku tepelného rozkladu byla graficky stanovena (hodnota aktivační energie na 10,30 kJ·mol^{-1} a 120,94 kJ·mol^{-1} (obr. 33). Změna reakčního mechanizmu tak sebou přináší značné zvýšení aktivační energie děje.



Obr. 33
Stanovení aktivační energie v prvním a druhém kroku tepelného rozkladu

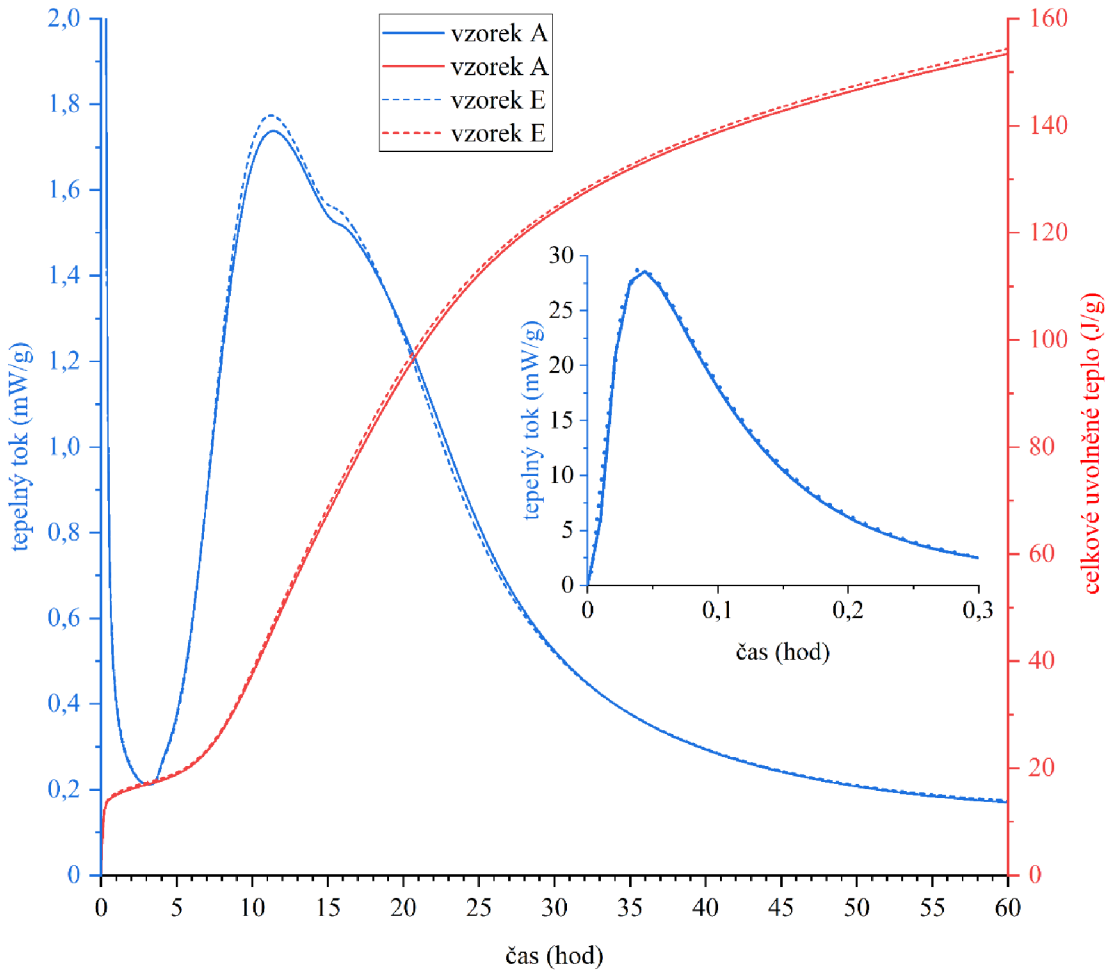
5.2 Eliminace amonného skluzu v popílcích

Možnost eliminace amonného (čpavkového) skluzu byla testována ze směsí uvedených v tab. 14. Dosažených výsledy již byly autorem publikovány v článku. Z nich vyplývá, že přídavkem hexanitrokobaltitanu sodného nedochází k výraznějšímu ovlivnění mechanických pevností, jak je vidět na obr. 34. S narůstajícím časem dochází k navyšování mechanických pevností. Drobné rozdíly v dosažených pevnostech se projevují při stáří 28 dnech. U těchto hodnot jsou ovšem zvýšené směrodatné odchylky, bylo by proto vhodné zopakovat experiment s více testovacími tělesy ke zkouškám. Proto lze konstatovat, že mezi jednotlivými přídavky nevznikají podstatné rozdíly [108].



Obr. 34
Vývoj mechanických pevností vzorků o různém přídavku hexanitrokobaltitanu sodného o rozměrech 40 mm × 40 mm ×160 mm, kde jednotlivé směsi se odlišují v přídavku komplexní sloučeniny, A = 0 mg, B = 37,5 mg, C = 75 mg, D = 150 mg a E = 500 mg

Kromě mechanických vlastností byl zkoumán vliv na průběh hydratace, kde opět nebyl pozorován vliv přídavku kobaltitého komplexu na průběh, jak lze pozorovat na obr. 35. Průběh hydratace byl studován na izotermickém kalorimetru a z důvodu přehlednosti je prezentován pouze vzorek A, který neobsahuje hexanitrokobaltitan sodný, a vzorek E, kde je nejvyšší přídavek (tab. 14).



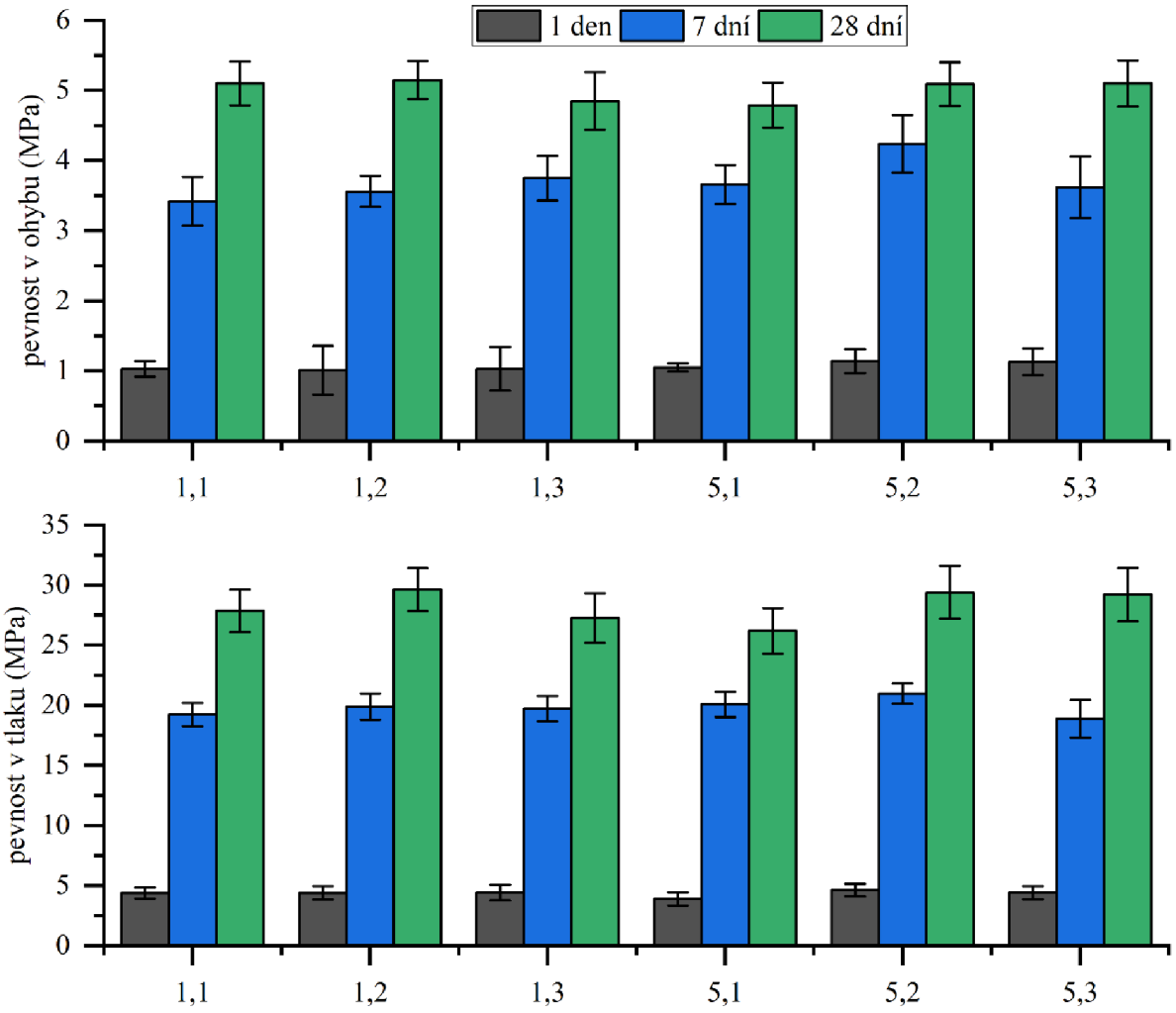
Obr. 35
Vliv přídavku $Na_3[Co(NO_2)_6]$ na tepelný tok a celkové uvolněné teplo během hydratace

Ze zlomených těles po mechanických zkouškách byl proveden test výluhu do vodného prostředí, avšak z výsledků lze konstatovat, že nedošlo k uvolnění kobaltu. Výluh byl analyzován metodou ICP-OES. Mez detekce zařízení je 35 $mg \cdot dm^{-3}$ a všechny vzorky byly pod mezí detekce přístroje. Test na uvolňování plynného amoniaku při míchání směsí spočíval v homogenizaci popílku s cementem v uzavřené nádobě, která byla profukována inertním plynem, dusíkem. Poté byla do nádoby nadávkována záměsová voda s rozpuštěným komplexem. Směs byla míchána a neustále profukována inertním plynem. Vývod plynu z nádoby byl přes promývací nádobu s kyselinou chlorovodíkovou, která byla následně titrována hydroxidem sodným. Mezi jednotlivými vzorky nebyla pozorována odlišná spotřeba roztoku hydroxidu sodného. Nebyl tak potvrzen předpoklad, že se zvyšujícím se přídavkem komplexní sloučeniny klesá množství uvolňovaného amoniaku. Důvodem může být předpoklad, že v okamžiku zvýšení pH dojde k rychlejšímu uvolnění amoniaku do okolního prostředí, než aby došlo k jeho reakci ve vodné fázi s rozpuštěným komplexem za vzniku nerozpustného amonného komplexu.

Pro potvrzení, nebo vyvrácení tohoto předpokladu byl naplánován právě další experiment. Návrhy jednotlivých směsí jsou přehledně uvedeny v tab. 15. Bylo však připraveno pět sérií vzorků s různým obsahem amonných iontů, kdy v každé sérii byl vzorek bez přídavku komplexní sloučeniny, poté s přídavkem komplexní sloučeniny ve stechiometrickém množství

ke zreagování s obsaženými amonnými ionty, a nakonec s dvounásobným přídavkem komplexní sloučeniny. Celkem tedy bylo připraveno 15 testovacích směsí v 5 skupinách. V každé skupině byla jedna směs bez přídavku komplexní sloučeniny, druhá směs obsahovala stechiometrické množství na veškeré zreagování amonných iontů z popílku s komplexem a třetí směs obsahovala dvojnásobné množství oproti stechiometrii.

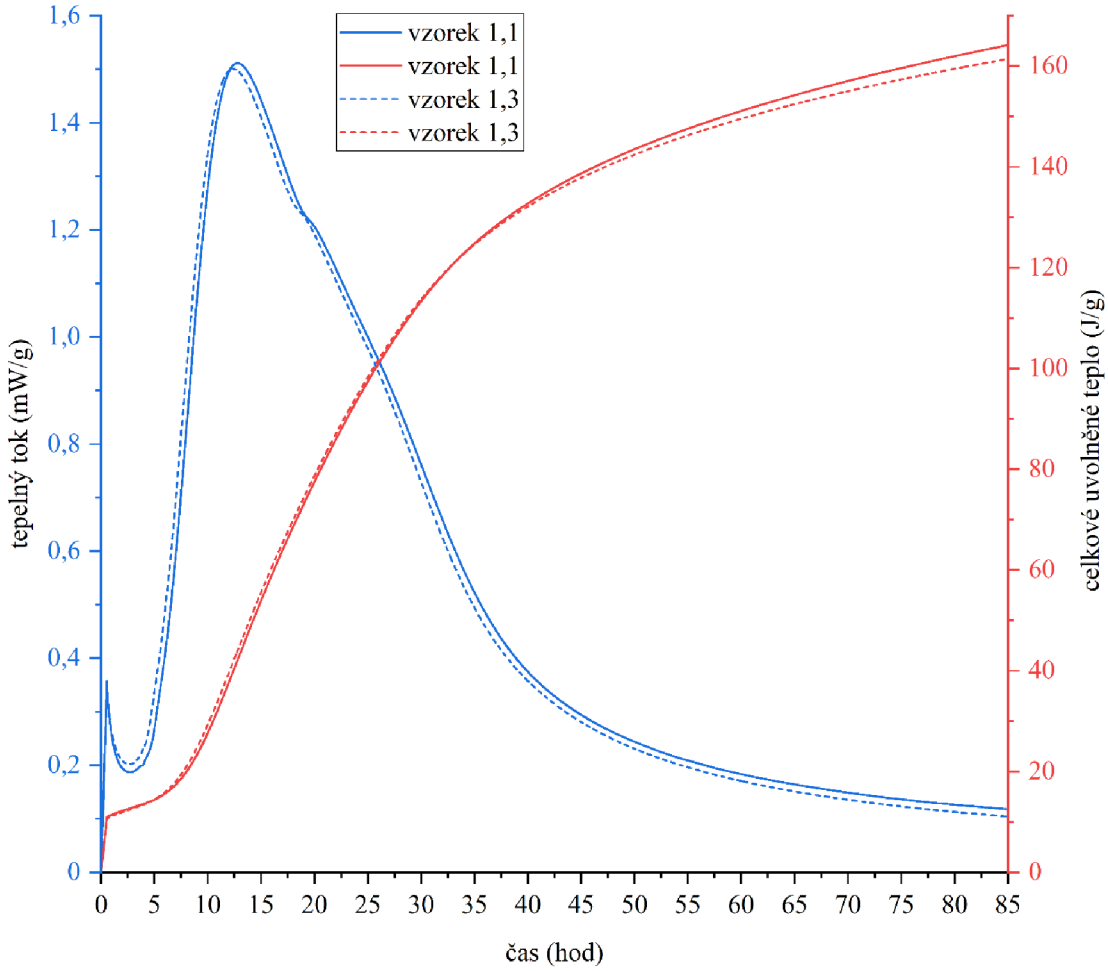
Vývoj mechanických vlastností je patrný z obr. 36. Výsledky byly také publikovány autorem v článku [108].Z důvodu, že průběh vývoje pevností je u všech skupin podobný, jsou uvedeny pouze výsledky první a páté skupiny. Na obr. 36 jsou výsledky ohybových pevností. Zde lze pozorovat srovnatelné hodnoty ohybových pevností pro stejný den, kdy byly zkoušky pevností prováděny. Všechny výsledky v dané skupině jsou v rozmezí statistické chyby, proto lze konstatovat, že přídavek hexanitrokobaltitanu sodného do záměsové vody nemá vliv na výsledné ohybové pevnosti. Stejný závěr lze konstatovat i pro pevnosti v tlaku na obr. 36, kde jsou zobrazeny výsledky pro skupinu číslo 1 a pro skupinu číslo 5. Rozdíly jsou také v rámci směrodatné odchylky, a proto ani zde nemá rozdílné složení výchozí směsi vliv na tlakové pevnosti [109, 127].



Obr. 36
Vývoj vybraných ohybových pevností vzorků série s nejnižším a nejvyšším obsahem amonných iontů o rozměrech 40 mm × 40 mm ×160 mm, kdy skupina 1 obsahuje 1,5 ppm amonných iontů a skupina 5 obsahuje 239,6 ppm amonných iontů

Průběh hydratace byl studován na izotermickém kalorimetru. Její průběh je ukázán na obr. 37. Jelikož v mechanických vlastnostech jednotlivých vzorku ve stejně skupině není patrný významný rozdíl, dá se předpokládat, že průběh hydratace bude velmi totožný. To bylo potvrzeno studiem průběhu hydratace. Lze tedy konstatovat, že přídavek $Na_3[Co(NO_2)_6]$ nezpůsobuje rozdíly v průběhu hydratace. Pro přehlednost je na obrázku uveden pouze vzorek 1,1 a vzorek 1,3.

Důležitá část v této oblasti výzkumu byla analýza vlivu přídavku rozpuštěné komplexní sloučeniny nejprve do popílku a teprve poté přidání cementu. Bylo očekáván kladný efekt na zreagování amonných iontů s rozpuštěným komplexem. Tento předpoklad nebyl dokázán při následné titraci kyseliny chlorovodíkové, do které byl zaveden vývoj plynu ze vzduchotěsné nádoby, ve které byl experiment prováděn. Jednotlivé spotřeby hydroxidu sodného byly v podstatě identické a nebyl nalezen žádný trend v jednotlivých spotřebách. Za předpokladu správnosti očekávání kladného efektu na eliminaci amonných iontů, muže být důvodem neúspěchu nedokonalá těsnost aparatury, nebo celkově nevhodný návrh konstrukce používané aparatury.



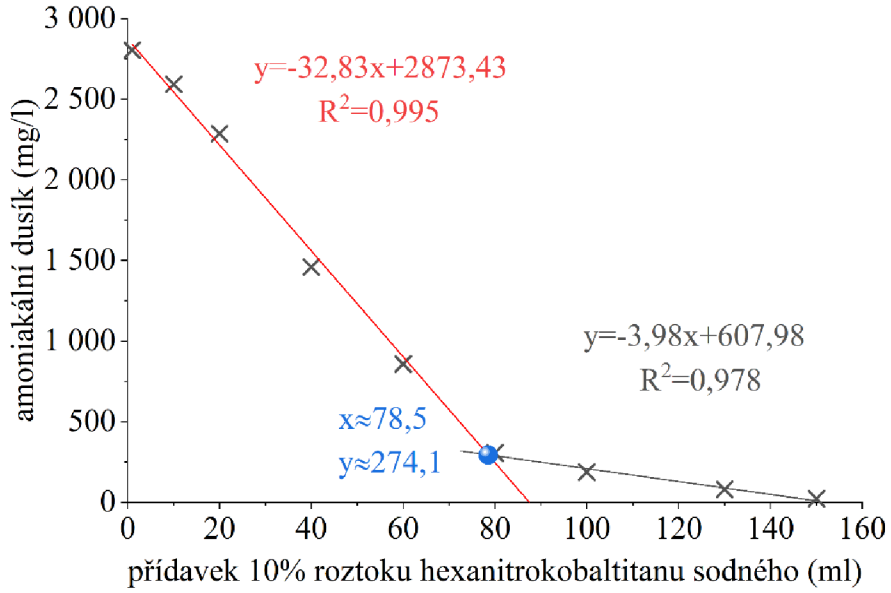
Obr. 37
Vliv přídavku $Na_3[Co(NO_2)_6]$ na tepelný tok a celkové uvolněné teplo během hydratace [109]

5.3 Eliminace amonného skluzu z technologických vod

Možná existující cesta eliminace amonných iontů z vodných prostředí byla objevena a popsána v diplomové práci s názvem Možnosti eliminace čpavkového skluzu v technologických vodách elektráren. Tento možný postup z předchozí závěrečné práce byl patentován [106, 128].

Na obr. 38 lze pozorovat vliv přídavku 10% vodného roztoku hexanitrokobaltitanu sodného do vzorku sádrovcové vody (složení je uvedeno v tab. 11).

Je zde patrný trend, kdy se zvyšujícím se přídavkem roztoku hexanitrokobaltitanu sodného dochází k poklesu obsahu amoniakálního dusíku z analyzovaného vzorku. Dochází k redukci amonných iontů tím, že jsou zabudovávány do struktury komplexní sloučeniny, díky čemuž se samotná sloučenina stává nerozpustnou. To má za následek vysrážení nerozpustného hexanitrokobaltitanu, který v roztoku sedimentuje. Při proložení naměřených hodnot přímkami lineární regresí najdeme vhodný přídavek, a to přibližně 78,5 ml 10% roztoku hexanitrokobaltitanu sodného. Vyšší přídavky již nemají tak významný vliv na snižování hodnoty amoniakálního dusíku ve vzorku [106].



Obr. 38
Vliv hexanitrokobaltitanu sodného na eliminaci amonných iontů, převzato a upraveno [106], obsah amoniakálního dusíku byl stanovován metodou odměrné destilace

5.4 Využití upravené sádrovcové vody

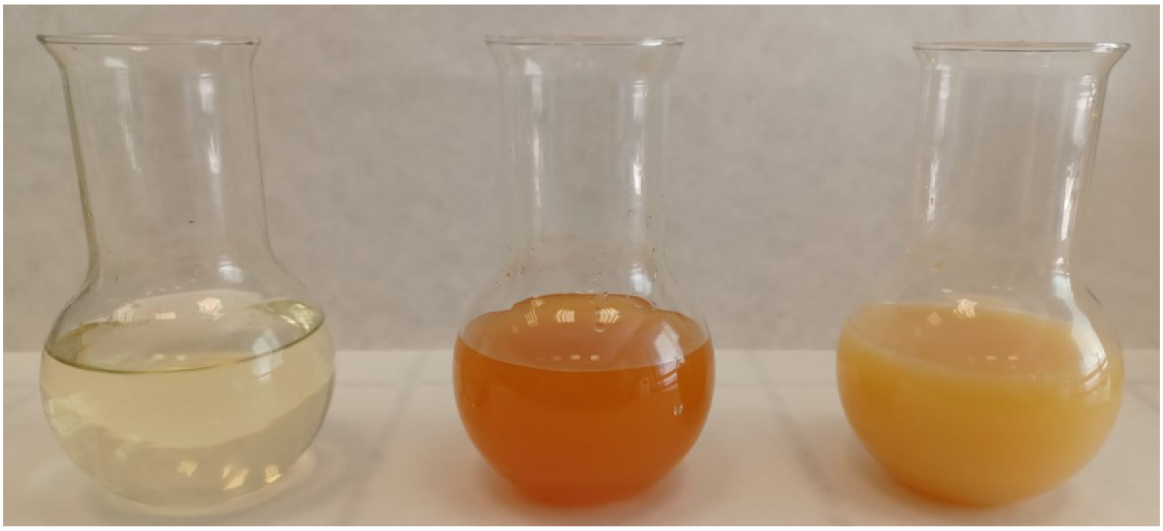
V této kapitole budou prezentovány a diskutovány dosažené výsledky v jednotlivých sledovaných parametrech při použití sádrovcové vody s alkalickým aktivátorem a vysokopecní strusky. Jako alkalický aktivátor byl vybrán uhličitan sodný, u kterého probíhají hydratační procesy pomaleji. Dochází ke krystalizaci primárně uhličitanů. S ohledem na složení sádrovcové vody, která je bohatá na vápenaté ionty, je předpoklad urychlení hydratace, protože by mohlo dojít k rychlejšímu vysrážení uhličitanů právě díky přítomností vápenatých iontů. Vzhledem k většímu vlivu než u cementu, byla role sádrovcové vody studována hlouběji.

Postup experimentu byl takový, že k sádrovcové vodě bylo přidáno vypočítané množství komplexní sloučeniny a poté přidáno potřebné množství roztoku alkalického aktivátoru, aby

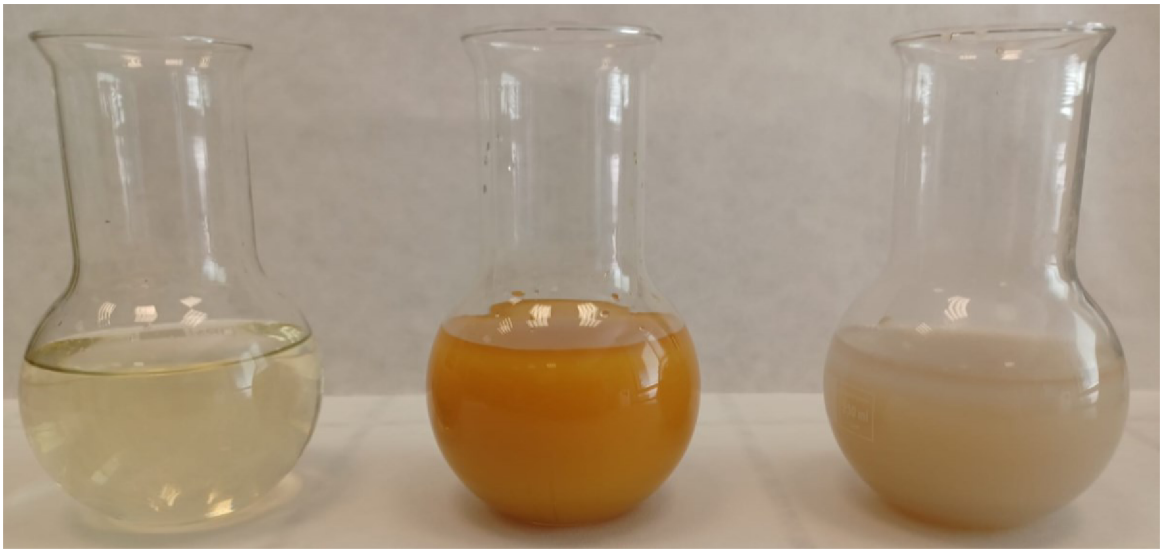
bylo dosaženo požadované koncentrace. V případě použití demineralizované vody nebyl do systému přidáván komplex. Po přidání alkalického aktivátoru došlo k vysrážení látek, které byly podrobeny XRD analýze (tab. 27) Poté byla do roztoku nasypána struska a celá směs byla míchána, jak je popsáno v kapitole 4.3.1. Přehledné schéma experimentu je vidět na obr. 22.

5.4.1 Interakce sádrovcové vody a aktivačního roztoku

Při smíchání sádrovcové vody s hexanitrokobaltitanem sodným a aktivačním roztokem dojde k rychlé tvorbě sraženiny, jak lze pozorovat na obr. 39. Po 15 minutách byly roztoky znovu zdokumentovány a lze pozorovat změny (obr. 40). U vzorku s aktivačním roztokem dochází k sedimentaci sraženiny (obr. 41), což se projevuje změnou barvy roztoku. Obdobný jev lze pozorovat i u vzorku SV s komplexní sloučeninou, jen v pomalejším měřítku.



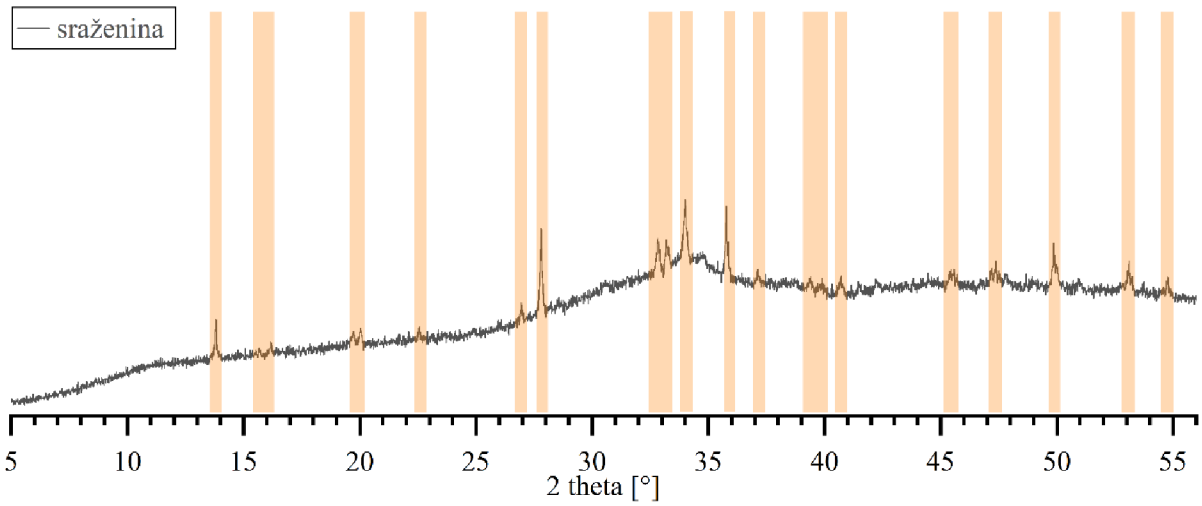
Obr. 39
A) vzorek SV, B) vzorek SV s komplexní sloučeninou, C) vzorek SV, komplexní sloučeniny a aktivačního roztoku



Obr. 40
Vzorky po 15 minutách: A) vzorek SV, B) vzorek SV s komplexní sloučeninou,
C) vzorek SV, komplexní sloučeniny a aktivačního roztoku

Obr. 41
Snímek vysrážené, odfiltrované a vysušené sraženiny

Pro lepší porozumění a identifikaci této sraženiny, byly provedeny následující analýzy. XRD analýza vzorku (obr. 42) ukazuje částečnou amorfnost dané látky. Krystalický struktura odpovídá převážně gaylussitu [129].

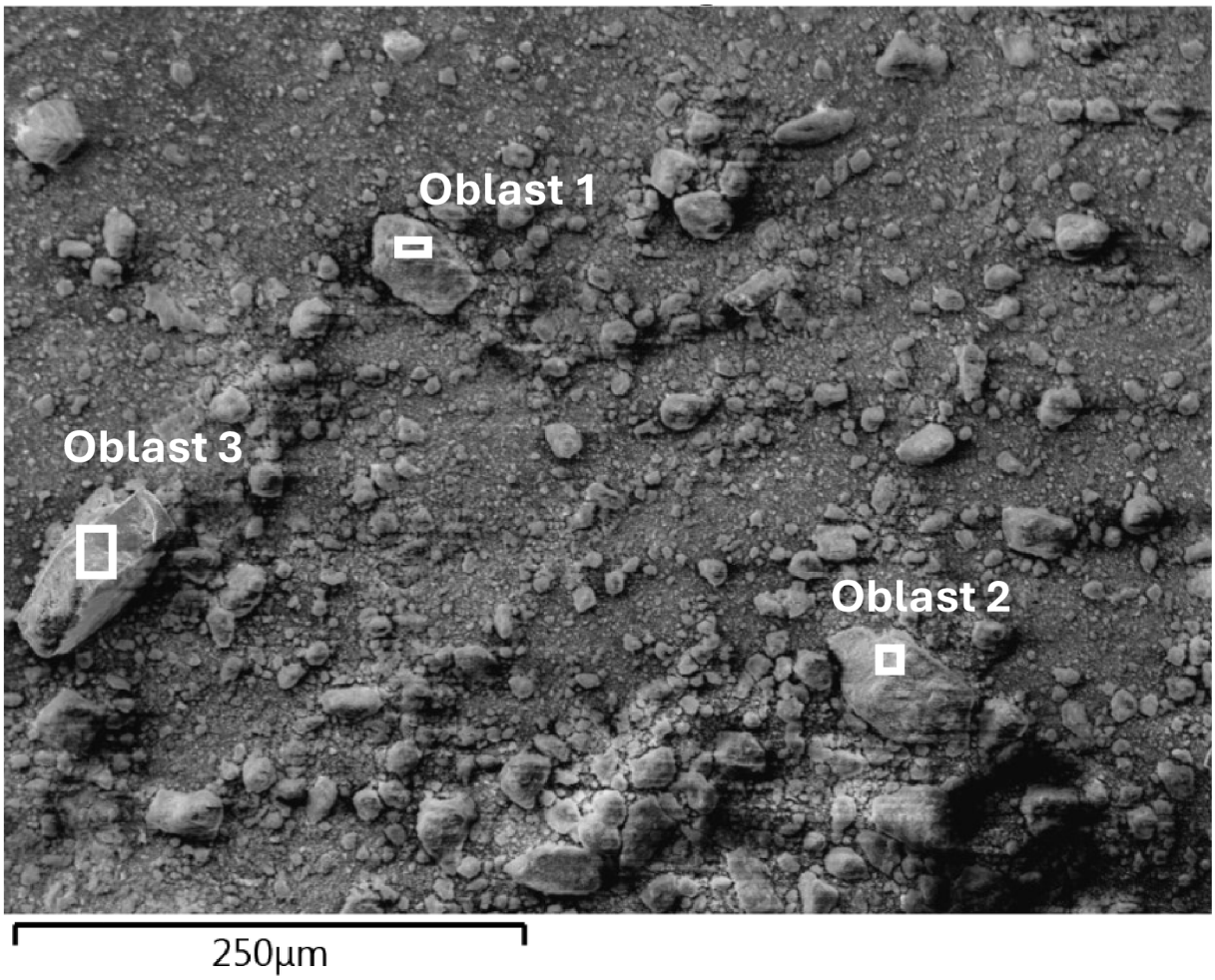


Obr. 42
XRD spektrum sraženiny, která vznikla smícháním upravené SV a aktivačního roztoku, oranžovými pruhy jsou znázorněny difrakce gaylussitu

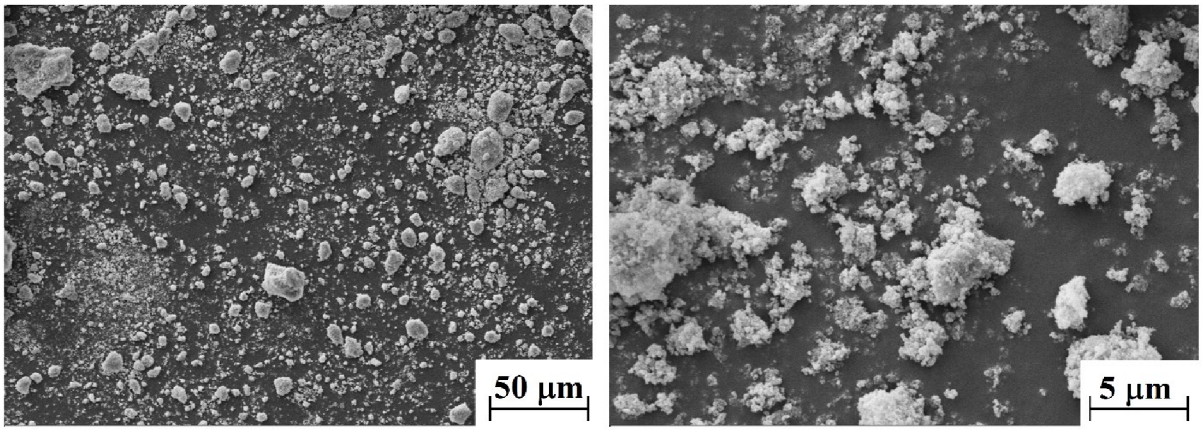
Prvková a SEM analýza vzorku (tab. 27, obr. 43 a obr. 44) ukazuje homogenní sraženinu bez ohledu na velikost částic. Analýza byla provedena ve 3 oblastech s tím, že výsledky se shodují. Značná přítomnost manganu a kobaltu poukazuje na možnost jejich imobilizace právě v systémech AAS. Vzhledem k vysrážení uhličitanu sodného by mohlo jít také o uhličitany daných kovů, jelikož se jedná o nerozpustné látky [96]. Prvková analýza ukazuje, že sraženina neobsahuje velké množství síranů, které tak zůstávají rozpuštěné v roztoku. Díky tomu se tak později mohou účastnit hydratačních reakcí a tvorby ettringitu [130].

Tab. 27
Prvková analýza sraženiny vzniklá smícháním sádrovcové vody, komplexní sloučeniny a alkalického aktivátoru metodou EDS (hm. %)

Sraženina	O	C	Na	Mg	Ca	Mn	Co	S	F
Oblast 1	46,86	14,45	13,47	11,1	5,37	4,64	1,44	1,72	0,51
Oblast 2	47,21	14,98	14,66	10,53	4,79	4,28	1,1	1,54	0,5
Oblast 3	49,91	14,66	14,41	11,11	4,42	4,39	1,09	-	-



Obr. 43
Obrazová analýza vzniklé sraženiny

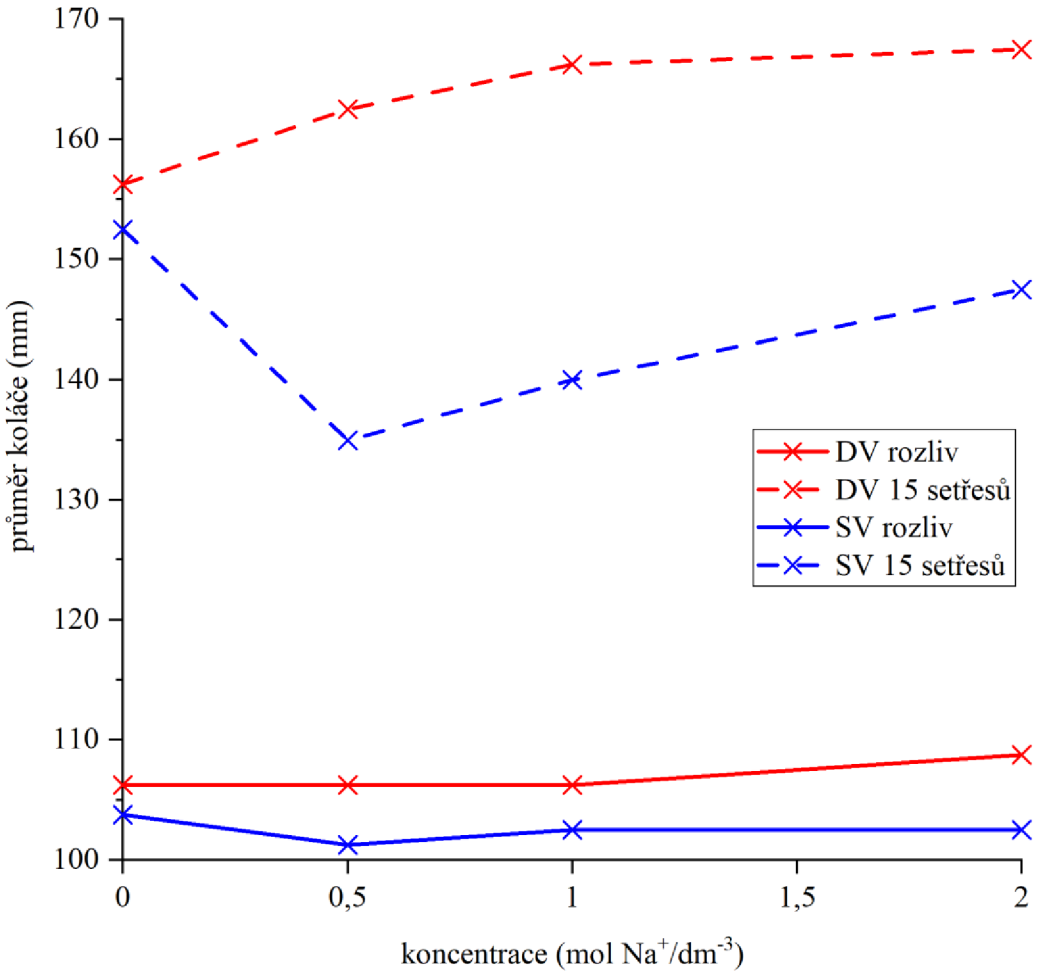


Obr. 44
SEM analýza vzniklé sraženiny

5.4.2 Zpracovatelnost

Vliv koncentrace alkalického aktivátoru (uhličitan sodný) a použité vody na zpracovatelnost pasty je dobře patrný z obr. 45. Rozdílné chování zpracovatelnosti při použití sádrovcové vody (SV) a demineralizované vody (DV) naznačuje významný vliv chemického složení vody na reologické vlastnosti pasty. Bez přítomnosti aktivátoru je rozdíl mezi DV a SV nejmenší a je způsoben pravděpodobně vysrážením amonné komplexní sloučeniny. Při použití sádrovcové vody dochází ke značnému poklesu zpracovatelnosti při koncentraci 0,5 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$, pravděpodobně způsobené přítomností vyššího množství rozpuštěných solí v roztoku. Tyto soli se při smíchání s alkalickým aktivátorem vysrážejí, což dále snižuje zpracovatelnost pasty (tab. 27 a obr. 69). Uhličitanových iontů, které by se adsorbovaly na povrch strusky a tím zlepšovaly reologii, je tak ve směsi méně a tím podpoří pozorovaný efekt.

V případě demineralizované vody je pozorován trend zvyšování zpracovatelnosti s rostoucím přídavkem alkalického aktivátoru. Není zde patrný efekt jako v případě sádrovcové vody, kdy s přídavkem 0,5 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$ dojde k viditelnému snížení zpracovatelnosti. Při použití demineralizované vody je patrný pouze zřeďovací efekt a již zmiňovaný stále zápornější zeta potenciál. Oba jevy se projevují zvýšenými rozměry koláče při rozlivu u koncentrace 2 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$. Co se týče průměru koláče po 15 setřesech, nejprve dochází k významnému zvyšování rozměrů, avšak s přídavkem 2 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$, již nedochází k takto viditelnému efektu na zpracovatelnost testovaných past [131–133].



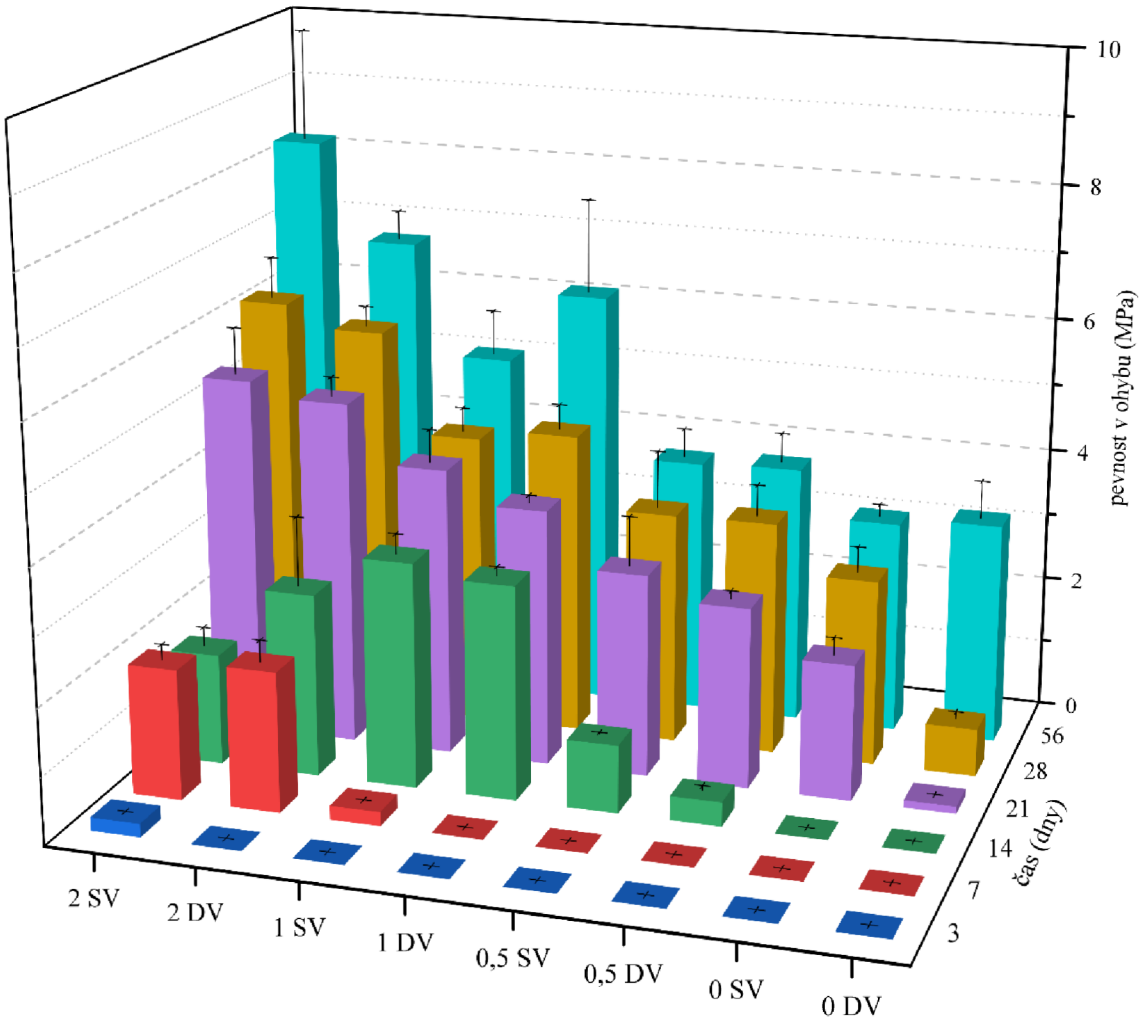
Obr. 45
Vliv koncentrace alkalického aktivátoru a sádrovcové vody (SV) na zpracovatelnost past

5.4.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické testy zahrnovaly stanovení pevnosti při tříbodovém ohybu a následně pevnosti v tlaku. Na obr. 46 jsou zobrazeny všechny ohybové pevnosti testovaných vzorků. Tyto testy byly prováděny z důvodu zjištění vlivu SV při různých koncentracích alkalického aktivátoru.

Z grafu je zřejmé, že přidání stejného množství alkalického aktivátoru vede k obdobným hodnotám pevnosti v ohybu bez ohledu na to, zda byl ředěn demineralizovanou, nebo sádrovcovou vodou.

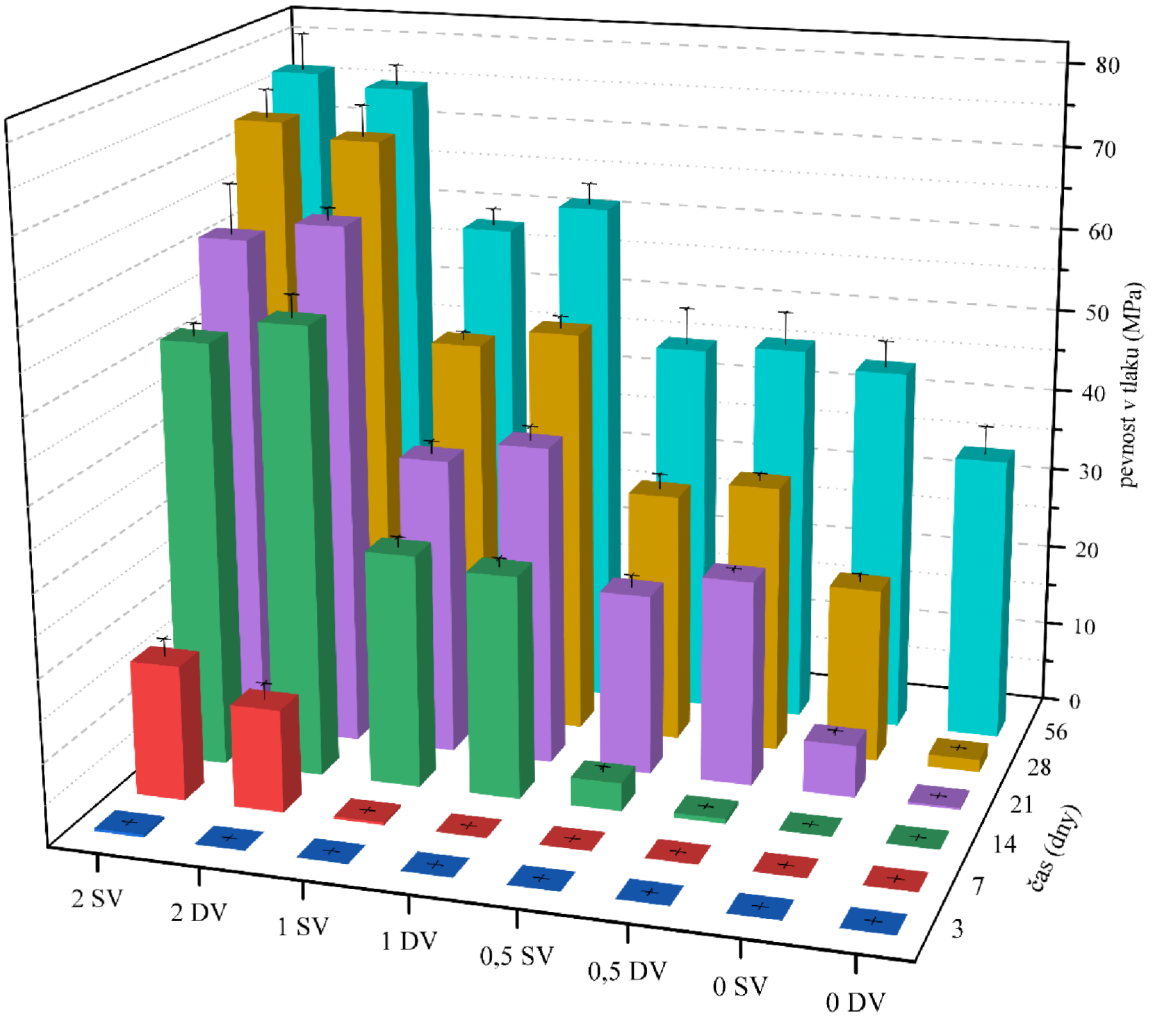
Dále lze pozorovat významný jev, kdy při aplikaci stejného množství aktivátoru dochází k dosažení počáteční pevnosti rychleji při použití sádrovcové vody ve srovnání s demineralizovanou vodou. Tento fenomén lze připsat rychlejší hydrataci v přítomnosti sádrovcové vody. V následující kapitole bude tento jev podrobněji analyzován, včetně diskuse o chemických a fyzikálních mechanismech, které vedou k urychlení hydratace v přítomnosti sádrovcové vody [133–135].



Obr. 46
Souhrnné výsledné pevností v tahu za ohybu.

Na obr. 47 jsou prezentovány hodnoty tlakové pevnosti systému s vysokopecní granulovanou struskou. Podobně jako v předchozím grafu, i zde lze pozorovat trend zvyšování tlakové pevnosti s postupujícím časem. Dvojice vzorků, které mají stejný přídavek aktivátoru, se odlišují pouze přítomností sádrovcové vody ve srovnání s demineralizovanou vodou.

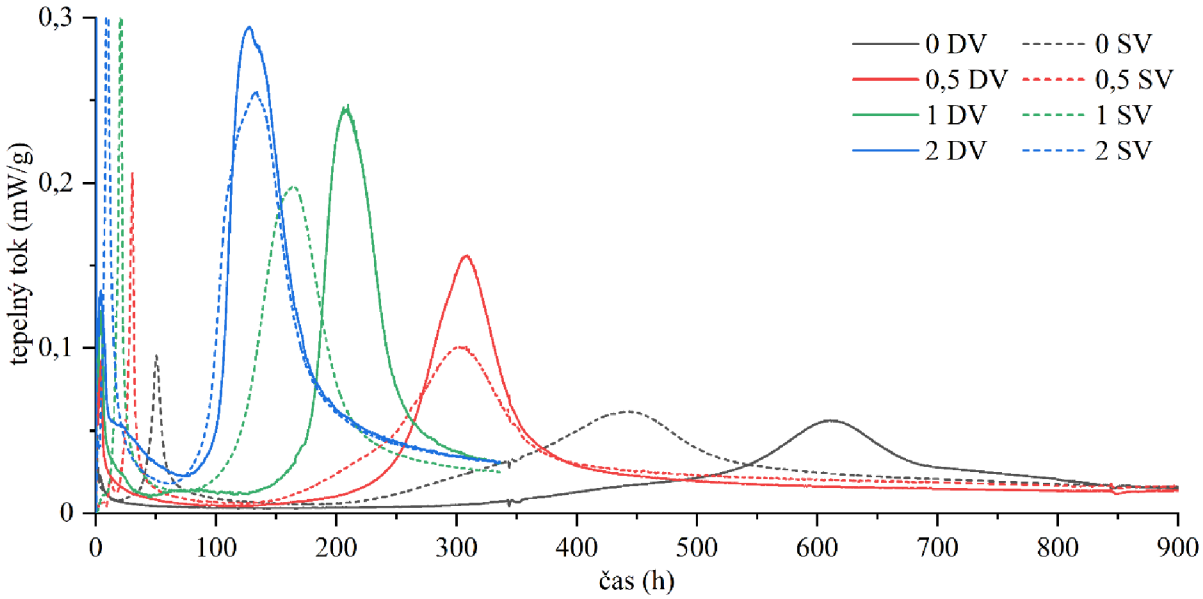
Zpočátku dochází k výraznějšímu nárůstu tlakové pevnosti u vzorků se sádrovcovou vodou. S časem se však tento rozdíl mezi hodnotami pevností snižuje, a po dosažení hlavního hydratačního vrcholu se tlakové pevnosti vzorků stávají podobnými. Tento jev naznačuje, že sádrovcová voda podporuje rychlejší počáteční hydrataci, avšak v dlouhodobějším horizontu se pevnosti vzorků s oběma typy vody vyrovnávají [133–135].



Obr. 47
Souhrnné výsledné pevnosti v tlaku

5.4.4 Izotermické kalorimetrie

Ke studiu chování alkalicky aktivované strusky byla využita také metoda izotermické kalorimetrie. Naměřená kalorimetrická křivka (obr. 48) vysokopecní strusky, aktivované roztokem uhličitanu sodného, vykazuje shodu s teoretickými předpoklady [90, 98].



Obr. 48
Vliv dávky alkalického aktivátoru a sádrovcové vody na tepelný tok při hydrataci

Na detailní kalorimetrické křivce (obr. 49) se objevují dva píky v předindukční periodě, jejichž vzájemný poměr velikosti se mění v závislosti na množství alkalického aktivátoru a teplotě. První z těchto píků je přisuzován smáčení a rozpouštění struskových zrn, absorpci energie vzorkem během míchání a adsorpci některých iontů na povrchu zrn strusky. Tento jev nastává během několika minut od počátku hydratace [94, 98]. Intenzita prvního píku při použití sádrovcové vody narůstá při zvyšování koncentrace alkalického aktivátoru.

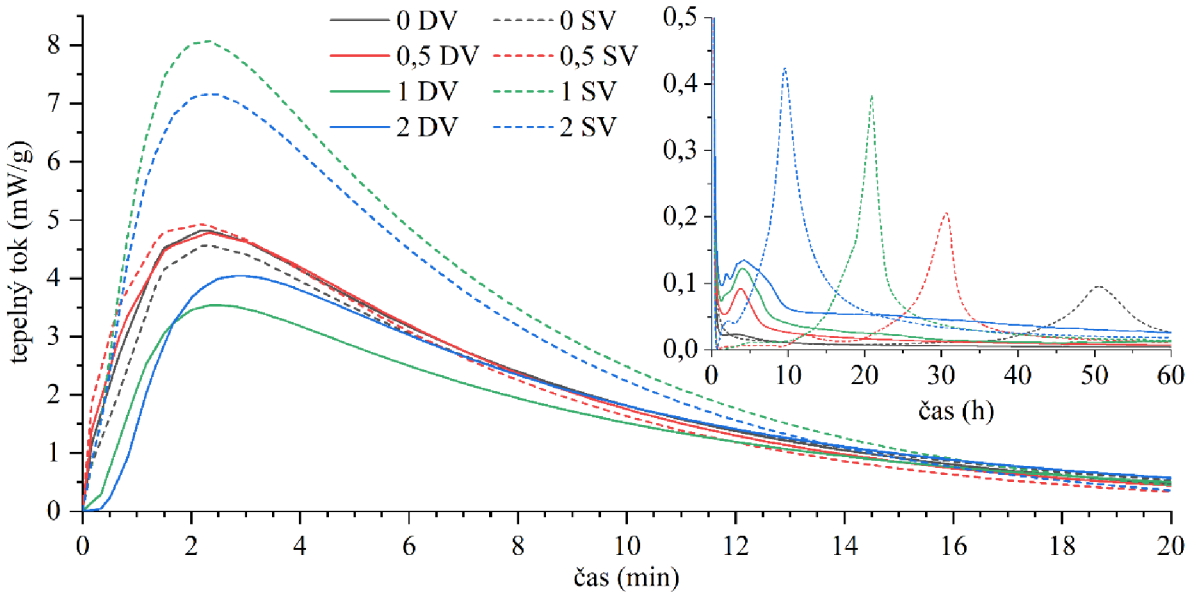
Druhý pík v předindukční době je způsoben reakcí aniontů z uhličitanu sodného s látkami rozpuštěnými ze strusky, zejména s vápenatými ionty. Tento pík je výsledkem srážení uhličitanů, jako jsou kalcit nebo gaylussit [94, 136]. Tento proces je vysvětlován nižší rozpustností $CaCO_3$ ve srovnání s C-S-H gelem s nízkým poměrem C/S [98].

Při použití demineralizované vody se intenzita druhého píku zvyšuje s vyšší dávkou aktivátoru, neboť vzrůstá množství reagujících uhličitanových aniontů, avšak časová poloha píku zůstává konstantní. Naopak, při použití sádrovcové vody dochází k významným změnám jak v intenzitě, tak v časové poloze píku. S rostoucí dávkou aktivátoru se zvyšuje intenzita píku a současně se zkracuje čas potřebný k jeho dosažení. Z maxima píku při 51 hodinách a nulové koncentraci alkalického aktivátoru se časová poloha píku zkracuje na necelých 10 hodin při koncentraci 2 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$. To může ale být také interpretováno jako tvorba ettringitu, jelikož sádrovcová voda obsahuje velké množství síranových iontů, které zůstávají rozpuštěné v roztoku i po smíchání s aktivačním roztokem, jak dokazuje XRD analýza vzniklé sraženiny (tab. 27).

Před hlavním hydratačním píkem nastala rozlišitelná indukční perioda, během níž dochází k zažínání uvolňování hydratačního tepla. Použití uhličitanu sodného vede k dlouhé indukční periodě, která je typická pro tento typ aktivátoru [94, 136–138]. Během této fáze pokračuje rozpouštění strusky, gaylussit se přeměňuje na uhličitan vápenatý a uvolňují se sodné ionty. Vznikají hydrotalcitové a zeolitické fáze a zvyšuje se koncentrace hydroxidových aniontů a křemíku v pórovém roztoku [94, 136]. Při nejvyšší koncentraci aktivátoru se uvolňování tepla odehrává ve dvou po sobě jdoucích fázích, což je zřetelné z křivky tepelného toku. To odpovídá

srážení objemných reakčních produktů v pojivu, při kterém se uvolňuje značné reakční teplo. Tento jev byl rovněž pozorován v dalších studiích při vyšších koncentracích aktivátoru [94, 137].

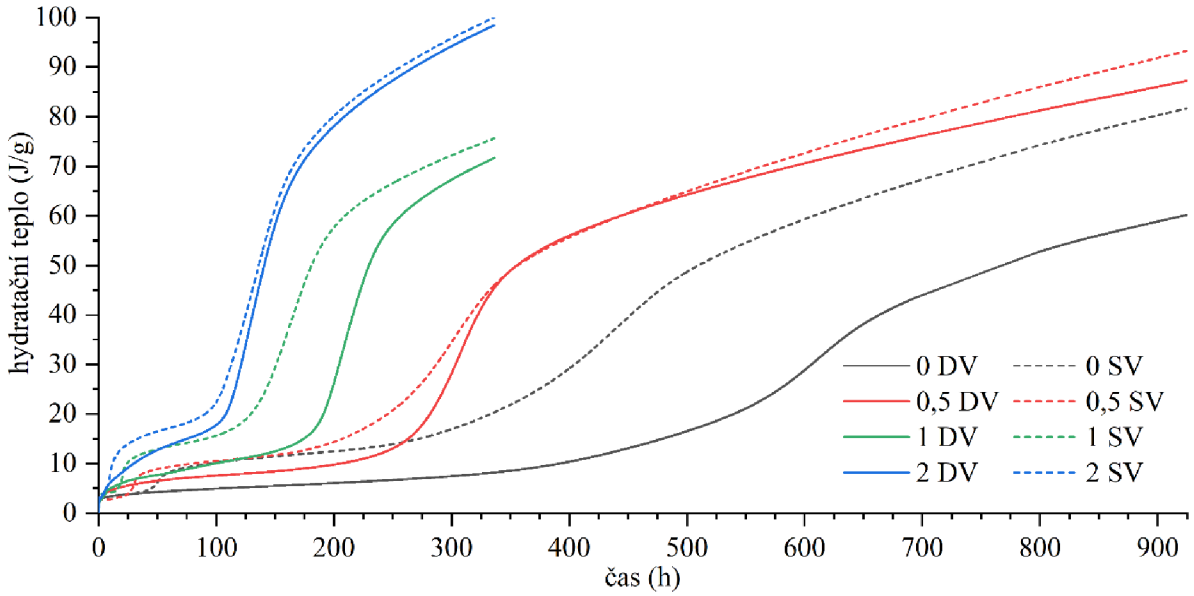
Hlavní hydratační pík byl zaznamenán i při použití pouze vody a strusky, bez přidání alkalického aktivátoru. Sádrovcová voda ve srovnání s demineralizovanou však tento proces výrazně urychluje. Tento pík ukazuje, že samotná struska může reagovat s vodou a postupně dosáhnout zpevněného stavu. To dokazuje, že struska má schopnost hydratovat i bez dodatečných aktivátorů, jak již bylo potvrzeno testováním tlakových pevností [94, 98].



Obr. 49
Vliv dávky alkalického aktivátoru a sádrovcové vody na tepelný tok v prvních minutách a hodinách hydratace

Celkové množství uvolněného tepla se zvyšuje s vyšší koncentrací alkalického aktivátoru (obr. 50). Tento trend je patrný jak na počátku hydratace, tak i v pozdějších fázích, a to i po dosažení hlavního hydratačního píku. Při použití sádrovcové vody se teplo uvolňuje dříve, ale vzorky s demineralizovanou vodou tento rozdíl postupem času vyrovnávají. Bez použití alkalického aktivátoru dosahuje hodnota hydratačního tepla po 900 hodinách přibližně 75 % hodnoty vzorku, kde byla použita sádrovcová voda. S rostoucím množstvím aktivátoru se však zvyšuje celkové uvolněné teplo [90].

U vzorků s nejvyššími obsahy alkalického aktivátoru je tento rozdíl po 300 hodinách obecně velmi malý. Při koncentraci 1 mol $Na^{+}\cdot dm^{-3}$ se rozdíl mezi vzorky s demineralizovanou vodou a sádrovcovou vodou postupně snižuje, a nakonec se vyrovnává. U této koncentrace je rozdíl mezi oběma typy vzorků po celou dobu experimentu prakticky zanedbatelný, což naznačuje, že vyšší koncentrace alkalického aktivátoru výrazně snižují vliv typu použité vody na hydratační proces.



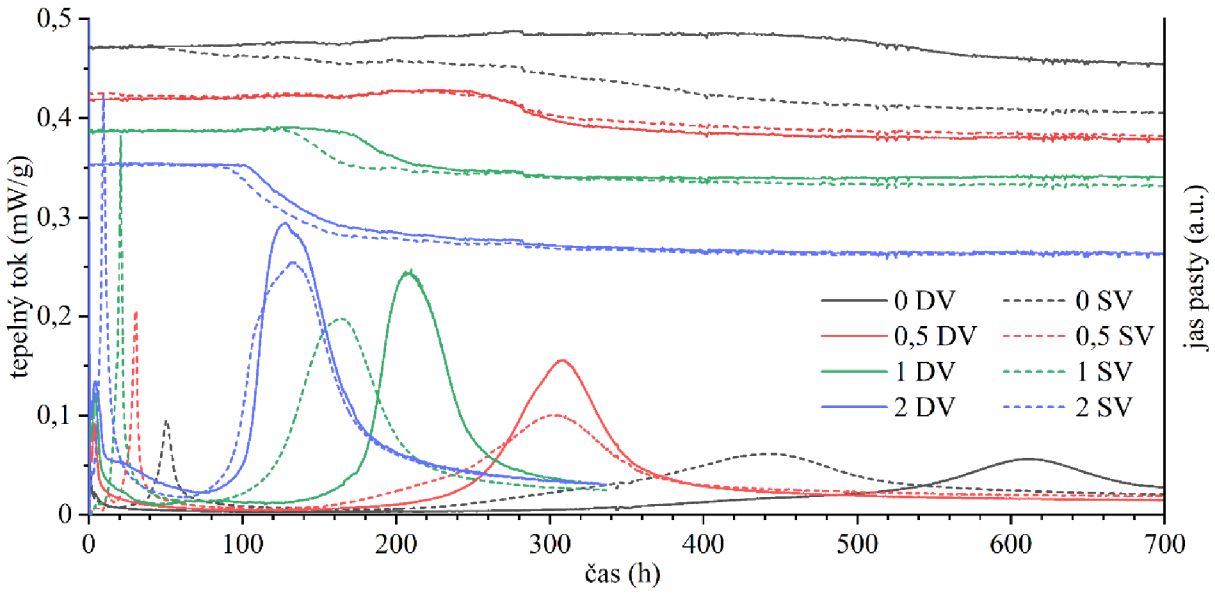
Obr. 50
Vliv dávky alkalického aktivátoru a sádrovcové vody na celkové uvolněné teplo během hydratace

5.4.5 Sledování hydratace pomocí barevného přechodu past

Jako doplňková analýza byla experimentálně vyzkoušena metoda pořizování snímků statickým fotoaparátem v laboratorně sestavené fotokomoře (obr. 51). Jednotlivé vialky se vzorky byly umístěny do fotokomory, před kterou byl umístěn fotoaparát, kde bylo nastaveno automatické pořizování snímků v intervalu jedné hodiny. Celkový čas pořizování snímků byl 60 dnů. Na obr. 51 je vidět soubor devíti vybraných snímků v čase. Jednotlivé snímky byly vybrány tak, aby na každém následujícím snímku proběhla barevná změna. To, že dochází k barevně změně do modro-zelené barvy je známo již dlouho. Barevná změna je úzce spjata s vrcholem hydratačního píku alkalicky aktivované strusky. Přesný původ tohoto zbarvení však nebyl zcela objasněn. Nejčastěji je tento jev vysvětlován postupnou oxidací sulfidických sloučenin přítomných ve strusce na disulfidové, trisulfidové a tetrasulfidové anion radikály. Předpokládá se, že sulfidické formy se uvolňují ze sklovité fáze během jejího rozpouštění, což je právě v souladu s výskytem hydratačního píku. Tato barevná změna má i praktické využití, kdy toto zbarvení indikuje, že výrobek je alespoň již částečně vyzrálý a může být bezpečně odformován. Je však třeba zdůraznit že i přes podobné zbarvení vzorků nemusí být hodnota pevností shodná, jak ukazuje vzorek sádrovcové vody bez alkalického aktivátoru, kde barevná změna pasty neodpovídá hlavnímu hydratačnímu píku. Pravděpodobně to souvisí s oxidačně-redukčními rovnováhami mezi sulfidy obsaženými ve strusce a sádrovcovou vodou obsahující celou řadu přechodných prvků [110, 139, 140]. Katalyticky na oxidaci sulfidických sloučenin působí zejména obsah kobaltu [1], který byl k sádrovcové vodě přidaný pro eliminaci amonného skluzu.

Obr. 51
Průběh barevných změn při hydrataci pasty v různých časech

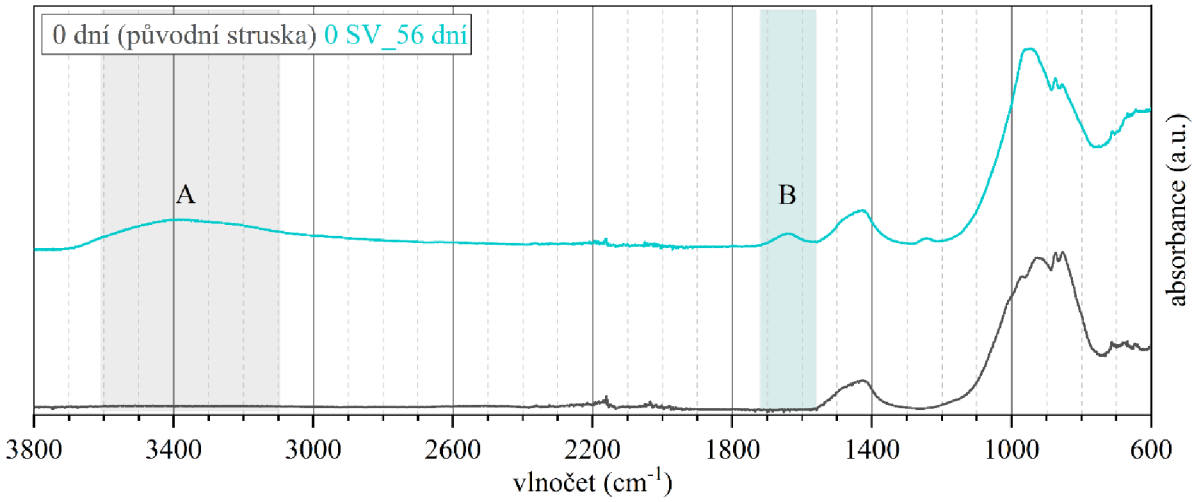
Barevně přechody jednotlivých vzorků byly také zpracovány v programu MATLAB a výsledky byly porovnány s metodou izotermické kalorimetrie, jak je ilustrováno na obr. 52. Lze zde přehledně pozorovat barevný přechod vzorků s hlavním hydratačním píkem. To je v souladu s literaturou [110].



Obr. 52
Porovnání tepelného toku s barevnou změnou při hydrataci

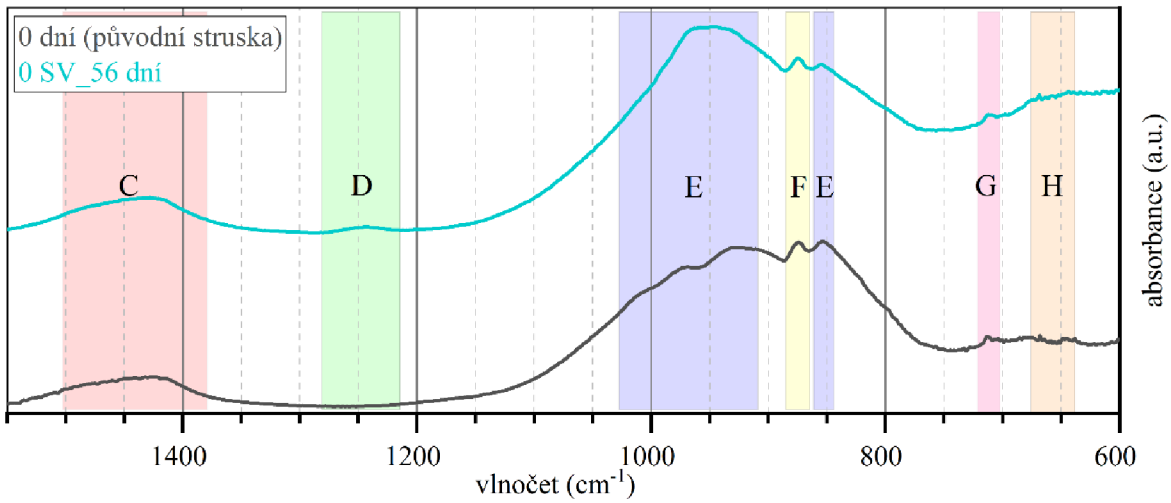
5.4.6 Spektroskopická analýza

Metoda infračervené spektroskopie byla využita nejen pro studium tepelné stability a kinetiky rozkladu analyzovaných komplexních sloučenin, ale také pro zkoumání průběhu hydratace alkalicky aktivovaných past obsahujících vysokopecní granulovanou strusku. Tato technika umožnila detailní analýzu chemických změn, ke kterým dochází během hydratace. Na obr. 53 jsou prezentována dvě spektra s nejvýraznějšími rozdíly, která ilustrují změny v molekulárních vibracích mezi dvěma stavy vzorku. V barevně zvýrazněných oblastech spekter A a B jsou zřetelně viditelné antisymetrické valenční vibrace a deformační nůžkové vibrace skupiny O–H, což poukazuje na rozdíly ve stupni hydratace a strukturálních změnách v materiálu [141–145].



Obr. 53
Naměřená spektra metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1}

Pro větší přehlednost a přesnější identifikaci jednotlivých vibrací byl z celkového naměřeného spektra vytvořen detail v oblasti vlnočtu 1 600–600 cm^{-1}, jak je znázorněno na obr. 54.



Obr. 54
Detail naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 1 600–600 cm^{-1}

Z detailní analýzy spektra lze identifikovat šest odlišných vibrací, které jsou spojeny s různými funkčními skupinami a jejich specifickými vibracemi. Tyto pásy jsou číselně uvedeny v tab. ***28***, kde je vlnočet při maximální intenzitě pásu uveden v určitém intervalu. Tento interval

vznikl z důvodu, že maxima intenzity pásů u různě hydratovaných vzorků vykazovala mírné rozdíly. Nicméně, tento interval stále umožňuje přesné přiřazení specifické vibrace odpovídající příslušnému pásu ve spektru.

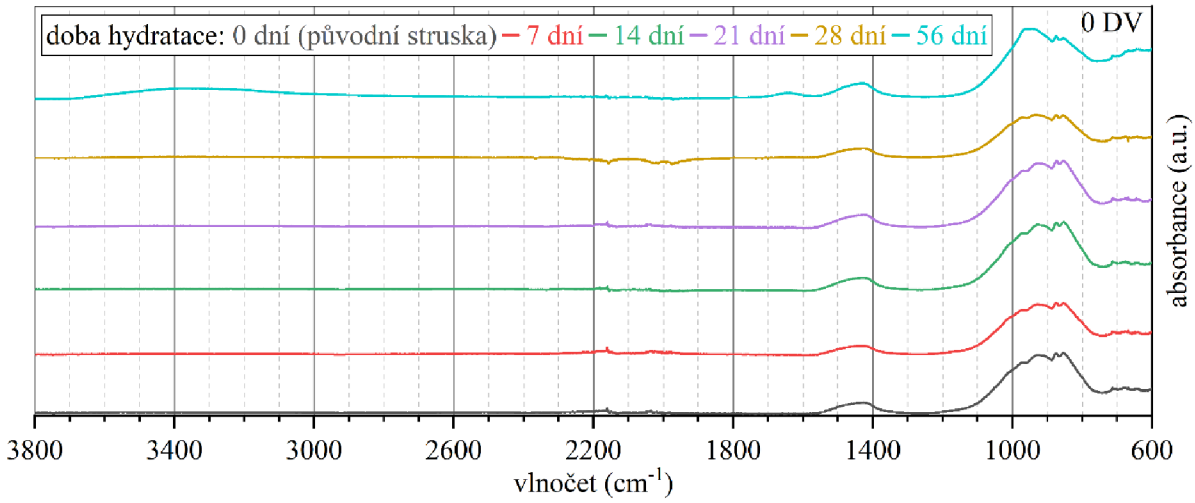
Tab. 28
Naměřené vlnočty metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} [129, 141–152]

Označení	Adsorpční pásmo	Skupina	vibrace	Interpretace
A	3 389–3 353	ν O–H	antisymetrická valenční	hydráty hlinitokřemičitanu vápenatého
B	1 646–1 636	δ O–H	deformační nůžková	
C	1 432–1 422	ν_1 C–O	antisymetrická valenční	uhličitan vápenatý/ uhličitan sodný
D	1 243–1 241	ν Si–O–T	antisymetrická valenční	hydráty hlinitokřemičitanu vápenatého
E	971–964	ν Si–O–T	antisymetrická valenční	hydráty hlinitokřemičitanu vápenatého
	949–927	ν Si–O–T	antisymetrická valenční	
	855–853	ν Si–O–T	antisymetrická valenční	
F	875–873	ν_2 C–O	symetrická valenční	uhličitan vápenatý/ uhličitan sodný
G	713–712	ν_2 C–O	symetrická valenční	
H	678–676	δ Si–O–T	deformační nůžková	$[SiO_4]^{4-}$, $[AlO_4]^{5-}$ v C-(A)-S-H
	670–668	δ Si–O–T	deformační nůžková	
	648–640	δ Si–O–T	deformační nůžková	

kde T = Si nebo Al

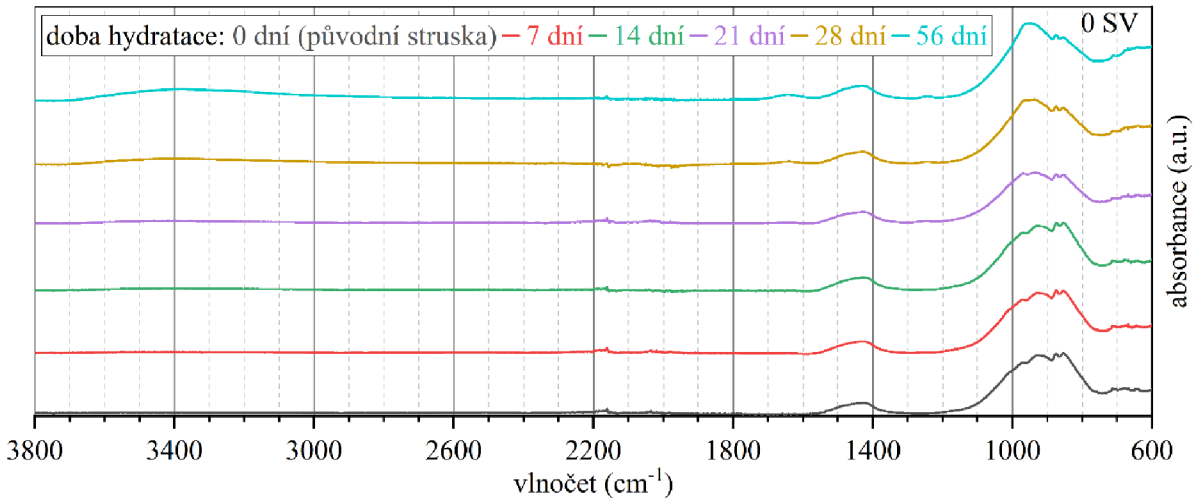
Další přiložená spektra (obr. 55 až obr. 58) jsou navržena tak, aby zobrazovala všechna spektra měřená v různých časových intervalech během zastavení hydratace pro konkrétní vzorek. Každý obrázek zahrnuje nejen tato spektra, ale i referenční spektrum původního materiálu, což je vysokopecní granulovaná struska.

Při studiu vzorku označeného jako 0 DV (bez obsahu alkalického aktivátoru a s použitím demineralizované vody) nebyly během prvních 28 dnů hydratace zaznamenány významné rozdíly mezi původní struskou a vzorky v různých časech hydratace. To odpovídá prakticky nulovému stupni hydratace strusky ve vodě v tomto období. Výrazné změny se objevily až po 56 dnech (1 344 hod), kdy se v oblasti 3380 cm^{-1} projevila antisymetrická valenční vibrace a v oblasti 1646 cm^{-1} deformační nůžková vibrace, obě způsobené přítomností skupiny O–H [141–144]. Tyto změny lze přičíst již proběhlému hlavnímu hydratačnímu píku, který dosahuje svého maxima přibližně 610 hodin (25,5 dní) po smíchání strusky s vodou. Toto maximum je však ovlivněno teplotou prostředí, která nebyla udržována na standardních 25 °C jako v případě izotermického kalorimetru, ale pohybovala se kolem 22 °C. I takto malé snížení teploty zpomaluje hydratační proces o několik procent, což může při době 610 hodin způsobit posun o několik dní [129, 153]. Proto ani po 28 dnech (672 hod) nebyla na naměřeném spektru pozorována přítomnost vibrací skupiny O–H [129]. Kromě toho je i celkově uvolněné teplo po 28 dnech velmi nízké (obr. 50). Toto koreluje i s výsledky mechanických vlastností, které sice nejsou zcela neměřitelné, avšak velmi nízké (pevnost v tlaku 1,5 MPa).



Obr. 55
Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 0 DV

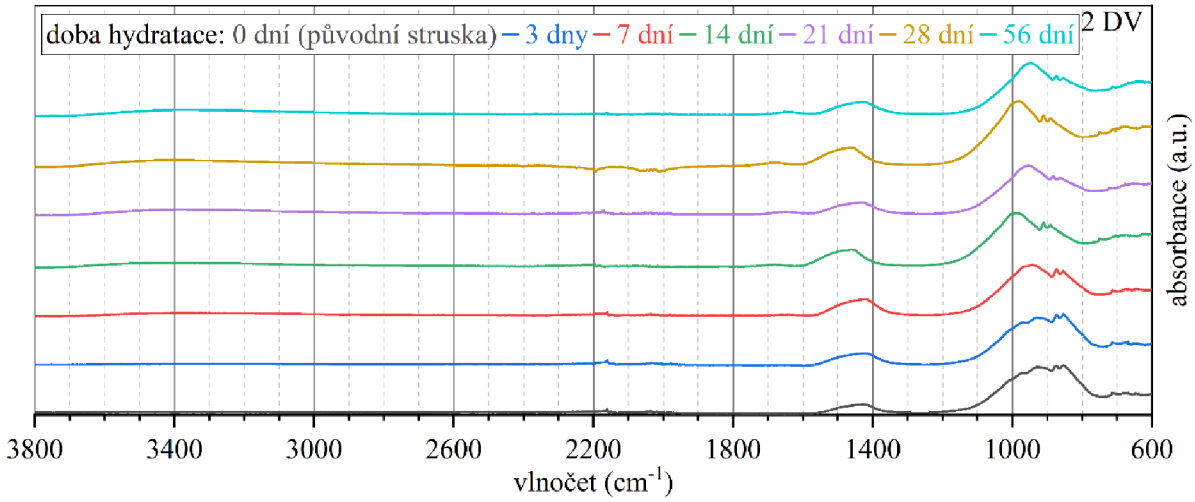
Jednotlivá naměřená FT-IR spektra vzorku 0 SV jsou zobrazena na obr. 56. Počáteční stádia hydratace jsou srovnatelná se vzorkem 0 DV, konkrétně až do stáří vzorku 14 dní, kdy není pozorována žádná významná odchylka mezi oběma vzorky. Po dosažení této hranice však dochází ke změnám. Po 21 dnech hydratace lze ve spektru identifikovat vznikající pás v oblasti 1 642 cm^{-1}, který je charakteristický pro deformační nůžkovou vibraci O–H. Tento pás se stává ještě výraznějším ve vzorcích, které jsou staré 28 a 56 dní, což odpovídá i měření pomocí kalorimetru, kdy v těchto časech už se vzorek vyskytuje za hlavním hydratačním píkem [141–144]. V těchto pozdějších fázích hydratace je rovněž pozorován nový pás v oblasti 1 242 cm^{-1}, který je připisován antisymetrické valenční vibraci Si–O–T (T = Al nebo Si). Tyto změny jsou přičítány přidávání sádrovcové vody do směsi, což ovlivňuje (zrychluje) chemické procesy probíhající během hydratace a následně se projevuje v infračervených spektrech [145, 147].



Obr. 56
Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 0 SV

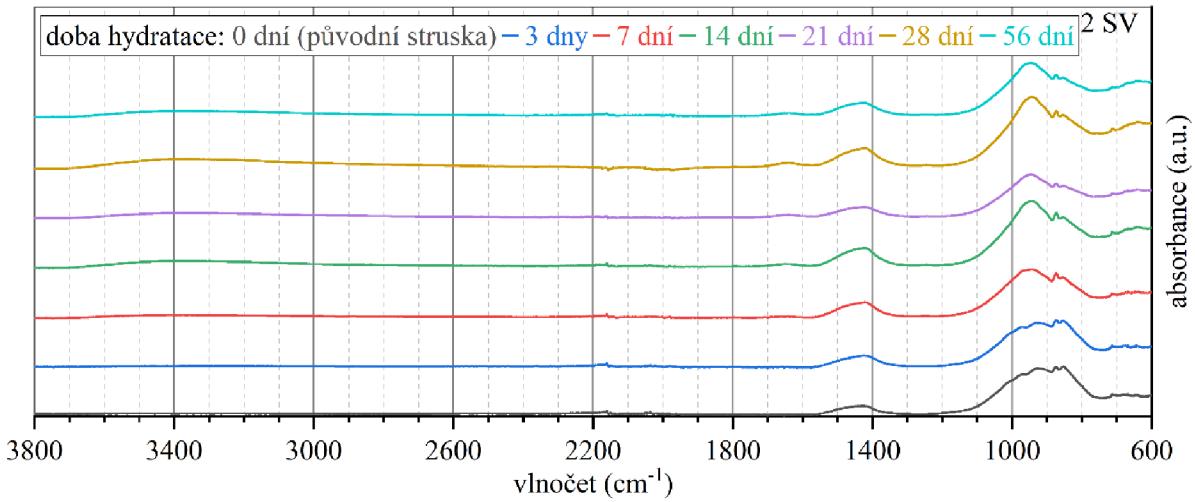
Následuje vzorek 2 DV zobrazený na obr. 57. Na rozdíl od vzorků bez přídavku alkalického aktivátoru je zde zahrnuto i spektrum naměřené po 3 dnech hydratace. Toto doměřené spektrum bylo zahrnuto z důvodu přibližně pětkrát rychlejší hydratace v porovnání s obdobným vzorkem bez použití alkalického aktivátoru, což je rovněž patrné z kalorimetrických křivek uvedených

v předchozí kapitole. Tento zrychlený průběh hydratace je důsledkem účinku alkalického aktivátoru, který výrazně urychluje chemické reakce vedoucí k hydrataci. První významné změny ve spektrech ve srovnání s původní struskou jsou pozorovány již po 7 dnech hydratace [90].



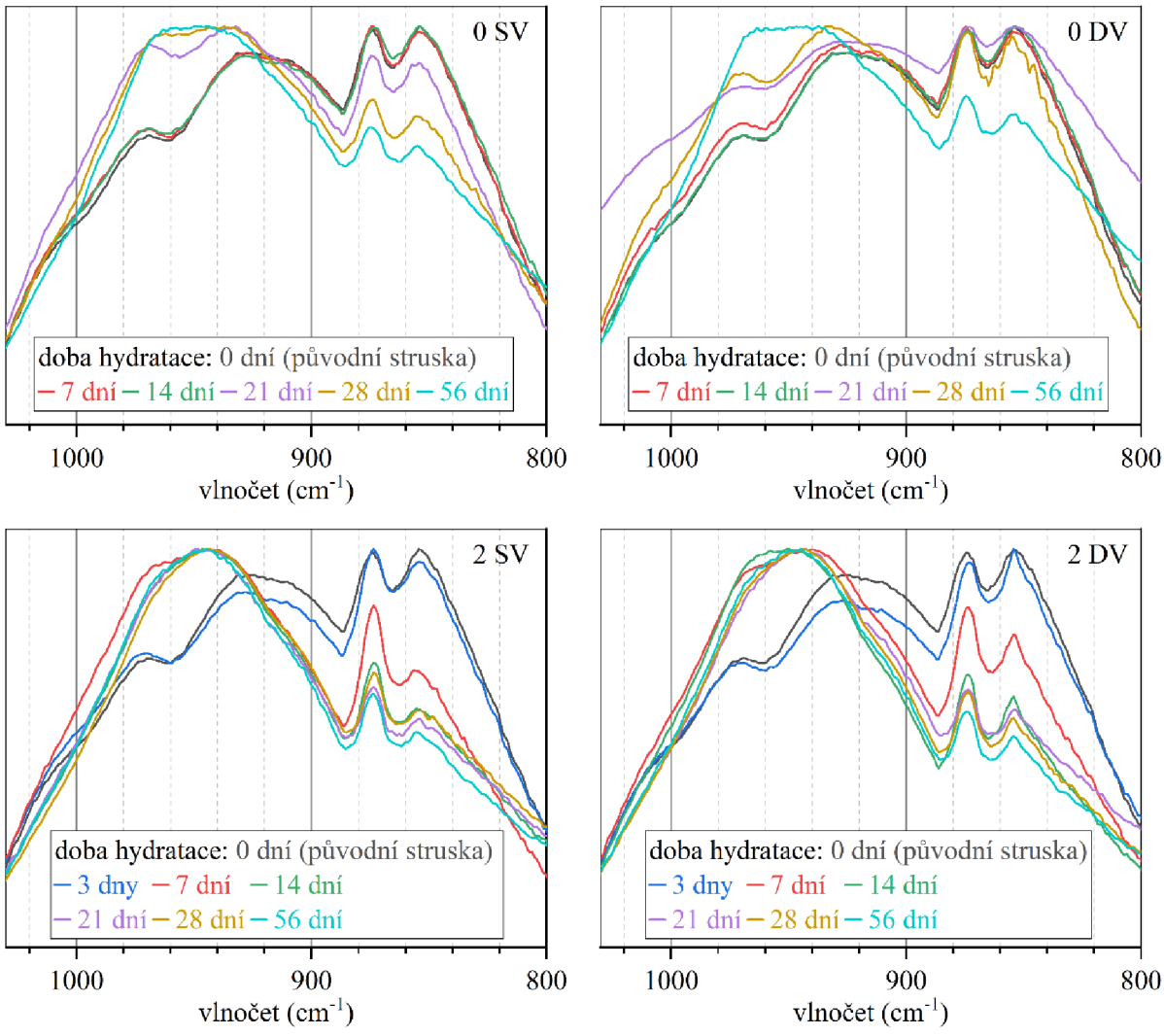
Obr. 57
Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 2 DV

Poslední skupina vzorků, které byly podrobeny infračervené spektroskopii, jsou vzorky označené jako 2 SV z obr. 58. Trend hydratace je obdobný jako u předchozích vzorků, kdy byla použita kombinace alkalického aktivátoru a pouze demineralizované vody První známky hydratace se objevují u vzorků po 7 dnech, přičemž následně dochází k postupnému zvýraznění jednotlivých pásů. Podobně jako u vzorku 0 SV se zde objevuje pás v oblasti vlnočtu 1 243 cm^{-1}, avšak jeho výskyt je zřetelně urychlen. Zatímco bez přídavku alkalického aktivátoru se tento pás objevuje až po 28 dnech, v tomto případě je patrný již po 7 dnech hydratace. Při podrobném srovnání naměřených spekter vzorků 2 DV a 2 SV není mezi nimi patrný výrazný rozdíl, s výjimkou urychlené tvorby pásu při vlnočtu 1 243 cm^{-1}. Tento fenomén potvrzuje obdobný průběh hydratace obou skupin vzorků, přičemž přídavek alkalického aktivátoru zásadně urychluje hydratační procesy [147].



Obr. 58
Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 2 SV

Změny v procesu hydratace během prvních 56 dnů byly podrobně analyzovány v rozmezí 1 030–800 cm^{-1}. Všechna spektra byla normalizována na nejintenzivnější pásmo. Obr. 59 zobrazuje změny v mikrostruktuře hlinitokřemičitanové sítě ve zkoumaných pastách. Struktura strusky před a po alkalické aktivaci je amorfní, přičemž hlavní absorpční pásmo je výsledkem několika různých vibračních módů. Hlavní charakteristické pásy ve spektru strusky se nacházejí při vlnočtech okolo 971, 929 a 855 cm^{-1}, což odpovídá antisymetrickým valenčním vibracím Si–O–T, a při vlnočtu 874 cm^{-1}, který je způsoben symetrickými vibracemi uhličitanových aniontů. Hlavní změny zahrnují snížení intenzity pásů, jak při 874, tak 855 cm^{-1}, a nárůst relativních intenzit pásů o vlnočtech 971 a 929 cm^{-1}. Výsledkem tohoto skládání je široký pás okolo vlnočtu 944 cm^{-1}. Tento jev reflektuje probíhající hydratační proces, jelikož souvisí s kondenzací reakčních produktů. Spektrální analýza tak potvrzuje, že hydratace způsobuje významné změny v chemické struktuře materiálu [129, 146, 154, 155].



Obr. 59
Srovnání jednotlivých sérií vzorků v čase v oblasti 1 030–800 cm^{-1}

5.4.7 Termogravimetrická a diferenční termická analýza

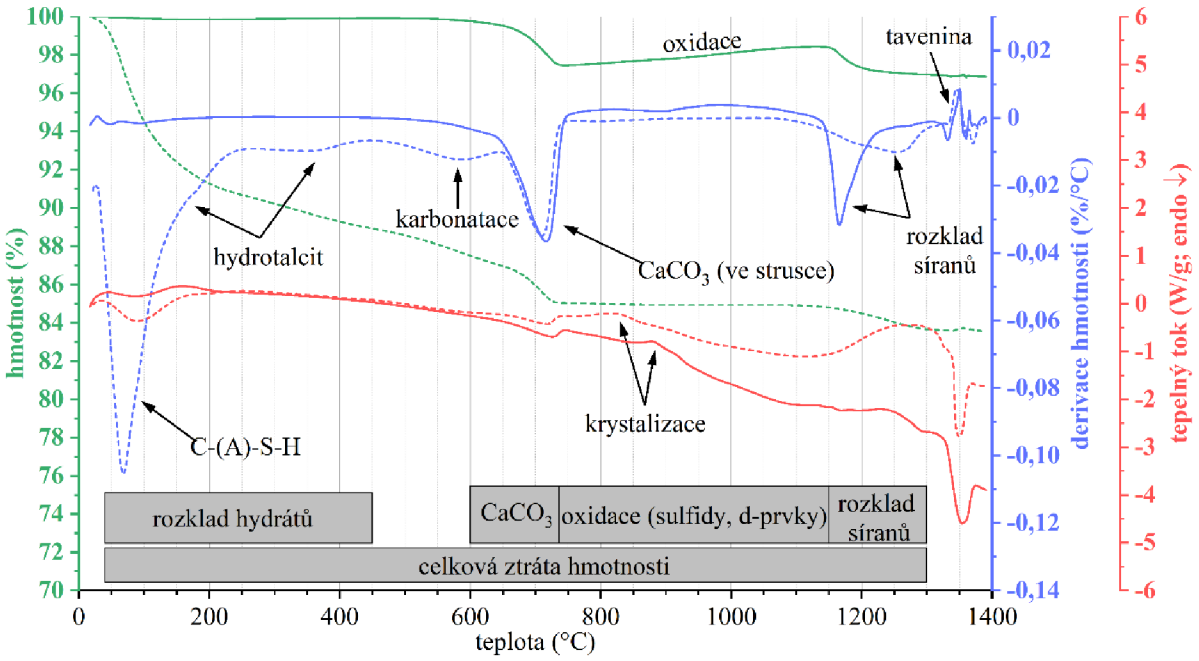
Chování jednotlivých past vzniklých alkalickou aktivací bylo zkoumáno pomocí termogravimetrické a diferenční termické analýzy (TG–DTA). Na obr. 60 je prezentována detailní analýza dvou vzorků: výchozího materiálu, tj. strusky (nepřerušovaná čára), a vzorku 2 DV po 28 dnech hydratace (přerušovaná čára). Tyto vzorky byly vybrány pro svou schopnost vhodně ilustrovat jednotlivé rozkladné procesy probíhající během analýzy.

Termogravimetrická analýza (TGA) prokázala svou klíčovou roli při studiu hydratace alkalicky aktivovaných materiálů. V teplotním rozmezí 40–450 °C dochází k dehydrataci a dehydroxylaci C-(A)-S-H fází. V tomto rozsahu teplot je také pozorován příspěvek hydrotalcitové fáze, zejména při teplotách kolem 200 °C a 400 °C [110, 145, 156–160]. V pokročilejších stádiích hydratace se hmotnostní úbytky v tomto teplotním intervalu zvyšují (obr. 61). Celková ztráta hmotnosti při teplotách do 600 °C slouží jako relativní míra stupně hydratace v systémech s obdobným složením [161].

Hmotnostní úbytky v teplotním rozmezí 600–750 °C jsou primárně způsobeny rozkladem uhličitanu obsaženého ve strusce, což vysvětluje, proč nedochází k výrazným změnám hmotnostních úbytků v různých fázích hydratace [110].

Z analýzy křivky tepelného toku lze v teplotním rozmezí 800–900 °C usuzovat na krystalizaci wolastonitu a tvorbu dalších krystalických fází [110, 162, 163]. Při teplotách nad 800 °C dochází rovněž k rozkladu C-(A)-S-H. Starší vzorky vykazují kontinuální pokles hmotnosti, což není pozorováno u mladších vzorků, kde při teplotách nad 750 °C dochází k nárůstu hmotnosti v důsledku oxidace.

Při teplotách nad 1 100 °C dochází k dalšímu úbytku hmotnosti způsobeného rozkladem síranů, které jsou obsaženy ve vzorků, jejichž zastoupení se s různým stářím vzorků výrazně nemění [164]. Nakonec, při teplotách nad 1 300 °C dochází k tání některých krystalických fází a postupné tvorbě taveniny [165–167].



Obr. 60
TG–DTA analýza strusky (nepřerušovaná čára) a vzorku 2 DV 28 dní (přerušovaná čára)

Na obr. 61 je prezentováno detailní zobrazení všech změřených vzorků během procesu hydratace. Pro usnadnění porovnávání a jasnější interpretaci výsledků mají všechny osy ve všech grafech stejný rozsah. Toto konzistentní měřítko umožňuje přesnější a přehlednější sledování rozdílů v hmotnostních úbytcích mezi jednotlivými vzorky v závislosti na délce hydratace. Zobrazené grafy ilustrují postupné změny, které poskytují informace o kinetice hydratace a rozkladných procesech, které v průběhu této doby probíhají.

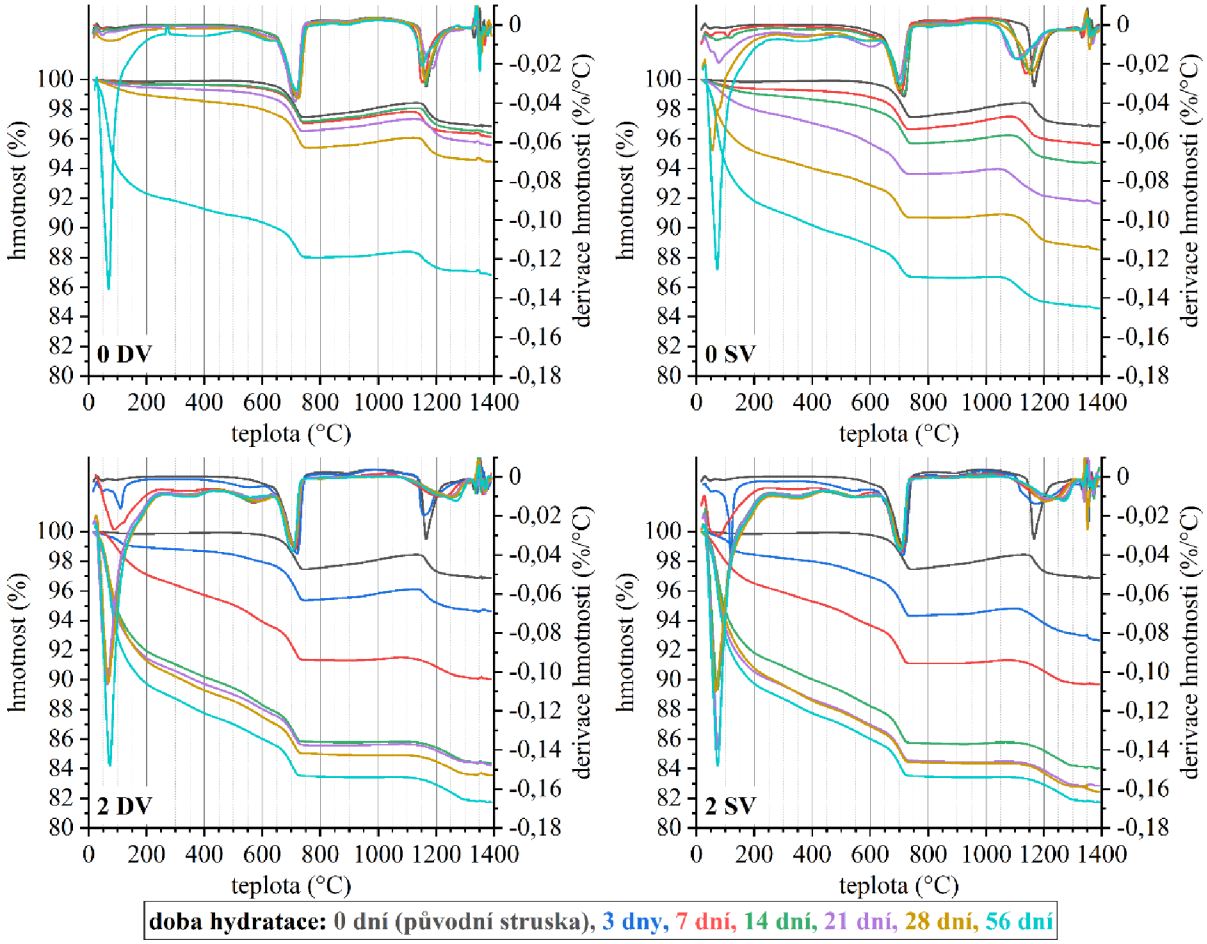
U vzorku 0 DV nelze během prvních 21 dnů hydratace pozorovat významné rozdíly, což je způsobeno tím, že hlavní hydratační pík v indukční periodě ještě nenastal. Tento pík byl zaznamenán přibližně po 25 dnech pomocí izotermického kalorimetru, kde byla teplota nastavena na 25 °C. Zrání testovacích těles, u kterých byly prováděny další analýzy, probíhalo při teplotě přibližně o 3 °C nižší, což vedlo k pozdějšímu výskytu hydratačního píku. Po 56 dnech hydratace je již patrný výrazný rozdíl oproti předchozím vzorkům stejné série, zejména v obsahu hydratačních produktů, což se projevuje výrazným nárůstem úbytku hmotnosti [129, 153].

Naopak u vzorku 0 SV jsou rozdíly v hmotnostních úbytcích během hydratace postupnější a méně výrazné mezi předposledním a posledním měřením. Tento trend naznačuje urychlení procesu hydratace, což se projevuje konzistentním nárůstem hydratačních produktů v průběhu času. Tato posloupnost úbytků hmotnosti dokazuje zrychlený průběh hydratace ve srovnání se vzorkem 0 DV.

Při podrobnějším zkoumání vzorků obsahujících alkalický aktivátor je patrné výrazné urychlení procesu hydratace, což vede ke zvýšeným úbytkům hmotnosti během kratších období hydratace [168]. Tento jev lze vysvětlit tím, že alkalické aktivátory zvyšují reaktivitu, čímž urychlují tvorbu hydratačních produktů a snižují indukční periodu.

Hydratace vzorků, které byly připraveny s použitím sádrovcové vody, je mírně urychlena ve srovnání s hydratovanými vzorky při použití demineralizované vody. Tento efekt je dobře

ilustrován výraznějším odstupem křivek znázorňujících hmotnostní úbytky mezi 7. a 14. dnem hydratace u vzorků s demineralizovanou vodou. Rozdíly v hmotnostních úbytcích v tomto období naznačují, že přítomnost sádrovcové vody urychluje mechanismy hydratačních produktů, což vede k rychlejší tvorbě stabilních hydratačních fází.

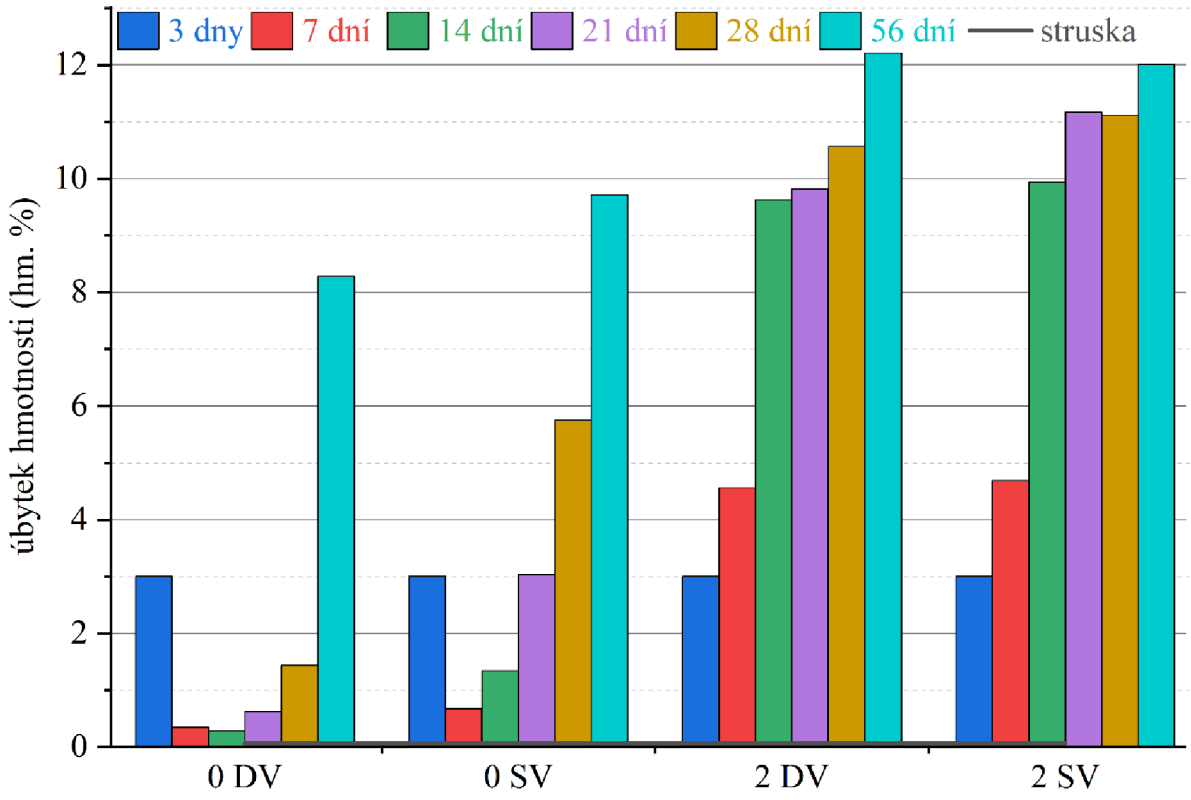


Obr. 61
Porovnání všech analyzovaných vzorků metodou DT-TGA

Následující způsob prezentace naměřených dat poskytuje podrobný a ucelený přehled změn v hmotnostních procentech (hm. %) v různých teplotních intervalech pro všechny vzorky v různých fázích hydratace. Tato vizualizace umožňuje detailní analýzu a srovnání termogravimetrických analýz vzorků, což poskytuje vhled do rozkladných procesů za působení vysokých teplot. Každý teplotní interval je pečlivě vybrán tak, aby zdůraznil klíčové reakce probíhající ve vzorcích. Tímto způsobem je možné identifikovat specifické teplotní oblasti, kde dochází k významným hmotnostním změnám, a lépe pochopit dynamiku reakcí při hydrataci alkalicky aktivovaných materiálů. Výsledky prezentované v těchto grafech jsou zásadní pro další hodnocení vývoje hydratačních produktů a jejich stability v průběhu času.

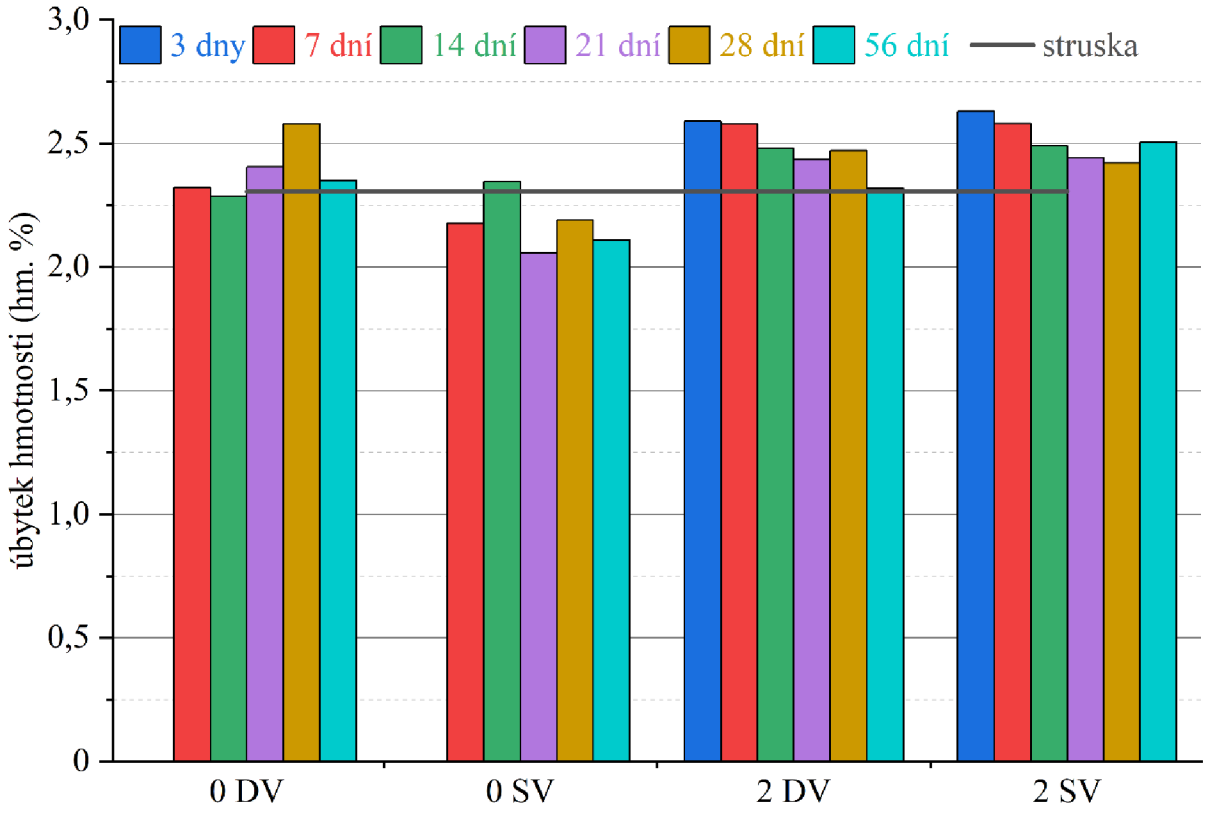
V teplotním intervalu 40–450 °C (obr. 62) lze pozorovat významné rozdíly v hmotnostních úbytcích mezi jednotlivými vzorky. Tento teplotní rozsah je klíčový pro procesy dehydratace a dehydroxylace C-(A)-S-H fází. S pokračujícím časem hydratace se ve vzorcích zvyšuje obsah hydratačních produktů, což vede k nárůstu hmotnostních úbytků v tomto intervalu. Pro srovnání je zahrnuta i struska, která vykazuje minimální hmotnostní úbytek, blížící se nule. Důležité je

také zaznamenat rozdíly mezi vzorky obsahujícími alkalický aktivátor a těmi, které ho neobsahují. Přídavek alkalického aktivátoru, zejména v kombinaci se sádrovcovou vodou, významně urychluje hydrataci, což se projevuje vyššími hmotnostními úbytky v teplotním intervalu 40–450 °C. Tento efekt je méně výrazný u vzorků hydratovaných pouze demineralizovanou vodou, což potvrzuje, že sádrovcová voda přispívá k efektivnější tvorbě hydratačních produktů [110, 145, 156–159].



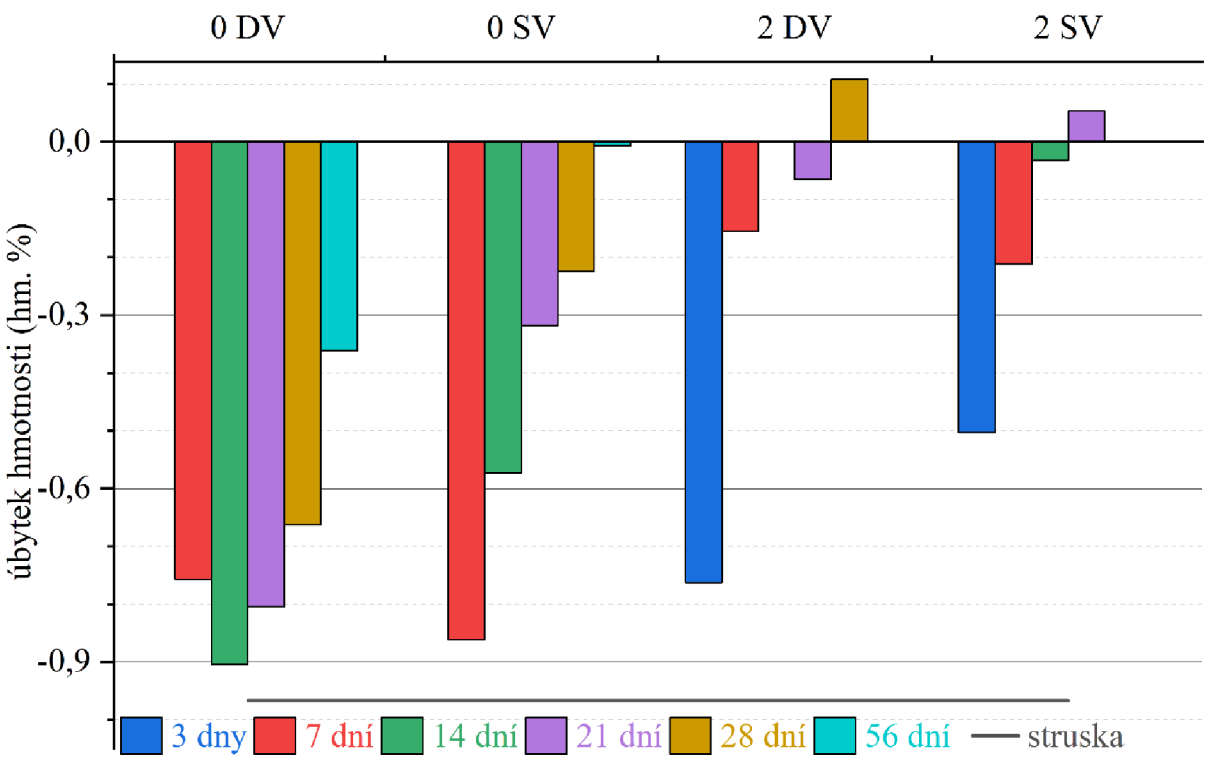
Obr. 62
Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu teplot 40–450 °C (v hm.%)

V teplotním rozmezí 600–750 °C dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého přítomného ve strusce, jak lze pozorovat na obr. 63. Detailní analýza těchto teplotních intervalů ukazuje, že úbytky hmotnosti nejsou závislé na délce hydratace, což potvrzuje hypotézu, že se jedná o rozklad již existujícího uhličitanu vápenatého ve vzorcích. Při porovnání výsledků pro různé časy hydratace se ukazuje, že všechny měřené hmotnostní změny, včetně těch u původní strusky, spadají v podstatě do rozsahu opakovatelnosti. To potvrzuje, že rozklad uhličitanu vápenatého je dominantním mechanismem v tomto teplotním rozsahu a není zásadněji ovlivněn probíhajícími hydratačními procesy [110]. Obecně mírně vyšší hodnoty pro vzorky s aktivátorem (2 DV a 2 SV) ve srovnání se vzorky jen s demineralizovanou či sádrovcovou vodu jsou pravděpodobně způsobeny tvorbou gaylussitu a případně jeho rozkladu na kalcit (viz kap. 5.4.8).



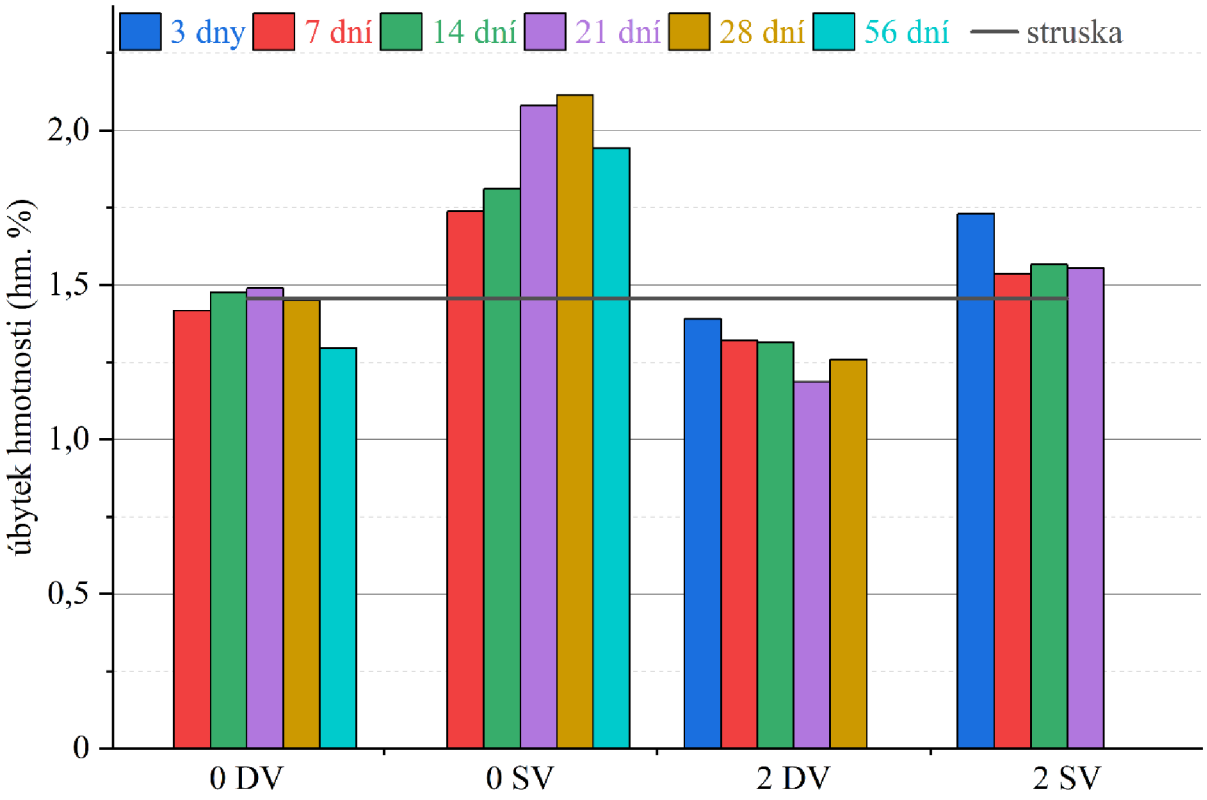
Obr. 63
Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu teplot 600–750 °C (v hm.%)

Obr. 64 zachycuje hmotnostní změny v teplotním rozmezí od 750 °C do teploty, při které došlo k maximálnímu nárůstu hmotnosti. Tato teplota je pro každý měřený vzorek mírně odlišná, avšak nejčastěji se pohybuje kolem 1080 °C. Vzhledem k tomu, že se jedná o oxidaci složek strusky, dosahuje hmotnostní přírůstek past v raných stádiích hodnot blížících se právě původní strusce. Jak hydratace pokračuje, dochází ke snížení rychlosti nárůstu hmotnosti, až do bodu, kdy se zvyšování hmotnosti zcela zastaví. Od teploty 750 °C se pak u vzorků pozoruje pouze úbytek hmotnosti. Tento jev byl zaznamenán u vzorků 2 DV po 56 dnech hydratace a u dvojice vzorků 2 SV po 28 dnech a 56 dnech hydratace.



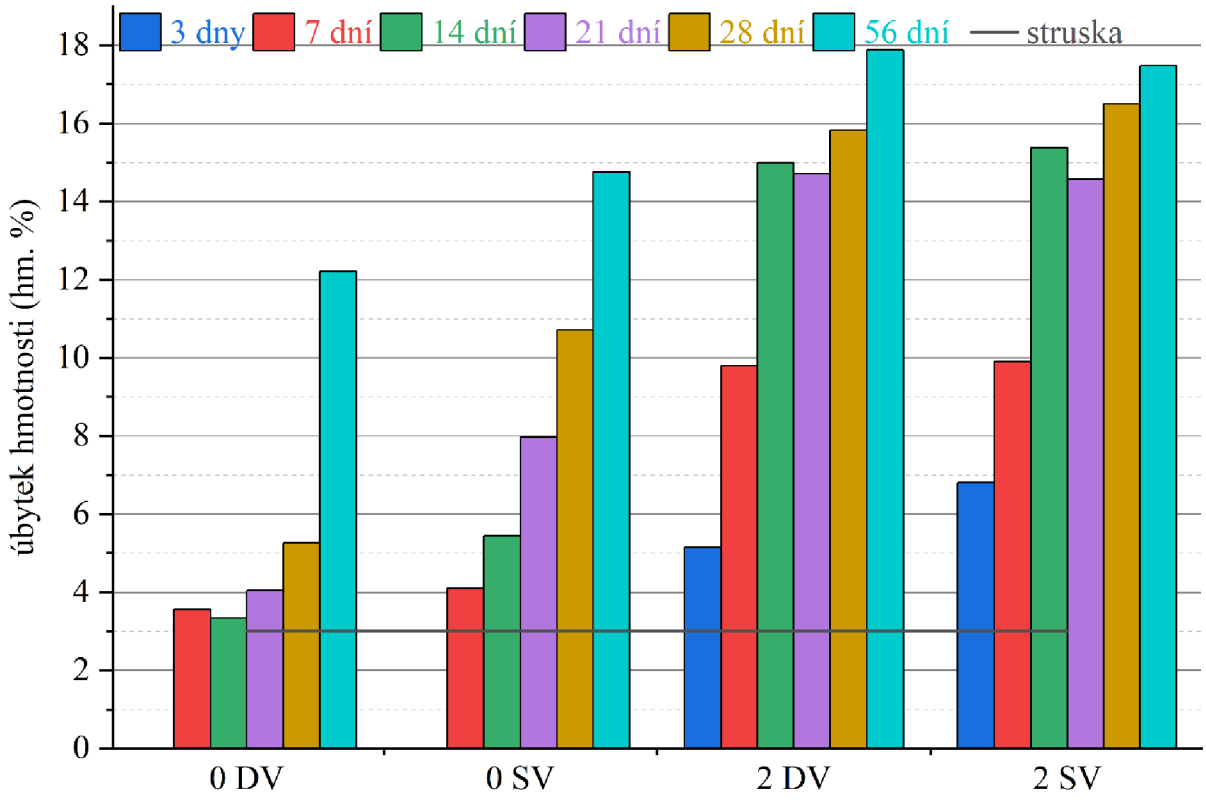
Obr. 64
Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v průběhu času ve srovnání se struskou v teplotním intervalu od 750 °C až po maximální teplotu oxidace (vyjádřený v, hm.%). Záporné hodnoty úbytku hmotnosti indikují nárůst hmotnosti

Hmotnostní změny v proměnlivém teplotním intervalu (od teploty, při které došlo k maximálnímu nárůstu hmotnosti, až po teplotu 1 300 °C) jsou znázorněny na obr. 65. V tomto teplotním rozsahu dochází k rozkladu síranů.



Obr. 65
Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu od teploty maxima přírůstků hmotnosti po teplotu 1 300 °C (v hm.%)

Poslední analyzovaný teplotní rozsah 40–1 300 °C (Obr. 66) zahrnuje prakticky celý zkoumaný teplotní interval. Při teplotách nad 1 300 °C dochází již pouze k tavení vzorků. Vezmeme-li v potaz výsledky z doposud komentovaných dílčích intervalů, není překvapivé, že také tato celková ztráta hmotnosti koreluje s rychlostí hydratace a stářím vzorků. S rostoucími hmotnostními úbytky se tedy zvyšuje obsah hydratačních produktů a tím i celková ztráta hmotnosti.

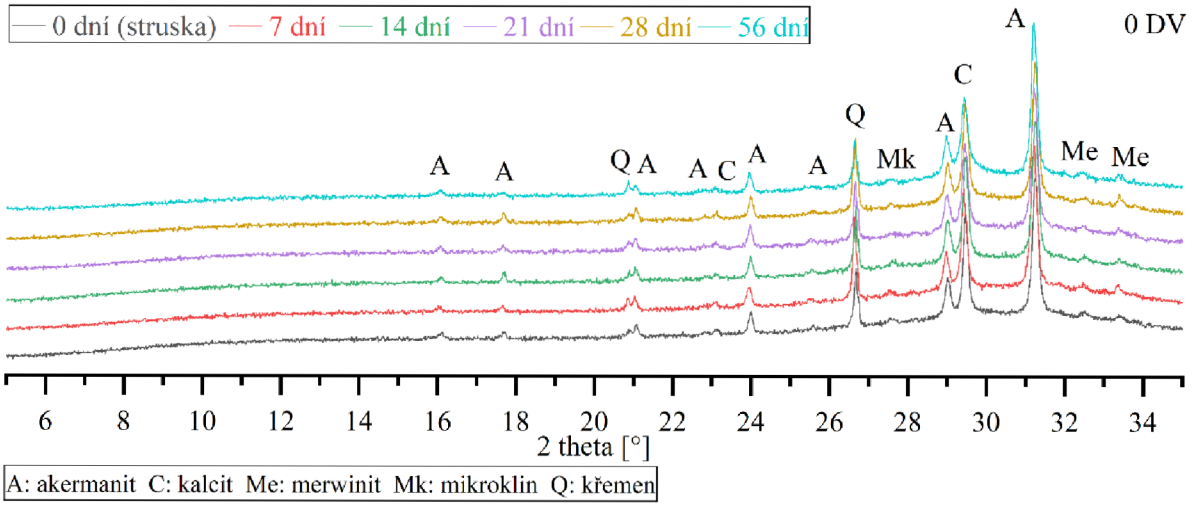


Obr. 66
Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu teplot 40–1 300 °C (v hm.%)

5.4.8 Rentgenová difrakční analýza

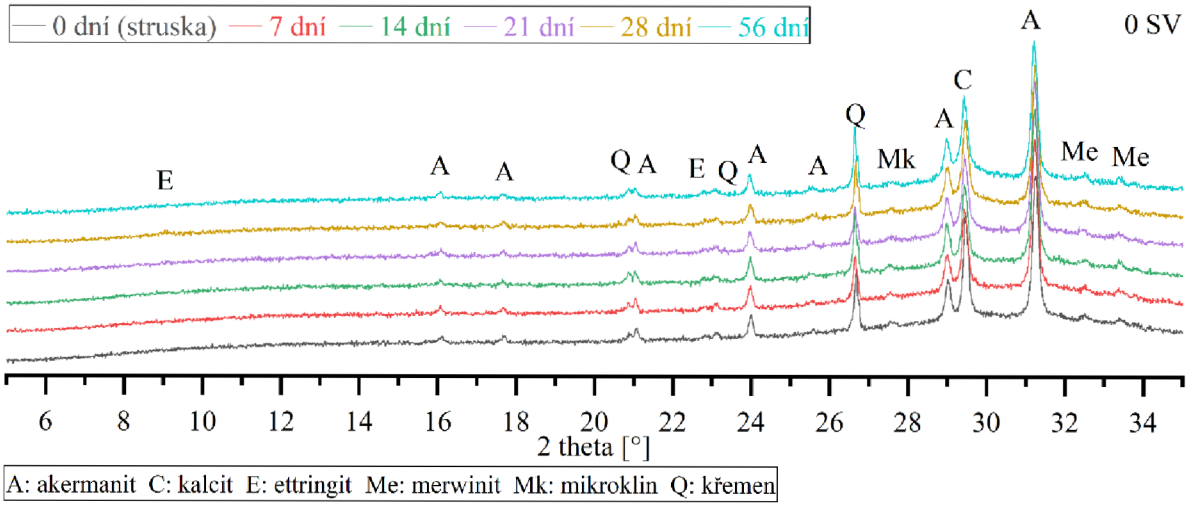
Vývoj krystalických fází, které se vytvářejí ve strusce bez přítomnosti alkalického aktivátoru a ve strusce aktivované uhličitanem sodným, je znázorněn na následujících obrázcích.

Ve vzorku bez přítomnosti alkalického aktivátoru, obsahujícím pouze demineralizovanou vodu, jsou primárně přítomny krystalické fáze, které pocházejí ze samotné strusky. Tyto fáze zahrnují především akermanit, kalcit, mikroklin, merwinit a křemen[169]. Zastoupení jednotlivých fází zůstává v průběhu času konstantní, což je způsobeno absencí tvorby hydratačních produktů během prvních 28 dnů [170]. Změna v krystalických fázích, charakterizovaná tvorbou hydratačních produktů, nastává až v období mezi 28. a 56. dnem měření.



Obr. 67
Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (*7–35°2θ*) série vzorků 0 DV v čase

Podobný případ jako v předchozím příkladu lze nalézt i v sérii vzorků bez přídavku alkalického aktivátoru, ale s použitím sádrovcové vody 0 SV. Při měření vzorků po 21 dnech hydratace a starších byla rentgenovou difrakcí zaznamenána nová fáze – ettringit. Výskyt ettringitu je spojen s obdobím po hlavním hydratačním píku, který nastal přibližně po 18 dnech, během něhož došlo k tvorbě této nové krystalické fáze. Přítomnost ettringitu souvisí s vysokým obsahem síranů v sádrovcové vodě. Ve srovnání s běžným portlandským cementem je zajímavý výskyt ettringitu až v pokročilém stádiu hydratace, což by mohlo být způsobeno omezenou dostupností hlinitanových aniontů v raných stádiích, kdy se struska rozpouští jen pozvolna [90].

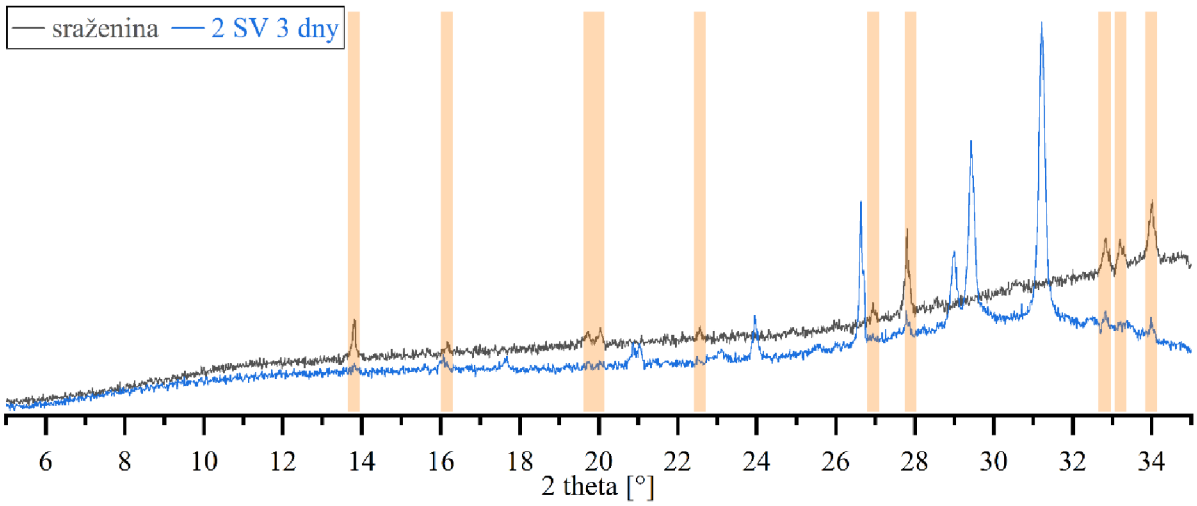


Obr. 68
Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (*7–35°2θ*) série vzorků 0 SV v čase

V alkalicky aktivovaných struskových pojivech pomocí uhličitanu sodného byla identifikována tvorba uhličitanu vápenatého a gaylussitu [137, 171–174]. Což dokazuje výsledek XRD na obr. 69 dvou vzorků, kdy prvním vzorkem je sraženina vzniklá smícháním sádrovcové vody obsahující hexanitrokobaltitan sodný s roztokem alkalického aktivátoru. Barevně zvýrazněné oblasti označují píky, které jsou převážně identifikovány jako gaylussit. Analýza ukazuje, že ve sraženině se prakticky nenachází žádné další fáze [129]. Vzorek 2 DV po třech dnech hydratace vykazuje navíc akermanit, kalcit a křemen. Přítomnost uhličitanu vápenatého

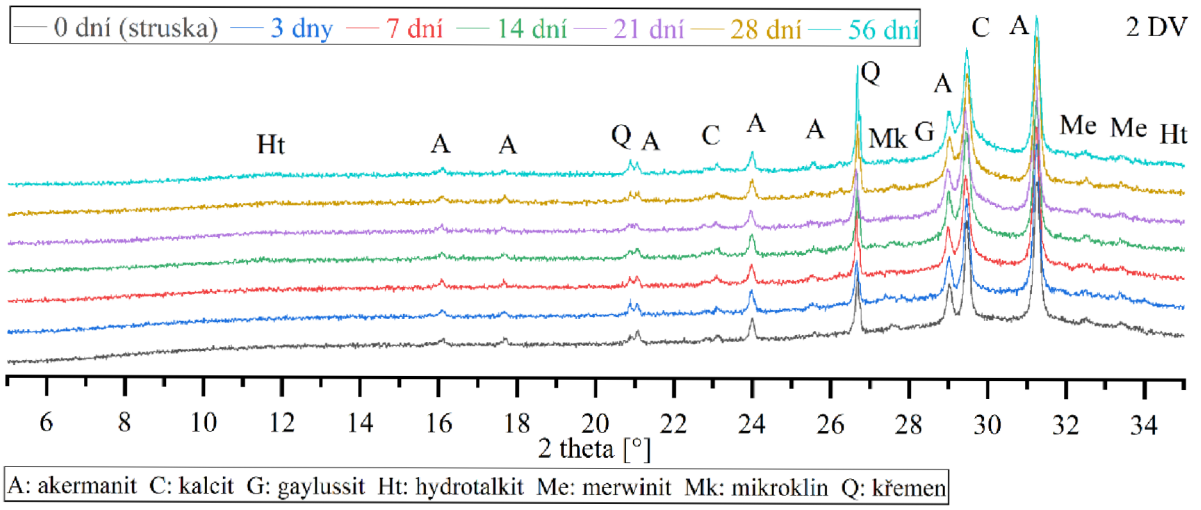
a gaylussitu v pojivu naznačuje časnou reakci mezi rozpuštěnými ionty CO_3^{2-}, které jsou přítomné v pórovém roztoku, a vápenatými ionty Ca^{2+} uvolněnými z částečně rozpuštěné strusky [171]. Postupem času dochází k poklesu intenzity gaylussitu, zatímco intenzita kalcitu roste, což dokládá další hydrataci strusky [129, 137, 169, 170, 175, 176].

Kromě minerálů pocházející ze strusky se postupem času objevují i difrakce hydrotalcitu, ale pouze v omezené míře. Ty to výsledky odpovídají literatuře. To může být způsobenou jeho omezenou krystalinitou [129, 137, 176].



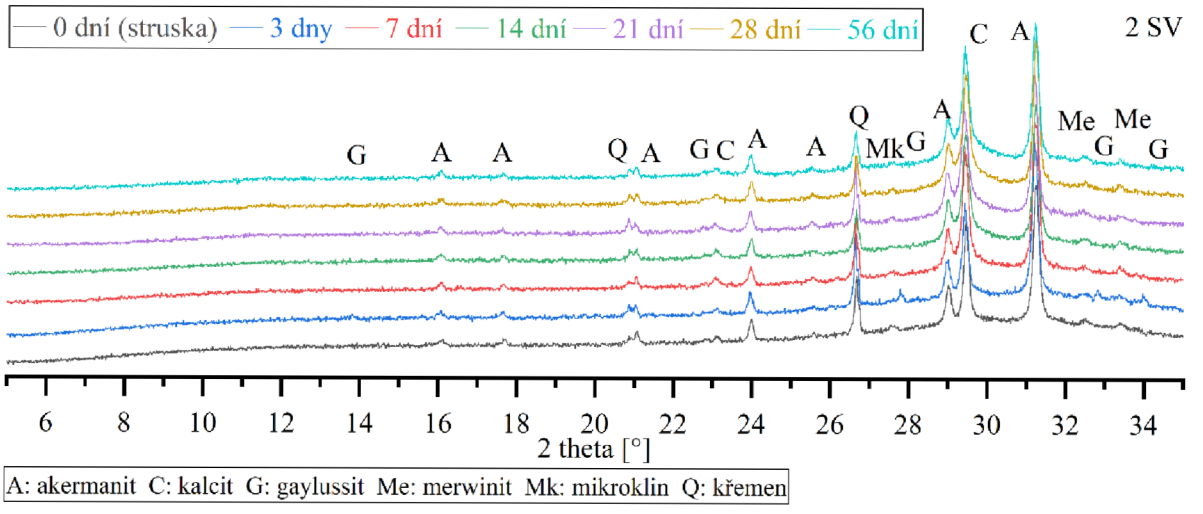
Obr. 69
Porovnání XRD spektra vzniklé sraženiny a vzorku 2 SV po 3 dnech hydratace, oranžovými pruhy jsou znázorněny difrakce gaylussitu

Tvorba reakčních produktů naznačuje, že jakmile jsou ionty CO_3^{2-} dodané aktivátorem z velké části spotřebovány na tvorbu uhličitanových sloučenin, což nastává během několika dní reakce, probíhá mechanismus reakce strusek aktivovaných uhličitanem sodným obdobným způsobem, jako v případě použití hydroxidu sodného. Tento proces odpovídá i nárůstu mechanických pevností naměřených u vzorků v této době [137, 159, 177–179]. Po 7 dnech hydratace byl identifikován vznik krystalického vrstevnatého dvojného hydroxidu hydrotalcitu. Tato fáze byla spolu s C-(A)-S-H zaznamenána jako hlavní reakční produkt ve struskových pojivech aktivovaným hydroxidem sodným (obr. 70) [110, 159, 171, 177].



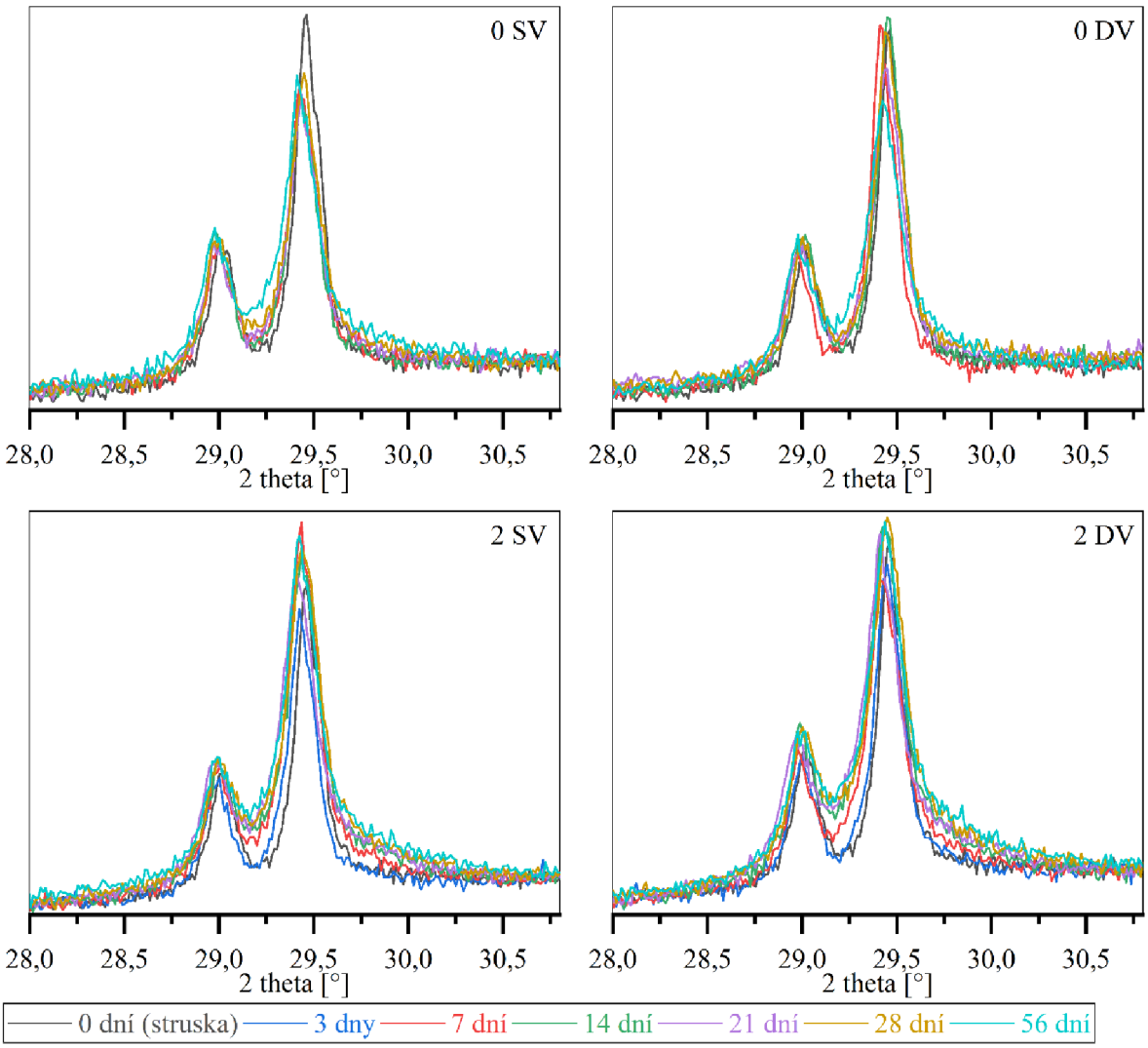
Obr. 70
Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (*7–35°2θ*) série vzorků 2 DV v čase

Poslední studovaná série s obsahem alkalického aktivátoru a sádrovcové vody je zobrazena na obr. 71. Na tomto grafu je po třech dnech hydratace patrné výrazné maximum gaylussitu, který později ustupuje, neboť dochází k jeho přeměně na $CaCO_3$ [129, 137, 169, 175]. Tento vývoj je srovnatelný s předchozí sérií používající alkalický aktivátor a demineralizovanou vodu, nicméně difrakce gaylussitu jsou silnější v přítomnosti vody sádrovcové.



Obr. 71
Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (*7–35°2θ*) série vzorků 2 SV v čase

Detailní analýzu dvojice píků zobrazuje obr. 72. První z dvojice píků je způsoben přítomností akermanitu, zatímco druhý indikuje přítomnost kalcitu. Dynamiku a rychlost hydratace lze sledovat v této oblasti, přičemž změny v průběhu hydratace jsou patrné i mezi těmito píky. V pozdějších fázích hydratace je přechod mezi akermanitem a kalcitem méně výrazný. Intenzita v oblasti úhlu okolo 29,2° se s narůstajícím časem zvyšuje u všech analyzovaných vzorků díky probíhajícím hydratačním reakcím [129, 159]. Tyto výsledky nejenže korelují s celkovými naměřenými rentgenogramy, ale také odpovídají výsledkům získaným izotermickou kalorimetrií, FT-IR analýzou a později uvedenými výsledky ze rtuťové porozimetrie.



Obr. 72
Detailní pohled mezi uhly 28–30,8°

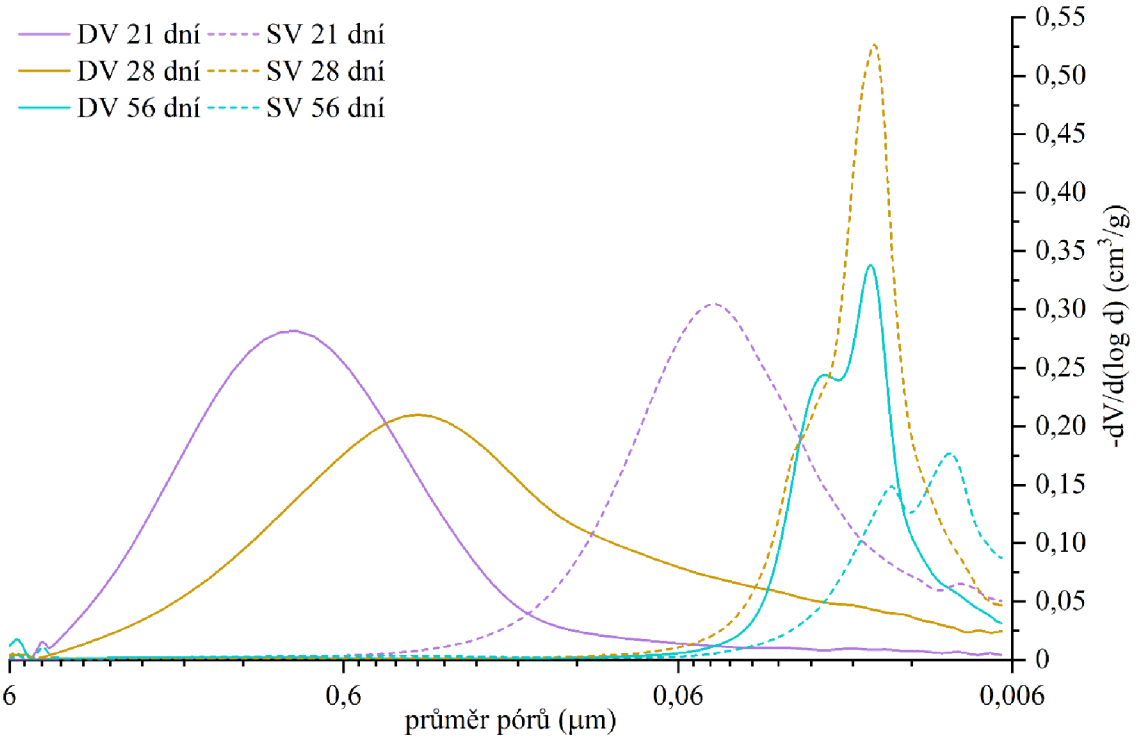
5.4.9 Rtuťová intruzní porozimetrie

Kromě dříve uvedených analytických metod byly vzorky podrobeny rtuťové intruzní porozimetrii (MIP) za účelem detailního studia jejich mikrostruktury. Měření byla prováděna v rozsahu velikostí pórů od 6,7 nanometru do 6 mikrometrů a každý vzorek byl proměřen třikrát. Pokud se měření neshodovala, bylo prováděno více měření. Dolní hranice rozsahu je omezena maximálním tlakem, který lze při analýze použít (227,5 MPa), zatímco horní hranice byla stanovena na základě specifických podmínek vyhodnocování, přestože samotný přístroj je schopen měřit i větší póry. Volba horní hranice na 6 mikrometrech je důsledkem potenciálních nepřesností, které mohou vznikat při zaplňování prostoru mezi vzorkem a měřicí celou, drsnosti povrchu vzorku, nebo mezi jednotlivými úlomky vzorku v případě vícečetného měření. Tyto nepřesnosti zahrnují možnost, že přístroj nedokáže přesně rozlišit, zda detekovaný objem odpovídá skutečným pórům nebo prostoru mezi vzorky, což může vést ke zkreslení výsledků.

Následující část se zaměřuje na mikrostrukturu vzorků, které neobsahují alkalický aktivátor (obr. 73). Toto je patrné z faktu, že první měřitelný vzorek byl analyzován až po 21 dnech hydratace. V této fázi došlo u vzorků se sádrovcovou vodou k hlavnímu hydratačnímu píku, zatímco u vzorků s použitím pouze demineralizované vody tento pík teprve začínal, jak je

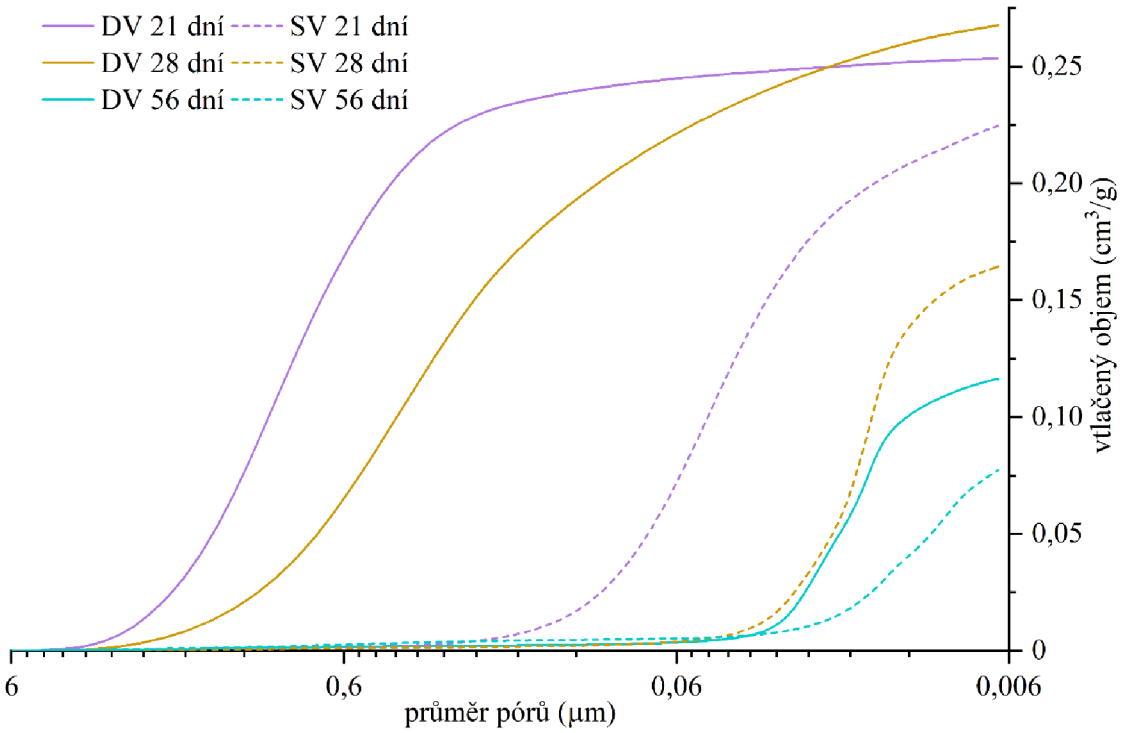
patrné z analýzy pomocí izotermického kalorimetru. Potvrdil se zde trend, že s rostoucím časem hydratace dochází k posunu velikosti pórů směrem k menším hodnotám. Každý vzorek se sádrovcovou vodou vykazuje menší velikost pórů ve srovnání se vzorkem s použitím demineralizované vody [129].

Nejvýraznější rozdíl je pozorován u vzorků s demineralizovanou vodou. Vzorek s přídavkem alkalického aktivátoru má po 21 dnech maximální intenzitu píku v oblasti 7 nanometrů, zatímco vzorek bez alkalického aktivátoru vykazuje maximum přibližně v oblasti 700 nanometrů, což představuje rozdíl o dva řády. Tento fakt také vysvětluje nízkou tlakovou pevnost vzorků, která se pohybuje na spodní hranici měřitelnosti přístroje a odpovídá mikrostruktuře téměř nezhydratované struskové pasty [180]. Při hydrataci po dobu 56 dní se objevil zajímavý trend vzniku dvojpíku, který je výraznější u vzorků se sádrovcovou vodou. Tento jev pravděpodobně souvisí s tvorbou husté mikrostruktury a velkým množstvím gelových pórů, tedy pórů menších než 10 nanometrů, které jsou typické pro cementové a alkalicky aktivované materiály. Póry větší než 10 nanometrů, označované jako kapilární, mají výrazný vliv na mechanické vlastnosti materiálů [129, 181–184].



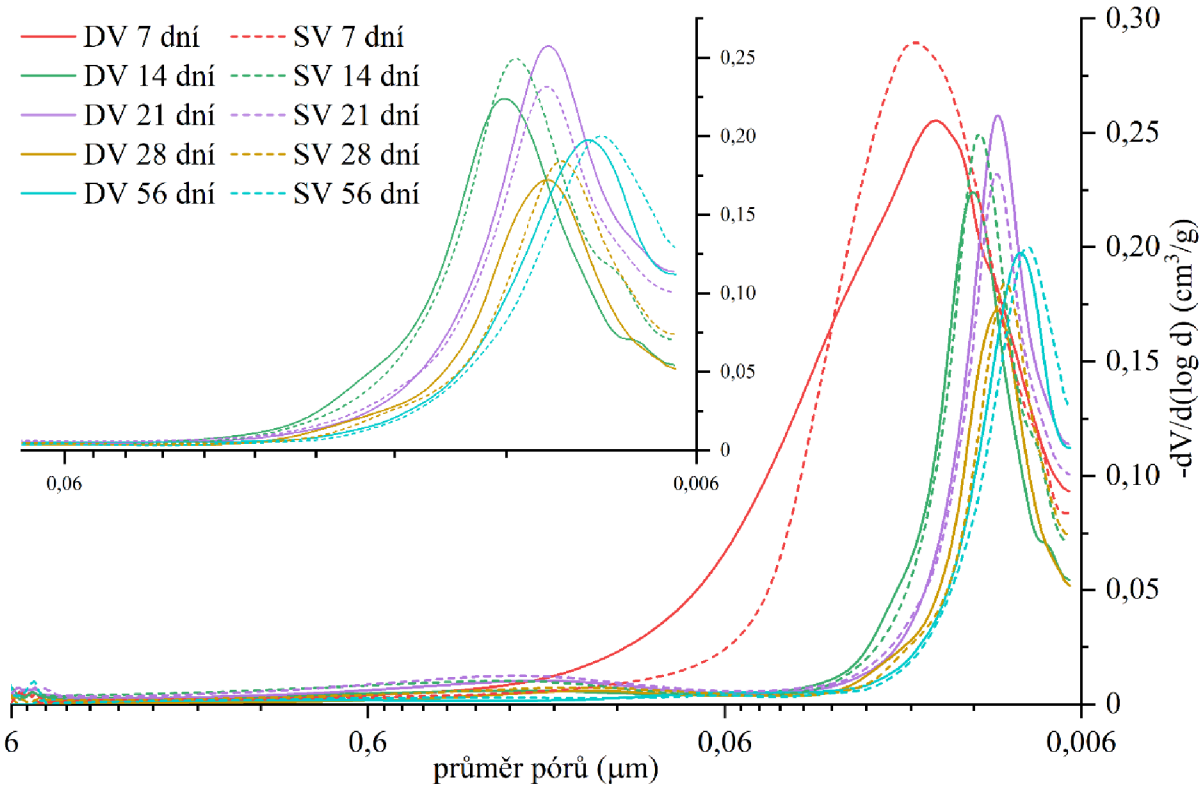
Obr. 73
Distribuce velikosti pórů past bez přídavku alkalického aktivátoru v různých časech hydratace

Při analýze mikrostruktury zobrazené na obr. 74 je patrné, že celkový vtlačený objem rtuti je vyšší u vzorku s demineralizovanou vodou po 28 dnech hydratace ve srovnání se vzorkem po 21 dnech hydratace. V oblasti makropórů má vzorek s kratší dobou hydratace vyšší hodnoty, což přispívá k tomu, že jeho tlaková pevnost je pouze třetinová ve srovnání se vzorkem starým 28 dní. U vzorků bez přídavku alkalického aktivátoru se výrazněji projevuje vliv sádrovcové vody. Každý vzorek obsahující sádrovcovou vodu vykazuje menší póry a nižší celkový objem pórů ve srovnání se vzorky připravenými s demineralizovanou vodou [129, 168, 182, 185].



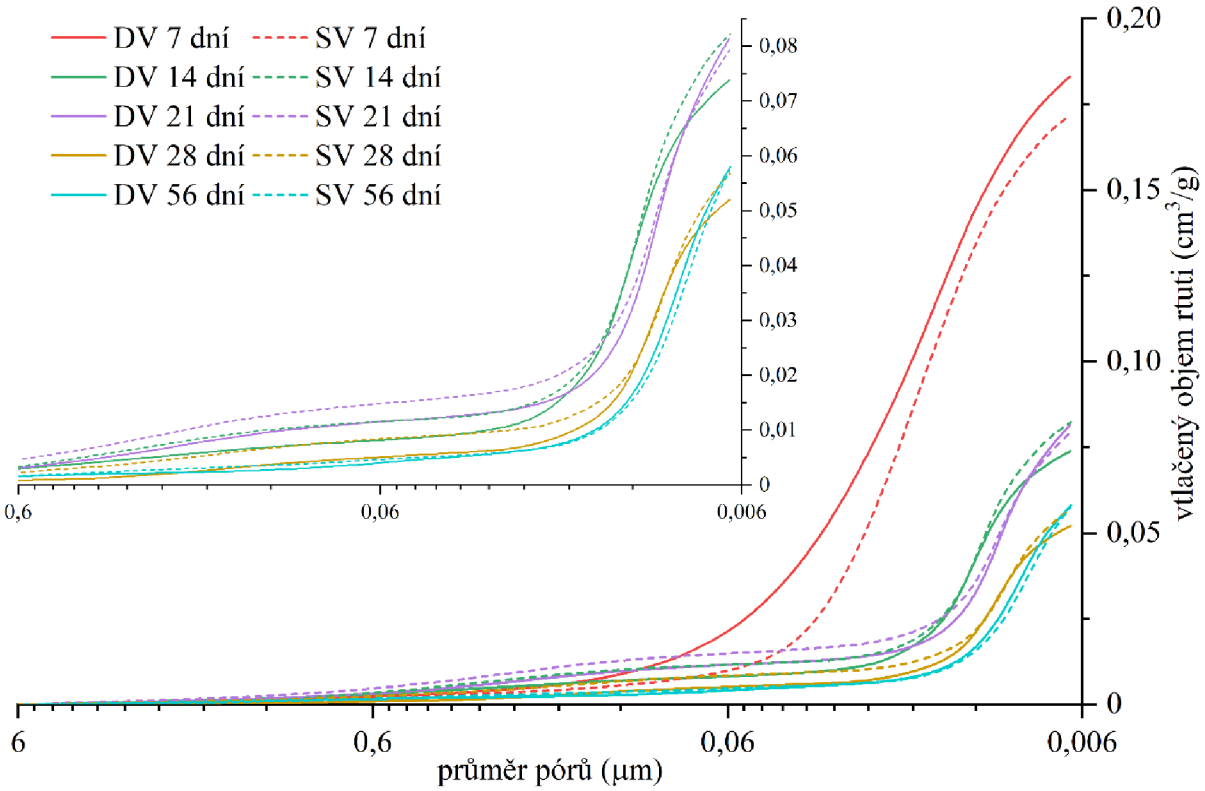
Obr. 74
Celková pórovitost past bez přídavku alkalického aktivátoru v různých časech hydratace

Na obr. 75 je znázorněna distribuce velikosti pórů vzorku s alkalickým aktivátorem ve stáří od sedmého dne. Mladší vzorky nebyly touto analýzou podrobeny kvůli nedostatečné mechanické pevnosti, což činilo měření pro tuto metodu nevhodnými. U obou sérií vzorků je vidět, jak během hydratace dochází k poklesu průměru pórů i celkové porozity měřitelné touto technikou. K největším rozdílům dochází v době mezi 7. a 14. dnem, což koreluje s kalorimetrií (obr. 48). Kromě vzorků ve stáří 7 dní lze konstatovat, že přídavek sádrovcové vody vede k velmi mírnému snížení průměru pórů ve srovnání se vzorky hydratovanými pouze demineralizovanou vodou ve stejném čase hydratace. Tyto rozdíly jsou však na hranici rozlišitelnosti přístroje. Naměřené výsledky korelují s hodnotami pevnosti v tlaku, kdy s rostoucí dobou hydratace dochází k nárůstu pevností [129, 181, 184].



Obr. 75
Distribuce velikosti pórů past s přídavkem alkalického aktivátoru v různých časech hydratace

Další vyjádření mikrostruktury je prezentováno na obr. 76. Na vertikální ose grafu je uveden celkový objem rtuti vtlačené do vzorku, normalizovaný na gram vzorku. Horizontální osa zobrazuje rozsah velikosti pórů, který je konzistentní s předchozími měřeními. Tento grafický výstup umožňuje porovnání mikrostruktury mezi jednotlivými vzorky. Z uvedených dat je zřejmé, že vzorek s dobou hydratace 21 dní vykazoval vyšší celkovou porozitu až do průměru pórů přibližně 8 nm ve srovnání se vzorkem po 14 dnech hydratace. Tento rozdíl naznačuje, že s rostoucím stářím vzorku dochází k nárůstu porozity v oblasti mezopórů. Hodnocení koreluje s předchozím, jelikož výsledky MIP jsou pouze jinak prezentovány [129, 181, 185, 186].



Obr. 76
Celková pórovitost past s přídavkem alkalického aktivátoru v různých časech hydratace

6 ZÁVĚR

Tato dizertační práce se věnovala komplexní problematice eliminace amonného skluzu v popílku z vysokoteplotního spalování a sádrovcové vodě s nerozpustných amonných solí. Jedním z cílů bylo najít využití pro výsledné produkty již ověřené metody pro odstraňování amonného skluzu, což by přispělo k udržitelnosti energetických procesů.

Dalším z cílů bylo studium chování komplexních sloučenin za vyšších teplot. Byly provedeny potřebné analýzy ke zjištění tepelných stabilit a konkrétně u hexanitrokobaltitanu amonného byla stanovena kinetika rozkladu, která byla podrobně objasněna. Dosažením možných reakčních mechanismů bylo zjištěno, že do teploty 100 °C odpovídá reakční mechanismus formálně kinetice prvního nebo pseudoprvního řádu, zatímco nad teplotu 100 °C, reakční mechanismus odpovídá kinetice třetího řádu.

Dalším cílem bylo prozkoumání eliminace amonného skluzu z vysokoteplotních popílků po metodě SNCR. Byly vyzkoušeny různé možnosti kdy se komplexní sloučenina přidávala do záměsové vody nebo se roztok komplexu přidával do popílku, a poté se nechal vysušit. Ani jedna z těchto možností bohužel nepřinesla pozitivní efekt, třebaže nebyl pozorován negativní vliv amonného skluzu, resp. přidané komplexní sloučeniny na průběh hydratace a mechanické vlastnosti. Při smíchání s cementem, a tudíž náhlým zvýšením pH do alkalické oblasti, totiž došlo k okamžitému uvolňování plynného amoniaku do okolního prostředí, což se nepodařilo omezit ani vyššími přídavky hexanitrokobaltitanu sodného.

Při nedosažení výsledků s použitím vysokoteplotního popílku byly navrženy experimenty na využití sádrovcové vody po separaci energosádrovce do alkalicky aktivovaných materiálů. Tato cesta zohledňovala chemické složení sádrovcové vody. Ta obsahovala vedle amoniakálního dusíku zejména sírany a chloridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, ale také řadu těžkých kovů. Na základě literární rešerše byla jako cílový systém s potenciálním uplatněním sádrovcové vody vybrána uhličitanem sodným aktivovaná struska, u níž je obecným problémem pomalá hydratace během prvních dní alkalické aktivace a s tím spojené minimální mechanické vlastnosti. Základní hypotézou zde bylo, že by díky vysokému obsahu zejména vápenatých, ale i hořečnatých iontů měla sádrovcová voda vysrážet uhličitanové anionty z aktivátoru, a tím hydrataci v raných stádiích zrychlit. Navíc jsou alkalicky aktivované matriály známé svojí schopností imobilizovat těžké kovy, což by přínos použití sádrovcové vody v těchto materiálech ještě zvýšilo.

Nejprve tedy byla upravena sádrovcová voda přidáním odpovídajícího množství hexanitrokobaltitanu sodného, aby došlo ke zreagování amonných iontů. Do roztoku byl poté přidán alkalický aktivátor (roztok uhličitanu sodného) tak, aby výsledná koncentrace z něj pocházejících sodných kationtů byla 0,5; 1 a 2 $mol \cdot dm^{-3}$. Jako reference byly použity směsi bez přídavku alkalického aktivátoru. Ihned po smíchání sádrovcové vody s aktivátorem došlo k intenzivní tvorbě sraženiny. Metody SEM-EDS a XRD následně ukázaly výrazně amorfní charakter této sraženiny se zřetelnými difrakcemi gaylussitu ($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$), tedy stejného produktu, jaký vzniká právě v raných stádiích uhličitanem sodným aktivované strusky. Zároveň sraženina obsahovala značné množství manganu a kobaltu, což naznačuje potenciál pro imobilizaci těchto kovů ve formě nerozpustných sloučenin již jen prostým přídavkem Na_2CO_3.

Použití sádrovcové vody spojené s tvorbou zmiňované sraženiny mělo za následek mírné zhoršení zpracovatelnosti následně připravených struskových past, ovšem zároveň došlo také ke kýženému urychlení hydratace strusky. Pomocí kalorimetrických měření, ale i netradiční obrazové analýzy časosběrných snímků změny barvy vzorků, bylo prokázáno, že vliv sádrovcové vody na průběh hydratace velmi závisí na koncentraci použitého aktivátoru. Vůbec nejvýraznějšího zrychlení v absolutním měřítku bylo dosaženo pro referenční pasty bez aktivátoru, kdy se v přítomnosti sádrovcové vody maximum hlavního hydratačního píku objevilo přibližně po 18 dnech, tedy o sedm dní dříve než u strusky „aktivované“ pouze demineralizovanou vodou. U past s aktivátorem měla přítomnost sádrovcové vody největší vliv pro aktivaci 0,5M Na_2CO_3 (tj. 1 mol $Na^+ \cdot dm^{-3}$), kde se posunulo maximum hlavního hydratačního píku z 210 na 160 hodin, tedy přibližně o dva dny. V ostatních případech sádrovcová voda hydrataci urychlila také, nicméně nedošlo k výraznějšímu posunu maxima hlavního hydratačního píku, ale spíše ke dřívějšímu počátku tohoto píku. S tím souvisela nižší hodnota v maximu tohoto píku, což by mohlo být žádoucí zejména u masivnějších konstrukcí s rizikem vnitřního přehřívání. Se sádrovcovou vodou bylo také dosahováno vyšších hodnot celkově uvolněného tepla.

Pro následné studium hydratačních produktů a mikrostruktury byly následně vybrány dvojice se sádrovcovou a demineralizovanou vodou pro nulový a maximální obsah aktivátoru (2 mol $Na^+ \cdot dm^{-3}$). Příznivý účinek sádrovcové vody na průběh hydratace byl ověřen vývojem mechanických vlastností v čase (až 56 dní), kdy zejména v počátečních stádiích dosahovaly vzorky se sádrovcovou vodou vyšších nechanických pevností, ale také nižší porozity než příslušné reference s vodou demineralizovanou. Komplexní kombinací metod XRD, FTIR a TG-DTA bylo prokázáno, že ve všech případech vzniká jako hlavní hydratační produkt C-(A)-S-H gel a také hydrotalcit. Vzhledem k vysokému obsahu síranů vznikal působením sádrovcové vody v nepřítomnosti aktivátoru ettringit. V přítomnosti aktivátoru ettringit prokázán nebyl, nicméně použití sádrovcové vody vedlo k intenzivnějším difrakcím gaylussitu (po třech dnech hydratace), který byl v tomto případě obsažen v již zmiňované počáteční sraženině.

Kromě nových poznatků ohledně kinetiky termického rozkladu hexanitrokobaltitanu sodného, draselného a amonného přináší tato práce také nový potenciální směr využití sádrovcové vody po eliminaci amonného skluzu. Konkrétně byl pozorován a řadou instrumentálních technik studován její příznivý vliv na průběh hydratace, tvorbu reakčních produktů i mikrostrukturu a s tím související vývoj mechanických vlastností v čase. Na základě získaných výsledků by další výzkum mohl být směřován k optimalizaci množství sádrovcové vody i aktivátoru, ale také k podrobnému průzkumu možností imobilizace těžkých kovů.

7 POUŽITÉ ZDROJE

[1] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. aktualiz. vyd. Praha: Praha : VŠCHT, 2009.

[2] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Vyd. 2., opr.rozš. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0520-x.

[3] HAJZLER, J, T OPRAVIL, J POŘÍZKA a P PTÁČEK. Possibilities of elimination of ammonia slip from technological water in power plants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2018, **379**(1), 012032. ISSN 1757-899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/379/1/012032

[4] CHROMKOVA, I, D KUBATOVA, P BOHM, R CECHMANEK, M DZUROV, I KUKLETOVA a T SIMBERA. Possibilities of using fly ash after denitrification to various types of building materials. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2022, **2341**(1), 012010. ISSN 1742-6596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/2341/1/012010

[5] *Impacts of Ammonia Contamination of Fly Ash on Disposal and Use* [online]. nedatováno. Dostupné z: www.epri.com

[6] RUBEL, Aurora M, Robert F RATHBONE a John M STENCEL. *Thermal Characteristics of Ammonia Release from Combustion Ash* [online]. nedatováno. Dostupné z: http://www.flyash.info

[7] Chemical and thermal methods for removing ammonia from fly ashes. *Czasopismo Techniczne* [online]. 2017, **6**. Dostupné z: doi:10.4467/2353737xct.17.085.6561

[8] VON DER HEIDE, Bernd. *SNCR Process-Best Available Technology for NOx Reduction in Waste to Energy Plants NOx Reduction in Waste to Energy Plants*. 2008.

[9] *Impacts of Ammonia Contamination of Fly Ash on Disposal and Use* [online]. nedatováno. Dostupné z: www.epri.com

[10] STRNADOVÁ, Nina a Václav JANDA. *Technologie vody I*. 2., přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-708-0348-7.

[11] BARTOŠ, Martin. *Analytická chemie I.* Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-723-7.

[12] SOMMER, Lumír. *Teoretické základy analytické chemie I*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1995. ISBN 80-214-0658-5.

[13] AL-ABRI, Mohammed Zaher, Buthayna AL-GHAFRI, Tanujjal BORA, Sergey DOBRETSOV, Joydeep DUTTA, Stefania CASTELLETTO, Lorenzo ROSA a Alberto BORETTI. Chlorination disadvantages and alternative routes for biofouling control in reverse osmosis desalination. *npj Clean Water* [online]. 2019, **2**, 1–16. Dostupné z: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:135267322

[14] SOMMER, Lumír. *Teoretické základy analytické chemie II*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1995. ISBN 80-214-0659-3.

[15] KALOUSKOVÁ, Nataša, KONFERENCE PITNÁ VODA 2008 (9 2008.06.02-05 TÁBOR) a KONFERENCE PITNÁ VODA Z ÚDOLNÍCH NÁDRŽÍ (9 2008.06.02-05 TÁBOR). *Sbornik Konference Pitná Voda 2008 9. pokračování Konferencí Pitná Voda z Údolních Nádrží, 2.6. - 5.6.2008 v Táboře*. B.m.: W & ET Team, 2008. ISBN 9788025420348.

[16] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. Vyd. 1. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.

[17] MIKULÁŠEK, Petr. *Tlakové membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-862-7.

[18] HELFER, Fernanda, Charles LEMCKERT a Yuri G ANISSIMOV. Osmotic power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, performance and trends – A review. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, **453**, 337–358. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.053

[19] HÜBNER, Pavel. *Úprava vody pro průmyslové účely*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-708-0624-9.

[20] ROUBÍČEK, Václav. *Uhlí*. Ostrava: Montanex, 2002. ISBN 80-7225-063-9.

[21] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0204-x.

[22] HAVLICA, J, J BRANDSTETR a I ODLER. Possibilities of Utilizing Solid Residues from Pressured Fluidized Bed Coal Combustion (PSBC) for the Production of Blended Cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1998, **28**(2), 299–307. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00258-5

[23] CHENG, Jun, Junhu ZHOU, Jianzhong LIU, Zhijun ZHOU, Zhenyu HUANG, Xinyu CAO, Xiang ZHAO a Kefa CEN. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2003, **29**(5), 381–405. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00030-3

[24] TOMITA, Akira. Suppression of nitrogen oxides emission by carbonaceous reductants. *Fuel Processing Technology* [online]. 2001, **71**(1), 53–70. ISSN 0378-3820. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00136-9

[25] *Skupina ČEZ, Výroční finanční zpráva za rok 2022. Zpráva o činnosti*. nedatováno.

[26] ŠILER, Pavel, Petr BAYER, Tomáš SEHNAL, Iva KOLÁŘOVÁ, Tomáš OPRAVIL a František ŠOUKAL. Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, **78**, 181–188. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.032

[27] AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2010, **36**(3), 327–363. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003

[28] HELA, Rudolf a Lenka BODNÁROVÁ. Development of High-Volume High Temperature Fly Ash Concrete (HVFAC). *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2015, **752–753**, 544–551. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.752-753.544

[29] ÇELIKTEN, Serhat, Mustafa SARIDEMIR a İbrahim ÖZGÜR DENEME. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated slag and slag + fly ash mortars exposed to high temperature. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **217**, 50–61. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.055

[30] TERZIĆ, Anja, Ljubica PAVLOVIĆ, Zagorka RADOJEVIĆ, Vladimir PAVLOVIĆ a Vojislav MITIĆ. Novel Utilization of Fly Ash for High-Temperature Mortars. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2015, **12**(1), 133–146. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.12135

[31] STRZAŁKOWSKA, E a Z ADAMCZYK. Influence of chemical composition of fly-ash cenospheres on their grains size. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2020, **17**(2), 809–818. ISSN 1735-1472. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-019-02512-2

[32] CHO, Young Keun, Sang Hwa JUNG a Young Cheol CHOI. Effects of chemical composition of fly ash on compressive strength of fly ash cement mortar. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **204**, 255–264. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.208

[33] ZERZOURI, Maroua, Saliha ALEHYEN, Rabah HAMZAOUI, Layella ZIYANI a Abdellatif LOUKILI. Durability of Moroccan fly ash-based geopolymer binder. *Materials Letters* [online]. 2021, **304**, 130673. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130673

[34] *ČSN EN 197-1 ED.2 Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnistvi. 35s. Třídící znak 72 2101.* 2012

[35] CHINDAPRASIRT, Prinya a Ubolluk RATTANASAK. Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer. *Waste Management* [online]. 2010, **30**(4), 667–672. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.09.040

[36] KNĚZEK, Josef. *Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů*. 1. vyd. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012. ISBN 978-80-87397-05-3.

[37] SOKOLAR, Radomir a Lucie VODOVA. The effect of fluidized fly ash on the properties of dry pressed ceramic tiles based on fly ash–clay body. *Ceramics International* [online]. 2011, **37**(7), 2879–2885. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.005

[38] DROCHYTKA, Rostislav a Vít ČERNÝ. Influence of fluidized bed combustion fly ash admixture on hydrothermal synthesis of tobermorite in the mixture with quartz sand, high temperature fly ash and lime. *Construction and Building Materials* [online]. 2020,

230, 117033. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117033

[39] MUNAWER, Muhammad Ehsan. Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. *Journal of Sustainable Mining* [online]. 2018, **17**(2), 87–96. ISSN 2300-3960. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jsm.2017.12.007

[40] RAMACHANDRAN, Bala, Richard G HERMAN, Sukwon CHOI, Harvey G STENGER, Charles E LYMAN a John W SALE. Testing zeolite SCR catalysts under protocol conditions for NOx abatement from stationary emission sources. *Catalysis Today* [online]. 2000, **55**(3), 281–290. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00252-7

[41] Skupina ČEZ, Výroční finanční zpráva za rok 2023. Zpráva o činnosti. nedatováno.

[42] GÓMEZ-GARCÍA, M A, V PITCHON a A KIENNEMANN. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NOx abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International* [online]. 2005, **31**(3), 445–467. ISSN 0160-4120. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.006

[43] *Air quality in Europe 2022* [online]. květen 2022 [vid. 2024-06-03]. Dostupné z: https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022

[44] AMOATEY, Patrick, Hamid OMIDVARBORNA, Mahad Said BAAWAIN a Abdullah AL-MAMUN. Emissions and exposure assessments of SOX, NOX, PM10/2.5 and trace metals from oil industries: A review study (2000–2018). *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2019, **123**, 215–228. ISSN 0957-5820. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.01.014

[45] BONINGARI, Thirupathi a Panagiotis G SMIRNIOTIS. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NOx abatement. *Current Opinion in Chemical Engineering* [online]. 2016, **13**, 133–141. ISSN 2211-3398. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.004

[46] DESANTES, J M, S MOLINA, R NOVELLA a M LOPEZ-JUAREZ. Comparative global warming impact and NOX emissions of conventional and hydrogen automotive propulsion systems. *Energy Conversion and Management* [online]. 2020, **221**, 113137. ISSN 0196-8904. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113137

[47] FU, Zaiguo, Huanhuan GAO, Zhuoxiong ZENG, Jiang LIU a Qunzhi ZHU. Generation characteristics of thermal NOx in a double-swirler annular combustor under various inlet conditions. *Energy* [online]. 2020, **200**, 117487. ISSN 0360-5442. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117487

[48] FENIMORE, C P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Symposium (International) on Combustion* [online]. 1971, **13**(1), 373–380. ISSN 0082-0784. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0082-0784(71)80040-1

[49] *Gas-phase combustion chemistry*. New York: Springer, 1999. ISBN 978-1-4612-7088-1.

[50] SRIVASTAVA, R K a W JOZEWICZ. Flue Gas Desulfurization: The State of the Art. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2001, **51**(12), 1676–1688. Dostupné z: doi:10.1080/10473289.2001.10464387

[51] SKÁLA, Zdeněk. *Ekologie v energetice*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1994. ISBN 80-214-0477-9.

[52] ANTHONY, E J a D L GRANATSTEIN. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2001, **27**(2), 215–236. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00021-6

[53] *Odsíření spalin* [online]. 2020 [vid. 2024-06-03]. Dostupné z: https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrarny/uhelna-elektrarna-podrobne/odsireni-spalin/vyklad

[54] ZHAO, Shilin, Yufeng DUAN, Ting YAO, Meng LIU, Jianhong LU, Houzhang TAN, Xuebin WANG a Lituo WU. Study on the mercury emission and transformation in an ultra-low emission coal-fired power plant. *Fuel* [online]. 2017, **199**, 653–661. ISSN 0016-2361. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.038

[55] WANG, Jiawei, Yongsheng ZHANG, Tao WANG, Hong XU a Wei-Ping PAN. Effect of modified fly ash injection on As, Se, and Pb emissions in coal-fired power plant. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **380**, 122561. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122561

[56] WU, Yujia, Zhenyao XU, Xinlei HUANG, Siqi LIU, Minghui TANG a Shengyong LU. A typical 300 MW ultralow emission coal-fired power plant: source, distribution, emission, and control of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fuel* [online]. 2022, **326**, 125052. ISSN 0016-2361. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125052

[57] YU, Haofei, Alex GUENTHER, Dasa GU, Carsten WARNEKE, Chris GERON, Allen GOLDSTEIN, Martin GRAUS, Thomas KARL, Lisa KASER, Pawel MISZTAL a Bin YUAN. Airborne measurements of isoprene and monoterpene emissions from southeastern U.S. forests. *Science of The Total Environment* [online]. 2017, **595**, 149–158. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.262

[58] LI, Xiuquan, Li ZHANG, Zhongqing YANG, Peng WANG, Yunfei YAN a Jingyu RAN. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. *Separation and Purification Technology* [online]. 2020, **235**, 116213. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213

[59] GAŁĘZOWSKA, Grażyna, Milena CHRANIUK a Lidia WOLSKA. In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2016, **77**, 14–22. ISSN 0165-9936. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.012

[60] *European Environment Agency, Level of ambition with respect to SO2, Dust and NOx emission levels in the LCPD, the IPPCD and the IED* [online]. prosinec 2018 [vid. 2024-

06-04]. Dostupné z: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/level-of-ambition-with-respect

[61] CAVALIERE, Antonio a Mara DE JOANNON. Mild Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2004, **30**(4), 329–366. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.003

[62] LING, Zhongqian, Hao ZHOU a Tao REN. Effect of the flue gas recirculation supply location on the heavy oil combustion and NOx emission characteristics within a pilot furnace fired by a swirl burner. *Energy* [online]. 2015, **91**, 110–116. ISSN 0360-5442. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.025

[63] MOHD ARSHAD, Aizam Shahroni, Yuzuru NADA, Yoshiyuki KIDOGUCHI, Shota NAKAMATSU a Katsuki ONODA. Experimental investigation of nitrogen oxide emissions from emulsified fuel combustion incorporating a rapid internal mixing injector by using temperature–time scaling. *Fuel* [online]. 2019, **257**, 116017. ISSN 0016-2361. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116017

[64] NORMANN, Fredrik, Klas ANDERSSON, Bo LECKNER a Filip JOHNSSON. Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2009, **35**(5), 385–397. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.04.002

[65] GHOLAMI, Fatemeh, Martin TOMAS, Zahra GHOLAMI a Mohammadtaghi VAKILI. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **714**, 136712. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136712

[66] BAE, Sang Wook, Seon Ah ROH a Sang Done KIM. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process. *Chemosphere* [online]. 2006, **65**(1), 170–175. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.040

[67] LEE, Seungmoon, Kwinam PARK, Jin-won PARK a Byung-Hwan KIM. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. *Combustion and Flame* [online]. 2005, **141**(3), 200–203. ISSN 0010-2180. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.01.004

[68] NIU, Shengli, Kuihua HAN a Chunmei LU. An experimental study on the effect of operating parameters and sodium additive on the NOxOUT Process. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2011, **89**(2), 121–126. ISSN 0957-5820. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.01.001

[69] CAI, Jianjun, Wenheng ZHENG a Quan WANG. Effects of hydrogen peroxide, sodium carbonate, and ethanol additives on the urea-based SNCR process. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **772**, 145551. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145551

[70] YANG, Weijuan, Junhu ZHOU, Zhijun ZHOU, Zhenchao CHEN, Jianzhong LIU a Kefa CEN. Action of oxygen and sodium carbonate in the urea-SNCR process. *Combustion*

and Flame [online]. 2009, **156**(9), 1785–1790. ISSN 0010-2180. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.06.008

[71] HUANG, Wei Gang, Jing Ji LI a Hai Rui YANG. DeNOx Technology Selection and Optimal Design of SNCR System for a 300MWe CFB Boiler. In: *Power and Energy Systems III* [online]. B.m.: Trans Tech Publications Ltd, 2014, s. 7–12. Applied Mechanics and Materials. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.492.7

[72] FU, Shi-long, Qiang SONG a Qiang YAO. Study on the catalysis of CaCO3 in the SNCR deNOx process for cement kilns. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **262**, 9–17. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.048

[73] GLARBORG, Peter, Per G KRISTENSEN, Søren H JENSEN a Kim DAM-JOHANSEN. A flow reactor study of HNCO oxidation chemistry. *Combustion and Flame* [online]. 1994, **98**(3), 241–258. ISSN 0010-2180. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90239-9

[74] BLEJCHAŘ, T. a D. DOLNÍČKOVÁ. Numerical Simulation of SNCR Technology with Simplified Chemical Kinetics Model. *EPJ Web of Conferences* [online]. 2013, **45**, 01015. ISSN 2100-014X. Dostupné z: doi:10.1051/epjconf/20134501015

[75] WANG, Yanfang, Bingwei CHEN, Yusong ZHU, Lijun FU, Yuping WU a Teunis VAN REE. 13 - Metal oxides in energy-saving smart windows. In: Yuping WU, ed. *Metal Oxides in Energy Technologies* [online]. B.m.: Elsevier, 2018, Metal Oxides, s. 341–360. ISBN 978-0-12-811167-3. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811167-3.00013-4

[76] TIAN, Wei, Hangsheng YANG, Xiaoyu FAN a Xiaobin ZHANG. Catalytic reduction of NOx with NH3 over different-shaped MnO2 at low temperature. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **188**(1), 105–109. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.078

[77] GUAN, Bin, Reggie ZHAN, He LIN a Zhen HUANG. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NOx from diesel engine exhaust. *Applied Thermal Engineering* [online]. 2014, **66**(1), 395–414. ISSN 1359-4311. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.02.021

[78] CAI, Xuanxuan, Wei SUN, Waqas Qamar ZAMAN, Limei CAO a Ji YANG. Limited Ce doped Ni–Co as a highly efficient catalyst for H2-SCR of NO with good resistance to SO2 and H2O at low temperature. *RSC Adv.* [online]. 2016, **6**(94), 91930–91939. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA20236E

[79] BRAUN, Peter, Jürgen GEBHARD, Frank-Michael MATYSIK a Hans-Peter RABL. Potential Technical Approaches for Improving Low-Temperature NO_x Conversion of Exhaust Aftertreatment Systems. *Chemie Ingenieur Technik* [online]. 2018, **90**(6), 762–773. ISSN 0009-286X. Dostupné z: doi:10.1002/cite.201700122

[80] BURCH, R a M D COLEMAN. An investigation of the NO/H2/O2 reaction on noble-metal catalysts at low temperatures under lean-burn conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 1999, **23**(2), 115–121. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00073-9

[81] CHENG, Xingxing a Xiaotao T BI. A review of recent advances in selective catalytic NOx reduction reactor technologies. *Particuology* [online]. 2014, **16**, 1–18. ISSN 1674-2001. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.01.006

[82] YAO, Xiaojiang, Changjin TANG, Zeyang JI, Yue DAI, Yuan CAO, Fei GAO, Lin DONG a Yi CHEN. Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of Ce0.67M0.33O2 (M = Zr4+, Ti4+, Sn4+) solid solutions for NO removal by CO. *Catal. Sci. Technol.* [online]. 2013, **3**(3), 688–698. Dostupné z: doi:10.1039/C2CY20610B

[83] SREEKANTH, Pavani M. a Panagiotis G. SMIRNIOTIS. Selective Reduction of NO with CO Over Titania Supported Transition Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Letters* [online]. 2008, **122**(1–2), 37–42. ISSN 1011-372X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-007-9365-5

[84] GUO, Chao, Yingwei ZHANG, Xianqiang YOU, Xue CHEN a Yang ZHANG. Optimal control of continuous annealing process using PSO. In: *2009 IEEE International Conference on Automation and Logistics* [online]. 2009, s. 602–605. Dostupné z: doi:10.1109/ICAL.2009.5262851

[85] LICKI, J, A G CHMIELEWSKI, E ILLER, Z ZIMEK, J MAZUREK a L SOBOLEWSKI. Electron-beam flue-gas treatment for multicomponent air-pollution control. *Applied Energy* [online]. 2003, **75**(3), 145–154. ISSN 0306-2619. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0306-2619(03)00027-8

[86] LIU, Yue, Ji-Wei WANG, Jian ZHANG, Ting-Ting QI, Guang-Wen CHU, Hai-Kui ZOU a Bao-Chang SUN. NOx removal by non-thermal plasma reduction: experimental and theoretical investigations. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* [online]. 2022, **16**(10), 1476–1484. ISSN 2095-0179. Dostupné z: doi:10.1007/s11705-022-2165-z

[87] NGUYEN, Thanh D B, Young-Il LIM, Won-Hyeon EOM, Seong-Joon KIM a Kyung-Seun YOO. Experiment and CFD simulation of hybrid SNCR–SCR using urea solution in a pilot-scale reactor. *Computers & Chemical Engineering* [online]. 2010, **34**(10), 1580–1589. ISSN 0098-1354. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.12.012

[88] EDITORS JOHN L. PROVIS, Jannie S.J VAN DEVENTER. *Alkali activated materials, state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. Dordrecht: Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7671-5.

[89] SHI, Caijun, Pavel V KRIVENKO a Della ROY. *Alkali activated cements and concretes*. London: Taylor & Francis, 2006. ISBN 04-157-0004-3.

[90] BÍLEK, Vlastimil, Radoslav NOVOTNÝ, Jan KOPLÍK, Martin KADLEC a Lukáš KALINA. Philosophy of rational mixture proportioning of alkali-activated materials validated by the hydration kinetics of alkali-activated slag and its microstructure. *Cement and Concrete Research* [online]. 2023, **168**, 107139. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107139

[91] KURDOWSKI WIESŁAW. *Cement and concrete chemistry*. Springer. 2014.

[92] WANG, Shao-Dong, Karen L SCRIVENER a P L PRATT. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* [online]. 1994, **24**(6), 1033–1043. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4

[93] 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* [online]. 2016, **9**(7), 533. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma9070533

[94] BÍLEK, Vlastimil, Petr HRUBÝ, Valeriia ILIUSHCHENKO, Jan KOPLÍK, Jakub KŘÍKALA, Michal MARKO, Jan HAJZLER a Lukáš KALINA. Experimental Study of Slag Changes during the Very Early Stages of Its Alkaline Activation. *Materials* [online]. 2021, **15**(1), 231. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15010231

[95] SHI, Caijun, Pavel V KRIVENKO a Della ROY. *Alkali activated cements and concretes*. London: Taylor & Francis, 2006. ISBN 04-157-0004-3.

[96] VOHLÍDAL, Jiří a Karel ŠTULÍK. *Chemické a analytické tabulky*. Vyd. 1. Praha: Grada, 1999. ISBN 80-7169-855-5.

[97] BÍLEK, Vlastimil. *Alkalicky aktivované systémy*. 2017

[98] SHI, Caijun a Robert L. DAY. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, **25**(6), 1333–1346. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(95)00126-W

[99] ZHANG, Jianguo, John L PROVIS, Dingwu FENG a Jannie S J VAN DEVENTER. Geopolymers for immobilization of Cr6+, Cd2+, and Pb2+. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **157**(2), 587–598. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.053

[100] LI, Feihu, Qin LI, Jianping ZHAI a Guanghong SHENG. Effect of Zeolitization of CFBC Fly Ash on Immobilization of Cu^{2+}, Pb^{2+}, and Cr^{3+}. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2007, **46**(22), 7087–7095. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie070218v

[101] ZHANG, Yunsheng, Wei SUN, Wei SHE a Guowei SUN. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of fly ash based gepolymer. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* [online]. 2009, **24**(5), 819–825. ISSN 1000-2413. Dostupné z: doi:10.1007/s11595-009-5819-5

[102] DEJA, Jan. Immobilization of Cr6+, Cd2+, Zn2+ and Pb2+ in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research* [online]. 2002, **32**(12), 1971–1979. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(02)00904-3

[103] 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* [online]. 2017, **321**, 281–289. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.019

[104] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., A. PALOMO, D. E. MACPHEE a E. E. LACHOWSKI. Fixing Arsenic in Alkali-Activated Cementitious Matrices. *Journal of the American*

Ceramic Society [online]. 2005, **88**(5), 1122–1126. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00224.x

[105] *ČSN ISO 5664 (757449) Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Odměrná metoda po destilaci. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 8s. Třídící znak 757449.* 1994

[106] HAJZLER, Jan. *Možnosti eliminace čpavkového skluzu v technologických vodách elektráren*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. 2016

[107] BŘEZINA, F. *Cvičení z preparativní anorganické chemie*. 5. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, 1992. ISBN 80-7067-173-4.

[108] HAJZLER, J, R NOVOTNY, T OPRAVIL a P PTACEK. Possibilities of ammonium ions fixation into mixed binders. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2019, **583**(1), 012001. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/583/1/012001

[109] HAJZLER, J, R NOVOTNÝ, T OPRAVIL a P PTÁČEK. *Possibilities of fixation of ammonium ions from high-temperature fly ash into mixed binders*. nedatováno.

[110] BÍLEK, Vlastimil, Lukáš KALINA, Richard DVOŘÁK, Radoslav NOVOTNÝ, Jiří ŠVEC, Jiří MÁSILKO a František ŠOUKAL. Correlating Hydration of Alkali-Activated Slag Modified by Organic Additives to the Evolution of Its Properties. *Materials* [online]. 2023, **16**(5), 1908. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma16051908

[111] EHRHARDT, Claus, Mimoza GJIKAJ a Wolfgang BROCKNER. Thermal decomposition of cobalt nitrato compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra. *Thermochimica Acta* [online]. 2005, **432**(1), 36–40. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2005.04.010

[112] BERG, Rolf W., David H. KERRIDGE a Peter H. LARSEN. NaNO2 + NaNO3 Phase Diagram: New Data from DSC and Raman Spectroscopy. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. 2006, **51**(1), 34–39. ISSN 0021-9568. Dostupné z: doi:10.1021/je050105n

[113] KRAMER, C. M. Thermal Decomposition of NaNO3 and KNO3 *. *ECS Proceedings Volumes* [online]. 1981, **1981–9**(1), 494–505. ISSN 0161-6374. Dostupné z: doi:10.1149/198109.0494PV

[114] SVOBODOVA-SEDLACKOVA, Adela, Sergio HUETE-HERNÁNDEZ, Alejandro CALDERÓN, Camila BARRENECHE, Pablo GAMALLO a Ana Inés FERNANDEZ. Effect of Nanoparticles on the Thermal Stability and Reaction Kinetics in Ionic Nanofluids. *Nanomaterials* [online]. 2022, **12**(10), 1777. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano12101777

[115] MOTOHASHI, T., Y. KATSUMATA, T. ONO, R. KANNO, M. KARPPINEN a H. YAMAUCHI. Synthesis and Properties of CoO2, the x = 0 End Member of the LixCoO2 and NaxCoO2 Systems. *Chemistry of Materials* [online]. 2007, **19**(21), 5063–5066. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm0702464

[116] MOLENDA, Janina. Electronic structure 'engineering' in the development of materials for Li-ion and Na-ion batteries. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2017, **8**(1), 015007. ISSN 2043-6262. Dostupné z: doi:10.1088/2043-6254/aa5955

[117] MOLENDA, Janina, Dominika BASTER, Marcin MOLENDA, Konrad ŚWIERCZEK a Janusz TOBOLA. Anomaly in the electronic structure of the NaxCoO2−y cathode as a source of its step-like discharge curve. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2014, **16**(28), 14845. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/c3cp55223c

[118] JAKUBCZYK, E M, A MAPP, C C CHUNG, C L SANSOM, J L JONES a R A DOREY. Enhancing thermoelectric properties of NaCo2O4 ceramics through Na pre-treatment induced nano-decoration. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **788**, 91–101. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.199

[119] LI, Chaozhen, Nan YAN, Yaokun YE, Zhixing LV, Xiang HE, Jinhong HUANG a Nan ZHANG. Thermal Analysis and Stability of Boron/Potassium Nitrate Pyrotechnic Composition at 180 °C. *Applied Sciences* [online]. 2019, **9**(17), 3630. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app9173630

[120] FREEMAN, Eli S. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Potassium Nitrate and of the Reaction between Potassium Nitrite and Oxygen [1a]. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1957, **79**(4), 838–842. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja01561a015

[121] ANIL RUGUNANAN, L a Michael E BROWN. *REACTIONS OF POWDERED SILICON WITH SOME PYROTECHNIC OXIDANTS*. 1991.

[122] BARBESCHI, M., L. BENCIVENNI a F. RAMONDO. IR matrix spectra of CsNO2, RbNO2, KNO2, and NaNO2. The structure of CsNO2. *Chemical Physics* [online]. 1987, **112**(3), 387–392. ISSN 03010104. Dostupné z: doi:10.1016/0301-0104(87)85107-8

[123] HAMMAD, Talaat Moussa. Infrared absorption spectra studies in (NaNO3 –NaNO2) system. *Annalen der Physik* [online]. 2002, **514**(6), 435–441. ISSN 0003-3804. Dostupné z: doi:10.1002/andp.20025140602

[124] NGA, Nguyen Kim, Nguyen Thi THUY CHAU a Pham Hung VIET. Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* [online]. 2020, **5**(1), 65–72. ISSN 2468-2179. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.009

[125] AHMED, Hawzhin T. a Omed Gh. ABDULLAH. Structural and ionic conductivity characterization of PEO:MC-NH4I proton-conducting polymer blend electrolytes based films. *Results in Physics* [online]. 2020, **16**, 102861. ISSN 22113797. Dostupné z: doi:10.1016/j.rinp.2019.102861

[126] PTÁČEK, Petr, František ŠOUKAL, Tomáš OPRAVIL, Eva BARTONÍČKOVÁ a Jaromír WASSERBAUER. The formation of feldspar strontian (SrAl2Si2O8) via ceramic route: Reaction mechanism, kinetics and thermodynamics of the process.

Ceramics International [online]. 2016, **42**(7), 8170–8178. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.024

[127] FIEDLEROVÁ, Michaela, Rostislav DROCHYTKA a Pavel DOHNÁLEK. Utilization of Fly Ash in High Performance Floor Screed Based on Cement and its Influence on Physical Mechanical Properties. *Materials Science Forum* [online]. 2016, **865**, 201–205. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.865.201

[128] PTÁČEK, Petr, Tomáš OPRAVIL, František ŠOUKAL a Jan HAJZLER. Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty pomocí hexanitrokobaltitanu sodného. 307019. 2017. Česká republika.

[129] KUCHARCZYKOVÁ, Barbara, Petr NÁPRAVNÍK, Dalibor KOCÁB, Dominik LISZTWAN, Pavel ROVNANÍK, Jan HAJZLER a Vlastimil BÍLEK. Comprehensive study of moist curing duration and activator type on mechanical properties, shrinkage, and cracking of alkali-activated slag. *Construction and Building Materials* [online]. 2024, **416**, 135199. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2024.135199

[130] RASHAD, A.M., Y. BAI, P.A.M. BASHEER, N.B. MILESTONE a N.C. COLLIER. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2013, **37**, 20–29. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010

[131] COPPOLA, Luigi, Denny COFFETTI, Elena CROTTI, Raffaella DELL'AVERSANO, Gabriele GAZZANIGA a Tommaso PASTORE. Influence of Lithium Carbonate and Sodium Carbonate on Physical and Elastic Properties and on Carbonation Resistance of Calcium Sulphoaluminate-Based Mortars. *Applied Sciences* [online]. 2019, **10**(1), 176. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app10010176

[132] ŽIVICA, Vladimír. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. *Construction and Building Materials* [online]. 2007, **21**(7), 1463–1469. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.07.002

[133] HAJZLER, J, V Bilek JR, J KOTRLA a B KUCHARCZYKOVA. Influence of activator type and slag volume fraction on properties of alkali-activated slag pastes. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2022, **2341**(1), 012013. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/2341/1/012013

[134] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A, J G PALOMO a F PUERTAS. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research* [online]. 1999, **29**(8), 1313–1321. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4

[135] DURAN ATIŞ, Cengiz, Cahit BILIM, Özlem ÇELIK a Okan KARAHAN. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials* [online]. 2009, **23**(1), 548–555. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011

[136] YUAN, B., Q.L. YU a H.J.H. BROUWERS. Evaluation of slag characteristics on the reaction kinetics and mechanical properties of Na 2 CO 3 activated slag. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **131**, 334–346. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.074

[137] BERNAL, Susan A., John L. PROVIS, Rupert J. MYERS, Rackel SAN NICOLAS a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures* [online]. 2015, **48**(3), 517–529. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-014-0412-6

[138] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., F. PUERTAS a A. ARTEAGA. Determination of Kinetic Equations of Alkaline Activation of Blast Furnace Slag by Means of Calorimetric Data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 1998, **52**(3), 945–955. ISSN 14182874. Dostupné z: doi:10.1023/A:1010172204297

[139] CHAOUCHE, Mohend, Xiao Xiao GAO, Martin CYR, Marine COTTE a Laurent FROUIN. On the origin of the blue/green color of blast-furnace slag-based materials: Sulfur K-edge <scp>XANES</scp> investigation. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2017, **100**(4), 1707–1716. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.14670

[140] LE CORNEC, Domitille, Qirong WANG, Laurence GALOISY, Guillaume RENAUDIN, Laurent IZORET a Georges CALAS. Greening effect in slag cement materials. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2017, **84**, 93–98. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.08.017

[141] GARCÍA LODEIRO, I, D E MACPHEE, A PALOMO a A FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, **39**(3), 147–153. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.003

[142] GARCÍA-LODEIRO, Ines, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. Teresa BLANCO a Angel PALOMO. FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2008, **45**(1), 63–72. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-007-1643-6

[143] ELLERBROCK, Ruth, Mathias STEIN a Jörg SCHALLER. Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR. *Scientific Reports* [online]. 2022, **12**(1), 11708. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-022-15882-4

[144] YU, Ping, R. James KIRKPATRICK, Brent POE, Paul F. MCMILLAN a Xiandong CONG. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1999, **82**(3), 742–748. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01826.x

[145] KAPELUSZNA, Ewa, Łukasz KOTWICA, Agnieszka RÓŻYCKA a Łukasz GOŁEK. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **155**, 643–653. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091

[146] ROVNANÍK, Pavel, Pavla ROVNANÍKOVÁ, Martin VYŠVAŘIL, Stefania GRZESZCZYK a Elżbieta JANOWSKA-RENKAS. Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **188**, 924–933. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.150

[147] SEDIRA, Naim a João CASTRO-GOMES. Low Liquid-to-solid Ratio of Mining Waste and Slag Binary Alkali-activated Material. *KnE Engineering* [online]. 2020. ISSN 2518-6841. Dostupné z: doi:10.18502/keg.v5i5.6941

[148] GARCIA-LODEIRO, I, A PALOMO, A FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a D E MACPHEE. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na2O–CaO–Al2O3–SiO2–H2O. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(9), 923–931. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006

[149] ONISEI, S, Y PONTIKES, T VAN GERVEN, G N ANGELOPOULOS, T VELEA, V PREDICA a P MOLDOVAN. Synthesis of inorganic polymers using fly ash and primary lead slag. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, **205–206**, 101–110. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.039

[150] BORA, Jayanta, Pratibha DEKA, Pranamika BHUYAN, Kali Prasad SARMA a Raza Rafiqul HOQUE. Morphology and mineralogy of ambient particulate matter over mid-Brahmaputra Valley: application of SEM–EDX, XRD, and FTIR techniques. *SN Applied Sciences* [online]. 2021, **3**(1), 137. ISSN 2523-3963. Dostupné z: doi:10.1007/s42452-020-04117-8

[151] KIEFER, Johannes, Alexander STÄRK, Agnita KIEFER a Heike GLADE. Infrared Spectroscopic Analysis of the Inorganic Deposits from Water in Domestic and Technical Heat Exchangers. *Energies* [online]. 2018, **11**(4), 798. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en11040798

[152] THEODOSOGLOU, E., A. KORONEOS, T. SOLDATOS, T. ZORBA a K. M. PARASKEVOPOULOS. COMPARATIVE FOURIER TRANSFORM INFRARED AND X-RAY POWDER DIFFRACTION ANALYSIS OF NATURALLY OCCURRED K-FELDSPARS. *Bulletin of the Geological Society of Greece* [online]. 2017, **43**(5), 2752. ISSN 2529-1718. Dostupné z: doi:10.12681/bgsg.11681

[153] USHEROV-MARSHAK, Aleksandr, Danutė VAIČIUKYNIENĖ, Pavel KRIVENKO a Girts BUMANIS. Calorimetric Studies of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Cements at Early Hydration Processes in the Temperature Range of 20–80 °C. *Materials* [online]. 2021, **14**(19), 5872. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14195872

[154] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. a A. PALOMO. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2005, **86**(1–3), 207–214. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2005.05.057

[155] KALINA, Lukáš, Vlastimil BÍLEK, Martin SEDLAČÍK, Vladislav CÁBA, Jiří SMILEK, Jiří ŠVEC, Eva BARTONÍČKOVÁ, Pavel ROVNANÍK a Josef FLÁDR. Physico-Chemical Properties of Lithium Silicates Related to Their Utilization for

Concrete Densifiers. *Materials* [online]. 2023, **16**(6), 2173. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma16062173

[156] ROZOV, K, U BERNER, C TAVIOT-GUEHO, F LEROUX, G RENAUDIN, D KULIK a L W DIAMOND. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite–pyroaurite solid-solution series. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, **40**(8), 1248–1254. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.031

[157] HAHA, M. Ben, B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT a F. WINNEFELD. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(9), 955–963. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2011.05.002

[158] HAHA, M. Ben, B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT a F. WINNEFELD. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al2O3. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, **42**(1), 74–83. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2011.08.005

[159] BEN HAHA, M, G LE SAOUT, F WINNEFELD a B LOTHENBACH. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(3), 301–310. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.016

[160] DUAN, Kairui, Ze LIU, Xiang LI, Dongmin WANG, Wanlin CAO a Yuxi ZHAO. Understanding the role of calcium silicate slag in sodium carbonate-activated green materials: Influence on kinetics, strength, and efflorescence. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2024, **450**, 141924. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141924

[161] GRUSKOVNJAK, Astrid, Barbara LOTHENBACH, Frank WINNEFELD, Beat MÜNCH, Renato FIGI, Suz-Chung KO, Michael ADLER a Urs MÄDER. Quantification of hydration phases in supersulfated cements: review and new approaches. *Advances in Cement Research* [online]. 2011, **23**(6), 265–275. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.2011.23.6.265

[162] AZIZ, Ikmal Hakem, Mohd Mustafa Al Bakri ABDULLAH, Cheng-Yong HEAH a Yun-Ming LIEW. Behaviour changes of ground granulated blast furnace slag geopolymers at high temperature. *Advances in Cement Research* [online]. 2020, **32**(10), 465–475. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/jadcr.18.00162

[163] HEIKAL, # Mohamed a Sahar M IBRAHIM. *CHARACTERISTICS AND DURABILITY OF ALKALI ACTIVATED SLAG-MICROSILICA PASTES SUBJECTED TO SULPHATE AND CHLORIDE IONS ATTACK*. 2015.

[164] XU, Pinjing, Wenhuan LIU, Hui LI a Yanxin CHEN. Thermal decomposition mechanism and characterization of phosphogypsum in suspension under multifactor coupling effect. *Case Studies in Construction Materials* [online]. 2024, **20**, e02861. ISSN 2214-5095. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e02861

[165] REN, Qianqian, Yuzhu ZHANG, Yue LONG, Zongshu ZOU a Jingjing PEI. Crystallisation behaviour of blast furnace slag modified by adding fly ash. *Ceramics International* [online]. 2018, **44**(10), 11628–11634. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.237

[166] YASIPOURTEHRANI, Sara, Vladimir STREZOV, Sergey BLIZNYUKOV a Tim EVANS. Investigation of thermal properties of blast furnace slag to improve process energy efficiency. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, **149**, 137–145. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.052

[167] FREDERICCI, C, E D ZANOTTO a E C ZIEMATH. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2000, **273**(1), 64–75. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00145-9

[168] ZHOU, Shiming, Chunqin TAN, Yuan GAO, Yang LI a Shenglai GUO. One-part alkali activated slag using Ca(OH)2 and Na2CO3 instead of NaOH as activator: more excellent compressive strength and microstructure. *Materials Research Express* [online]. 2021, **8**(8), 085501. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ac16f4

[169] KE, Xinyuan, Susan A BERNAL a John L PROVIS. Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. *Cement and Concrete Research* [online]. 2016, **81**, 24–37. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.012

[170] TAN, Hongbo, Xiufeng DENG, Xingyang HE, Junjie ZHANG, Xun ZHANG, Ying SU a Jin YANG. Compressive strength and hydration process of wet-grinded granulated blast-furnace slag activated by sodium sulfate and sodium carbonate. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2019, **97**, 387–398. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.01.012

[171] NICOLAS, Rackel San, John L. PROVIS, Susan A. BERNAL a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator. *Advances in Cement Research* [online]. 2015, 1–12. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.15.00013

[172] LOSTE, Eva, Rory M WILSON, Ram SESHADRI a Fiona C MELDRUM. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2003, **254**(1), 206–218. ISSN 0022-0248. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01153-9

[173] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. a F. PUERTAS. Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature. *Advances in Cement Research* [online]. 2001, **13**(3), 115–121. ISSN 0951-7197. Dostupné z: doi:10.1680/adcr.2001.13.3.115

[174] TAN, Hongbo, Xiufeng DENG, Xingyang HE, Junjie ZHANG, Xun ZHANG, Ying SU a Jin YANG. Compressive strength and hydration process of wet-grinded granulated blast-furnace slag activated by sodium sulfate and sodium carbonate. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2019, **97**, 387–398. ISSN 0958-9465. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.01.012

[175] WALLING, Sam A., Susan A. BERNAL, Laura J. GARDNER, Hajime KINOSHITA a John L. PROVIS. Blast furnace slag-Mg(OH) $_2$ cements activated by sodium carbonate. *RSC Advances* [online]. 2018, **8**(41), 23101–23118. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA03717E

[176] JIAO, Zhenzhen, Ying WANG, Wenzhong ZHENG a Wenxuan HUANG. Effect of dosage of sodium carbonate on the strength and drying shrinkage of sodium hydroxide based alkali-activated slag paste. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **179**, 11–24. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.194

[177] BERNAL, Susan A., John L. PROVIS, Brant WALKLEY, Rackel SAN NICOLAS, John D. GEHMAN, David G. BRICE, Adam R. KILCULLEN, Peter DUXSON a Jannie S.J. VAN DEVENTER. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, **53**, 127–144. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2013.06.007

[178] ESCALANTE-GARCÍA, Jose I., Antonio F. FUENTES, Alexander GOROKHOVSKY, Pedro E. FRAIRE-LUNA a Guillermo MENDOZA-SUAREZ. Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, **86**(12), 2148–2153. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x

[179] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana, Francisca PUERTAS, Isabel SOBRADOS a Jesús SANZ. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, **86**(8), 1389–1394. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x

[180] BÍLEK, Vlastimil, Lukáš KALINA, Radoslav NOVOTNÝ, Jakub TKACZ a Ladislav PAŘÍZEK. Some Issues of Shrinkage-Reducing Admixtures Application in Alkali-Activated Slag Systems. *Materials* [online]. 2016, **9**(6), 462. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma9060462

[181] LI, Zhenming, Tianshi LU, Xuhui LIANG, Hua DONG a Guang YE. Mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated slag and fly ash pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2020, **135**, 106107. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106107

[182] KEULEN, A, Q L YU, S ZHANG a S GRÜNEWALD. Effect of admixture on the pore structure refinement and enhanced performance of alkali-activated fly ash-slag concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **162**, 27–36. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.136

[183] DONG, H., P. GAO a G. YE. Characterization and comparison of capillary pore structures of digital cement pastes. *Materials and Structures* [online]. 2017, **50**(2), 154. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-017-1023-9

[184] YANG, Jingbin, Dongxu LI a Yuan FANG. Effect of synthetic CaO-Al2O3-SiO2-H2O on the early-stage performance of alkali-activated slag. *Construction and Building*

Materials [online]. 2018, **167**, 65–72. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.148

[185] OUYANG, Xiaowei, Yuwei MA, Ziyang LIU, Jianjun LIANG a Guang YE. Effect of the Sodium Silicate Modulus and Slag Content on Fresh and Hardened Properties of Alkali-Activated Fly Ash/Slag. *Minerals* [online]. 2019, **10**(1), 15. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min10010015

[186] FENG, Bai, Meng GUOLIN, Yuan YUAN, Liu CHANGSHEN, Wang ZHEN a Liu JIAN. Role of macropore size in the mechanical properties and in vitro degradation of porous calcium phosphate cements. *Materials Letters* [online]. 2010, **64**(18), 2028–2031. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.008

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS - alkalicky aktivovaná struska

ATR - metoda zeslabené totální reflektance

BET - Brunauer-Emmett-Teller

C-(A)-S-H - $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$

DTA - diferenční termická analýza

DV - demineralizovaná voda

EDS - energiově disperzní spektrometr

FT-IR - infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

IC - iontová chromatografie

ICP – OES - optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

NMCOs - nemetanové těkavé organické sloučeniny

NO_x - oxidy dusíku

PE - polyethylen

S_{BET} - specifický měrný povrch metodou BET

SCR - selektivní katalytický redukce

SEM - skenovací elektronová mikroskopie

SNCR - selektivní nekatalytická redukce

SO_x - oxidy síry

SV - sádrovcová voda

Tg - termogravimetrie

XRD - rentgenová difrakční analýza

VEP - vedlejší energetické produkty

VOCs - těkavé organické sloučeniny

9 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Diagram oblastí převažující stability v systému $NH3 - NH4 + -NO2 - -NO3 -$ při teplotě (a) 0 °C a (b) 25 °C při I = 0 13
Obr. 2 Nelogaritmický distribuční diagram nedisociovaného amoniaku zobrazující závislost distribučního koeficientu $\delta(NH_3)$ na pH v rozmezí teploty od 0 do 40 °C při iontové síle roztoku I = 0.01. 13
Obr. 3 Vývoj amoniaku z popílku, kde byly zavedeny metody SNCR a SCR, převzato a upraveno z [6]. 15
Obr. 4 Porovnání vývoje uvolňování amoniaku z popílků ze SNCR a SCR se směsí nekontaminováno popílku a amonné soli, převzato z [6] 16
Obr. 5 Redukce NO_x jako funkce teploty, převzato a upraveno z [8] 17
Obr. 6 Křivka zlomu chlorace, převzato a upraveno z [13] 20
Obr. 7 Schematické znázornění čtyř osmotických procesů, převzato z [18] 23
Obr. 8 Klasifikace uhelných ohnišť, převzato z [20] 24
Obr. 9 SEM snímek vysokoteplotního popílku z elektrárny Tušimice 26
Obr. 10 SEM snímek fluidního lóžového popílku z elektrárny z Tisová 27
Obr. 11 SEM snímek fluidního úletového popílku z elektrárny Tisová. 28
Obr. 12 Termodynamická rovnováha mezi NO a NO_2 z počáteční směsi plynů 500 ppm NO_2, 5 % O_2 a 10 % vody, převzato z [42] 30
Obr. 13 Vznik NO_x v závislosti na teplotě hoření, převzato z [49] 31
Obr. 14 Mokrá vápencová vypírka, převzato z [53] 33
Obr. 15 Vývoj vybraných emisí od roku 2005, převzato a upraveno z [43], kde NMCOs jsou nemetanové těkavé organické sloučeniny 34
Obr. 16 Vývoj emisních limitů NO_x, převzato z [60], kde LCPD je evropská směrnice o velkých spalovacích zařízení z roku 2001, IPPCD je integrovaná směrnice o prevenci a omezování znečištění z roku 2008 a IED je směrnice o průmyslových emisích z roku 2010 35
Obr. 17 Jednotlivé metody snižování emisí NO_x, převzato z [65] 37
Obr. 18 Porovnání teplotních okének močoviny a amoniaku, převzato a upraveno z [71] 38
Obr. 19 Mechanismy vybraných činidel, převzato a upraveno z [74] 39
Obr. 20 Jednotlivé typy hydratace AAS, převzato z [98] 44
Obr. 21 Schéma první části experimentu 50
Obr. 22 Schéma druhé části experimentu 52
Obr. 23 Zrání jednotlivých namíchaných vzorků alkalicky aktivované strusky 53
Obr. 24 Odformované a zabalené vzorky alkalicky aktivované strusky připravené na další testy 54
Obr. 25 Termická analýza $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 60
Obr. 26 Termická analýza $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ 62
Obr. 27 Termická analýza $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 64
Obr. 28 Porovnání vzhledu komplexních sloučenin, A) $Na_3[Co(NO_2)_6]$, B) $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$, C) $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 67
Obr. 29 Srovnání spekter analyzovaných komplexních sloučenin a dusitanu sodného. 68
Obr. 30 Srovnání spekter $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ v závislosti na teplotě 69
Obr. 31 Tepelný rozklad amonného komplexu: závislost intenzity valenční vibrace N-H vazby na teplotě. 70
Obr. 32 Kinetika tepelného rozkladu $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$. Závislost stupně přeměny na teplotě. 72
Obr. 33 Stanovení aktivační energie v prvním a druhém kroku tepelného rozkladu 73
Obr. 34 Vývoj mechanických pevností vzorků o různém přídavku hexanitrokobaltitanu sodného o rozměrech 40 mm × 40 mm ×160 mm, kde jednotlivé směsi se odlišují v přídavku komplexní sloučeniny, A = 0 mg, B = 37,5 mg, C = 75 mg, D = 150 mg a E = 500 mg 74
Obr. 35 Vliv přídavku Na3CoNO26 na tepelný tok a celkové uvolněné teplo během hydratace. 75
Obr. 36 Vývoj vybraných ohybových pevností vzorků série s nejnižším a nejvyšším obsahem amonných iontů o rozměrech 40 mm × 40 mm ×160 mm, kdy skupina 1 obsahuje 1,5 ppm amonných iontů a skupina 5 obsahuje 239,6 ppm amonných iontů 76
Obr. 37 Vliv přídavku Na3CoNO26 na tepelný tok a celkové uvolněné teplo během hydratace [109] 77
Obr. 38 Vliv hexanitrokobaltitanu sodného na eliminaci amonných iontů, převzato a upraveno [106], obsah amoniakálního dusíku byl stanovován metodou odměrné destilace 78

Obr. 39 A) vzorek SV, B) vzorek SV s komplexní sloučeninou, C) vzorek SV, komplexní sloučeniny a aktivačního roztoku 79
Obr. 40 Vzorky po 15 minutách: A) vzorek SV, B) vzorek SV s komplexní sloučeninou, C) vzorek SV, komplexní sloučeniny a aktivačního roztoku 79
Obr. 41 Snímek vysrážené, odfiltrované a vysušené sraženiny 80
Obr. 42 XRD spektrum sraženiny, která vznikla smícháním upravené SV a aktivačního roztoku, oranžovými pruhy jsou znázorněny difrakce gaylussitu 80
Obr. 43 Obrazová analýza vzniklé sraženiny 81
Obr. 44 SEM analýza vzniklé sraženiny 82
Obr. 45 Vliv koncentrace alkalického aktivátoru a sádrovcové vody (SV) na zpracovatelnost past 83
Obr. 46 Souhrnné výsledné pevností v tahu za ohybu. 84
Obr. 47 Souhrnné výsledné pevnosti v tlaku 85
Obr. 48 Vliv dávky alkalického aktivátoru a sádrovcové vody na tepelný tok při hydrataci 86
Obr. 49 Vliv dávky alkalického aktivátoru a sádrovcové vody na tepelný tok v prvních minutách a hodinách hydratace 87
Obr. 50 Vliv dávky alkalického aktivátoru a sádrovcové vody na celkové uvolněné teplo během hydratace 88
Obr. 51 Průběh barevných změn při hydrataci pasty v různých časech 89
Obr. 52 Porovnání tepelného toku s barevnou změnou při hydrataci 89
Obr. 53 Naměřená spektra metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} 90
Obr. 54 Detail naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 1 600–600 cm^{-1} 90
Obr. 55 Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 0 DV 92
Obr. 56 Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 0 SV 92
Obr. 57 Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 2 DV 93
Obr. 58 Srovnání naměřených spekter metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} pro vzorky 2 SV 93
Obr. 59 Srovnání jednotlivých sérií vzorků v čase v oblasti 1 030–800 cm^{-1} 94
Obr. 60 TG–DTA analýza strusky (nepřerušovaná čára) a vzorku 2 DV 28 dní (přerušovaná čára) 96
Obr. 61 Porovnání všech analyzovaných vzorků metodou DT-TGA 97
Obr. 62 Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu teplot 40–450 °C (v hm.%) 98
Obr. 63 Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu teplot 600–750 °C (v hm.%) 99
Obr. 64 Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v průběhu času ve srovnání se struskou v teplotním intervalu od 750 °C až po maximální teplotu oxidace (vyjádřený v, hm.%). Záporné hodnoty úbytku hmotnosti indikují nárůst hmotnosti 100
Obr. 65 Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu od teploty maxima přírůstků hmotnosti po teplotu 1 300 °C (v hm.%) 101
Obr. 66 Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků v čase při porovnání se struskou v intervalu teplot 40–1 300 °C (v hm.%) 102
Obr. 67 Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (7–35°2ϴ) série vzorků 0 DV v čase 103
Obr. 68 Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (7–35°2ϴ) série vzorků 0 SV v čase 103
Obr. 69 Porovnání XRD spektra vzniklé sraženiny a vzorku 2 SV po 3 dnech hydratace, oranžovými pruhy jsou znázorněny difrakce gaylussitu 104
Obr. 70 Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (7–35°2ϴ) série vzorků 2 DV v čase 105
Obr. 71 Vývoj mineralogického složení vybrané části spekter (7–35°2ϴ) série vzorků 2 SV v čase 105
Obr. 72 Detailní pohled mezi uhly 28–30,8° 106
Obr. 73 Distribuce velikosti pórů past bez přídavku alkalického aktivátoru v různých časech hydratace 107
Obr. 74 Celková pórovitost past bez přídavku alkalického aktivátoru v různých časech hydratace 108
Obr. 75 Distribuce velikosti pórů past s přídavkem alkalického aktivátoru v různých časech hydratace 109
Obr. 76 Celková pórovitost past s přídavkem alkalického aktivátoru v různých časech hydratace 110

10 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Obsah amoniaku ve vybraných popílcích fotometrickou metodou, převzato a upraveno z [4] 17
Tab. 2 Chemické složení vysokoteplotních popílků z různých zdrojů mimo Českou republiku, převzato z [29–33] 26
Tab. 3 Chemické složení fluidních popílků z různých zdrojů, převzato z [35] 28
Tab. 4 Fázové složení vybraných popílků 29
Tab. 5 Typické koncentrace a rozsahy emisí ve spalinách z elektráren dle použitého paliva, převzato z [40] 29
Tab. 6 Emise vybraných látek vypouštěných do ovzduší při výrobě elektřiny a tepla [25, 41] 29
Tab. 7 Opatření snižující obsah NO_x ve spalinách, převzato a upraveno z [64, 65] 42
Tab. 8 Chemické složení vysokopecní strusky, převzato a upraveno z [93, 94] 43
Tab. 9 Chemické složení vysokoteplotního popílku a cementu (hm. %) 46
Tab. 10 Chemické složení vysokopecní strusky (hm. %) 47
Tab. 11 Analýza dříve zkoumaného vzorku pomocí metod ICP-OES, IC a metoda odměrné destilace [106] 47
Tab. 12 Analýza aktuálně zkoumaného vzorku pomocí metod ICP-OES, IC a metoda odměrné destilace 47
Tab. 13 Procentuální rozdíl ve složení vybraných složek při porovnání z roku 2023 vůči roku 2016 48
Tab. 14 Složení směsí pro testování mechanických vlastností [108] 51
Tab. 15 Složení směsí pro testování mechanických vlastností u popílku s rozdílným obsahem amonných iontů [109] 52
Tab. 16 Složení jednotlivých past na objem 1600 cm^{-3} 53
Tab. 17 Složení jednotlivých past pro analýzu barevných změn 55
Tab. 18 Parametry měření 56
Tab. 19 Parametry měření 58
Tab. 20 Parametry měření 58
Tab. 21 Obsah přítomných složek při jednotlivých teplotách 65
Tab. 22 Obsah přítomných složek při jednotlivých teplotách 66
Tab. 23 Obsah přítomných složek při jednotlivých teplotách 66
Tab. 24 Prvkové složení povrchu komplexních sloučenin metodou EDS (hm. %) 67
Tab. 25 Přehled použitých kinetických funkcí [126] 72
Tab. 26. Vyhodnocení nejvíce pravděpodobného mechanismu rozkladného děje 73
Tab. 27 Prvková analýza sraženiny vzniklá smícháním sádrovcové vody, komplexní sloučeniny a alkalického aktivátoru metodou EDS (hm. %) 81
Tab. 28 Naměřené vlnočty metodou FT-IR v oblasti 3 800–600 cm^{-1} [129, 141–152] 91

11 PUBLIKAČNÍ A VĚDECKÁ ČINNOST AUTORA

Publikace v recenzovaných časopisech s impaktovaným faktorem:

KALINA, M.; SOVOVÁ, Š.; ŠVEC, J.; TRUDIČOVÁ, M.; HAJZLER, J.; KUBÍKOVÁ, L.; ENEV, V. The Effect of Pyrolysis Temperature and the Source Biomass on the Properties of Biochar Produced for the Agronomical Appli-cations as the Soil Conditioner. *Materials,* 2022, vol. 15, no. 24, p. 1-13. ISSN: 1996-1944. (IF 3,4; Q3)

KALINA, M.; SOVOVÁ, Š.; HAJZLER, J.; KUBÍKOVÁ, L.; TRUDIČOVÁ, M.; SMILEK, J.; ENEV, V. Biochar Texture – A Parameter Influencing Physicochemical Properties, Morphology, and Agronomical Potential. *Agronomy,* 2022, vol. 12, no. 8, p. 1768-1783. ISSN: 2073-4395. (IF 3,7; Q1)

MARKO, M.; HRUBÝ, P.; JANČA, M.; KŘIKALA, J.; HAJZLER, J.; ŠOUKAL, F.; VOJTÍŠEK, J.; DOLEŽAL, M. Monitoring of Ion Mobility in the Cement Matrix to Establish Sensitivity to the ASR Caused by External Sources. *Materials,* 2022, vol. 15, no. 14, p. 1-19. ISSN: 1996-1944. (IF 3,4; Q3)

HEGER, R.; KADLEC, M.; TRUDIČOVÁ, M.; ZINKOVSKA, N.; HAJZLER, J.; PEKAŘ, M.; SMILEK, J. Novel Hydrogel Material with Tailored Internal Architecture Modified by "Bio" Amphiphilic Components—Design and Analysis by a Physico-Chemical Approach. *Gels,* 2022, vol. 8, no. 2, p. 1-23. ISSN: 2310-2861. (IF 4,6; Q1)

BÍLEK, V.; HRUBÝ, P.; ILIUSHCHENKO, V.; KOPLÍK, J.; KŘIKALA, J.; MARKO, M.; HAJZLER, J.; KALINA, L. Experimental Study of Slag Changes during the Very Early Stages of Its Alkaline Activation. *Materials,* 2021, vol. 15, no. 1, p. 1-21. ISSN: 1996-1944. (IF 3,7; Q3)

JAŠEK, O.; TOMAN, J.; VŠIANSKÝ, D.; JURMANOVÁ, J.; ŠNÍRER, M.; HEMZAL, D.; BANNOV, A.; HAJZLER, J.; SŤAHEL, P.; KUDRLE, V. Controlled high temperature stability of microwave plasma synthesized graphene nanosheets. *Journal of Physics D - Applied Physics,* 2021, vol. 54, no. 16, p. 1-19. ISSN: 1361-6463. (IF 3,4; Q2)

ŠILER, P.; KOLÁŘOVÁ, I.; BEDNÁREK, J.; HAJZLER, J.; MARKO, M.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; JANČA, M.; ZLÁMAL, M.; KOPLÍK, J.; MÁSILKO, J.; NOVOTNÝ, R.; MATĚJKA, L.; ŠVEC, J.; KUZIELOVA, E. Use of Isothermal and Isoperibolic Calorimetry to Study the Effect of Zinc on Hydration of Cement Blended with Fly Ash. *Materials,* 2020, vol. 13, no. 22, p. 1-18. ISSN: 1996-1944. (IF 3,6; Q2)

ŠVEC, J.; ŠILER, P.; MÁSILKO, J.; NOVOTNÝ, R.; KOPLÍK, J.; JANČA, M.; HAJZLER, J.; MATĚJKA, L.; OPRAVIL, T.; KOLÁŘOVÁ, I. Simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis determination of products formed during hydration of blended Portland cement doped with zinc. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* 2020, no. 142, p. 1749-1758. ISSN: 1388-6150. (IF 4,6; Q1)

KALINA, L.; BÍLEK, V.; BARTONÍČKOVÁ, E.; KALINA, M.; HAJZLER, J.; NOVOTNÝ, R. Doubts over capillary pressure theory in context with drying and autogenous shrinkage of alkali-activated materials. *Construction and building materials,* 2020, vol. 248, no. 118620, p. 1-8. ISSN: 0950-0618. (IF 6,1; Q1)

ŠILER, P.; KOLÁŘOVÁ, I.; NOVOTNÝ, R.; MÁSILKO, J.; BEDNÁREK, J.; JANČA, M.; KOPLÍK, J.; HAJZLER, J.; MATĚJKA, L.; MARKO, M.; POKORNÝ, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F. Application of Isothermal and Isoperibolic Calorimetry to Assess the Effect of Zinc on Hydration of Cement Blended with Slag. *Materials,* 2019, vol. 12, no. 18, p. 1-18. ISSN: 1996-1944. (IF 3,1; Q2)

Konferenční příspěvky indexované v databázi WoS nebo Scopus:

KUCHARCZYKOVÁ, B.; NÁPRAVNÍK, P.; KOCÁB, D.; LISZTWAN, D.; ROVNANÍK, P.; HAJZLER, J.; BÍLEK, V. Comprehensive study of moist curing duration and activator type on mechanical properties, shrinkage, and cracking of alkali-activated slag. *Construction and building materials,* 2024, vol. 416, no. 2024, p. 1-19. ISSN: 0950-0618.

ŠOUKAL, F.; BOCIAN, L.; NOVOTNÝ, R.; DLABAJOVÁ, L.; ŠULEKOVÁ, N.; HAJZLER, J.; KOUTNÝ, O.; DRDLOVÁ, M. The Effects of Silica Fume and Superplasticizer Type on the Properties and Microstructure of Reactive Powder Concrete. *Materials,* 2023, vol. 16, no. 20, ISSN: 1996-1944.

HAJZLER, J.; BÍLEK, V.; KEJÍK, M.; KUCHARCZYKOVÁ, B. Effect of siliceous sand volume fraction on the properties of alkali-activated slag mortars. In *International Conference Building Materials, Products and Technologies, ICBMPT 2023. Journal of Physics: Conference Series.* IOP Science, 2023. p. 1-7. ISSN: 1742-6596.

HAJZLER, J.; BÍLEK, V.; KOTRLA, J.; KUCHARCZYKOVÁ, B. Influence of activator type and slag volume fraction on properties of alkali-activated slag pastes. In *25th International Conference Building Materials, Products and Technologies, ICBMPT 2022. Journal of Physics: Conference Series.* 2022. ISSN: 1742-6588.

SOVOVÁ, Š.; ENEV, V.; HAJZLER, J.; TRUDIČOVÁ, M.; KALINA, M. Biochar as a Soil Conditioner in Modern Agriculture – Study on its Degradation Processes in Soil. In *Book of Extended Abstracts - Smart and Circular Agriculture towards Sustainability Congress.* Porto, Portugalsko: Univesidade do Porto, Faculdade de Sciencias, 2022. p. 26-29. ISBN: 9782832512258.

SOVOVÁ, Š.; ENEV, V.; SMILEK, J.; KUBÍKOVÁ, L.; TRUDIČOVÁ, M.; HAJZLER, J.; KALINA, M. The Effect of Biochar Application on Soil Properties and Growth of the Model Plant Zea Mays. *ECOCYCLES,* 2021, vol. 7, no. 2, p. 46-54. ISSN: 2416-2140.

POŘÍZKA, J.; ŠVEC, J.; DIVIŠ, P.; ZOUHAROVÁ, K.; SEDLÁČEK, P.; ENEV, V.; HAJZLER, J.; MRAVCOVÁ, L.; TRUDIČOVÁ, M. Production and analysis of crude biochar produced from wheat bran. In *Proceedings of the 8th International Conference on Chemical Technology.* 2021. p. 304-308. ISBN: 978-80-88307-08-2.

KALINA, M.; SOVOVÁ, Š.; TRUDIČOVÁ, M.; HAJZLER, J.; SMILEK, J.; ENEV, V.; MRAVCOVÁ, L. The Relation of Biochar Texture to its Physicochemical and Morphological Characteristics. In *CONFERENCE PROCEEDINGS - NANOCON 2020. Proceedings 12th International Conference on Nanomaterials - Research & Application.* Ostrava: Tanger Ltd., 2020. p. 495-500. ISBN: 978-80-87294-98-7. ISSN: 2694-930X.

HAJZLER, J.; NOVOTNÝ, R.; OPRAVIL, T.; PTÁČEK, P. Possibilities of ammonium ions fixation into mixed binders. In *International Conference Building Materials, Product and*

Technologies. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishers, 2019. p. 1-7. ISSN: 1757-8981.

HAJZLER, J.; OPRAVIL, T.; POŘÍZKA, J.; PTÁČEK, P. Possibilities of elimination of ammonia slip from technological water in power plants. In *International Conference Building Materials, Product and Technologies. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* Čežkovice: IOP Publishing, 2018. p. 1-7. ISSN: 1757-899X.

BÍLEK Jr., V.; BULEJKO, P.; KEJÍK, P.; HAJZLER, J.; MÁSILKO, J.; BEDNÁREK, J.; TKACZ, J.; KALINA, L. Potential use of blast furnace slag for filtration membranes preparation: A pilot study. In *International Conference Building Materials, Products and Technologies. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* Bristol: IOP Publishing, 2018. p. 1-6. ISSN: 1757-8981.

KEJÍK, P.; BÍLEK Jr., V.; BULEJKO, P.; HAJZLER, J.; BŘEZINA, M.; GALVÁNKOVÁ, L.; KALINA, L. Porous Systems Based on Alkali-Activated Fly Ash. In *Binders, Materials and Technologies in Modern Construction IV. Solid State Phenomena.* Switzerland: Trans Tech Publications, 2018. p. 179-184. ISBN: 978-3-0357-1348-0. ISSN: 1662-9779.

Patenty, užitné a funkční vzory:

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; HAJZLER, J.; Vysoké učení technické v Brně: Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty pomocí hexanitrokobaltitanu sodného. 307019, patent. (2017)

SOLNÝ, T.; TROJTLEROVÁ, L.; ČERVINKA, P.; VAŘEJKA, Z.; HAJZLER, J.; JANČA, M.: *Sypké směsi dextrinových lepidel rozmíchatelné za studena (aditiva)*. TOPCORE service s.r.o. Sušice 167, 57101 Moravská Třebová. (funkční vzorek)

SOLNÝ, T.; MARKO, M.; ČERVINKA, P.; VAŘEJKA, Z.; TROJTLEROVÁ, L.; HAJZLER, J.: *Sypké směsi dextrinových lepidel rozmíchatelné za tepla*. TOPCORE service s.r.o. Sušice 167, 57101 Moravská Třebová. (funkční vzorek)

SOLNÝ, T.; OPRAVIL, T.; TROJTLEROVÁ, L.; VAŘEJKA, Z.; HAJZLER, J.; JANČA, M.; MARKO, M.: *Lepidlo se zohledněním ekonomických parametrů výroby*. TOPCORE service s.r.o. Sušice 167, 57101 Moravská Třebová. (funkční vzorek)

SOLNÝ, T.; TROJTLEROVÁ, L.; JANČA, M.; BÍLEK, V.; MARKO, M.; HAJZLER, J.; ČERVINKA, P.; VAŘEJKA, Z.: *Lepidlo pro potravinářské využití*. TOPCORE service s.r.o. Sušice 167, 57101 Moravská Třebová. (funkční vzorek)

SOLNÝ, T.; TROJTLEROVÁ, L.; VAŘEJKA, Z.; ČERVINKA, P.; BÍLEK, V.; JANČA, M.; MARKO, M.; HAJZLER, J.: *Lepidlo pro nepotravinářské využití.* TOPCORE service s.r.o. Sušice 167, 57101 Moravská Třebová. (funkční vzorek)

Abstrakty mezinárodních konferencí:

SOVOVÁ, Š.; ENEV, V.; HAJZLER, J.; TRUDIČOVÁ, M.; KALINA, M. *Biochar as a Soil Conditioner in Modern Agriculture – Study on its Degradation Processes in Soil.* Book of abstracts, Smart and Circular Agriculture towards Sustainability. Porto, Portugalsko: Univesidade do Porto, Faculdade de Sciencias, 2022. p. 26-26. ISBN: 978-989-33-3567-3.

HAJZLER, J.; HRUBÝ, P.; BÍLEK, V.; TOPOLÁŘ, L. *Assessment of Degradation of Alkali-Activated Blast Furnace Slag Progress Using the Mercury Intrusion Porosimetry.* Studentská odborná konference CHEMIE JE ŽIVOT 2021 Sborník abstraktů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2021. p. 75-76. ISBN: 978-80-214-6002-7.

KALINA, M.; SOVOVÁ, Š.; TRUDIČOVÁ, M.; HAJZLER, J.; ŠIRŮČEK, D.; KUBÍKOVÁ, L.; POŘÍZKA, J.; SMILEK, J.; ENEV, V. *Biochar a Promising Soil Conditioner - Study on its Effect on Soil Properties and Carbon Sequestration.* 1st International Joint Congress on "Sustainable Management of Cultural Landscape in the context of the European Green Deal". 1. Brienza (PZ), Italy: LE PENSEUR di Antoinetta Andriouli, 2021. p. 30-30. ISBN: 978-88-95315-82-9.

SOVOVÁ, Š.; ENEV, V.; KUBÍKOVÁ, L.; TRUDIČOVÁ, M.; HAJZLER, J.; POŘÍZKA, J.; SMILEK, J.; KALINA, M. *The Effect of Biochar Application on Soil Properties and Growth of Model Plant (ZEA MAYS).* 1st International Joint Congress on "Sustainable Management of Cultural Landscape in the context of the European Green Deal". 1. Brienza (PZ), Italy: LE PENSEUR di Antoinetta Andriouli, 2021. p. 56-56. ISBN: 978-88-95315-82-9.

POŘÍZKA, J.; ŠVEC, J.; DIVIŠ, P.; ZOUHAROVÁ, K.; SEDLÁČEK, P.; ENEV, V.; HAJZLER, J.; MRAVCOVÁ, L. *Production and analysis of crude biochar produced from wheat bran.* Book of abstracts of the 8th International Conference on Chemical Technology. 2021. p. 106-106. ISBN: ISBN 978-80-88214-24.

HAJZLER, J.; BÍLEK, V.; HRUBÝ, P.; TOPOLÁŘ, L. *Vliv aktivátoru na vývoj porozity alkalicky aktivované strusky během její degradace.* Czech Chemical Society Symposium Series. 2020. ISSN: 2336-7210.

HAJZLER, J.; OPRAVIL, T.; PTÁČEK, P.; SEDLÁČEK, P. *Use of infrared spectroscopy as a tool for the identification and analysis of inorganic materials.* 7th Meeting on Chemistry and Life 2018. Book of abstracts. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2018. p. 111-111. ISBN: 978-80-214-5488-0.

Projekty:

CZ.01.01.01/01/22_002/0000869 - Výzkum a vývoj elastického lepidla nové generace, zahájení 1.6.2023, ukončení 31.12.2026

GA22-02098S – Experimental analysis of the shrinkage, creep and cracking mechanism of the materials based on the alkali-activated slag, zahájení 1.1.2022, ukončení 31.12.2024

FW01010021 – Prostředky pro zvýšení balistické ochrany vozidel a kritické infrastruktury, zahájení 1.1.2020, ukončení 31.12.2024

GA19-16646S – Potlačení negativního vlivu zinku v Portlandském cementu pomocí akcelerátorů hydratace, zahájení 1.1.2019, ukončení 31.12.2022

FV40379 – Vývoj nových ekologických lepidel na bázi dextrinu, zahájení 1.5.2019, ukončení 30.4.2022

GA23-05082S – Výzkum kombinovaného účinku oxidů síry, mědi a lithia na tvorbu a vlastnosti slínku portlandského cementu, zahájení 1.1.2023, ukončení 31.12.2025

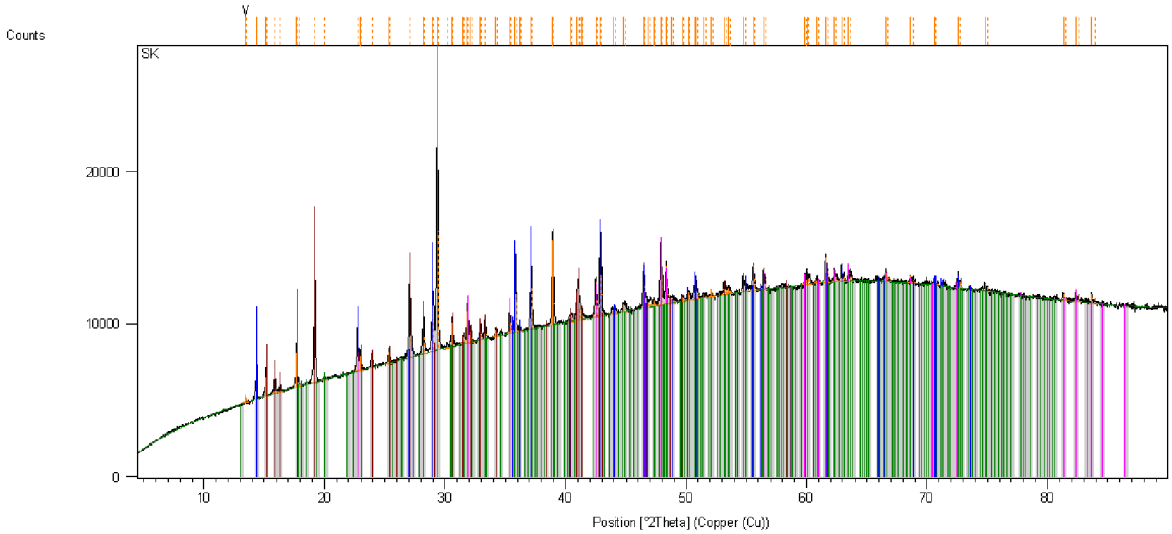
FV40375 – Cihly pokročilé koncepce s řízenými vlastnostmi, zahájení 1.5.2019, ukončení 31.12.2022

734833, Geodust – Utilization of secondary raw materiál in geopolymers production, H2020-MSCA-RISE-2016, zahájení 1.1.2017, ukončení 31.12.2020

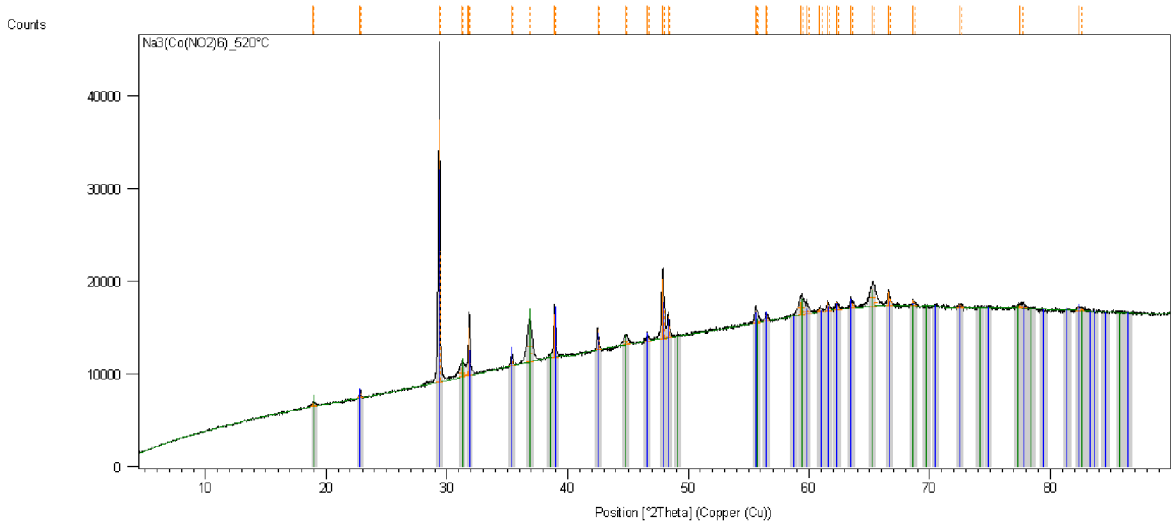
LO1211 – Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj, zahájení 1.1.2014, ukončení 31.12.2018

12 PŘÍLOHY

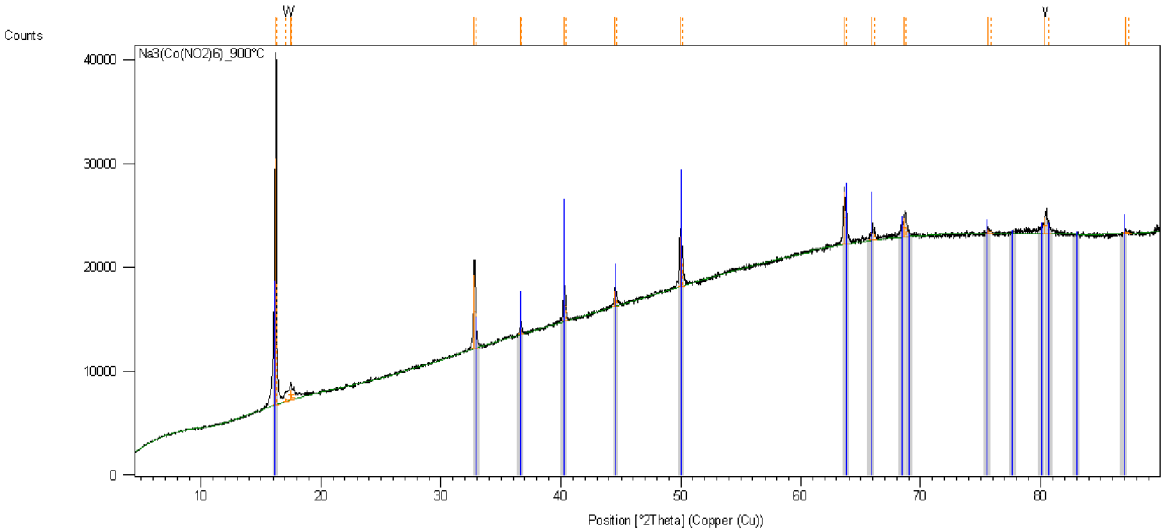
12.1 Fázové složení vybraných surovin



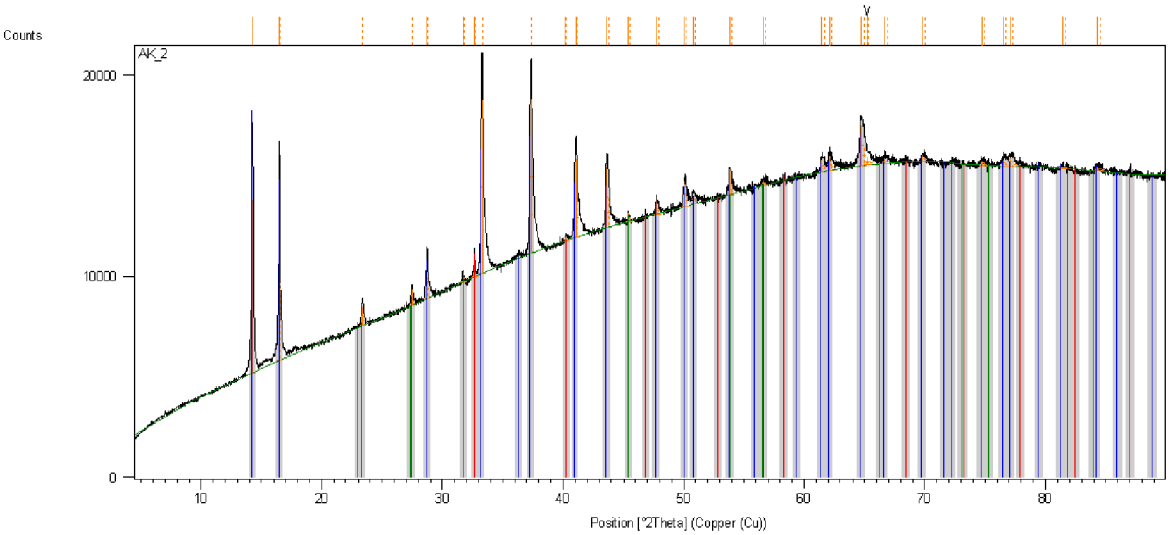
Difraktogram $Na_3[Co(NO_2)_6]$ při 25 °C



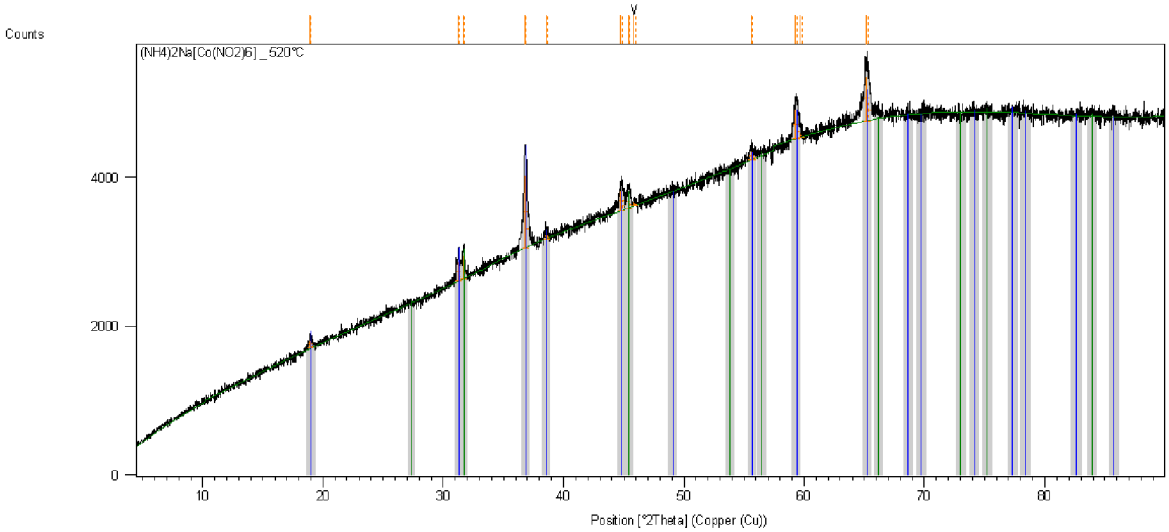
Difraktogram $Na_3[Co(NO_2)_6]$ při 520 °C



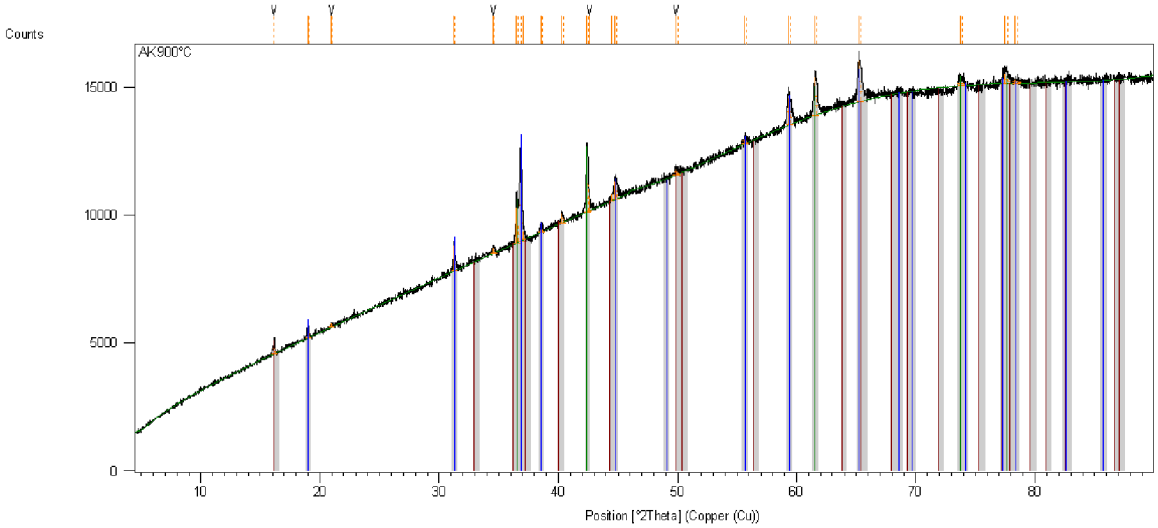
Difraktogram $Na_3[Co(NO_2)_6]$ při 900 °C



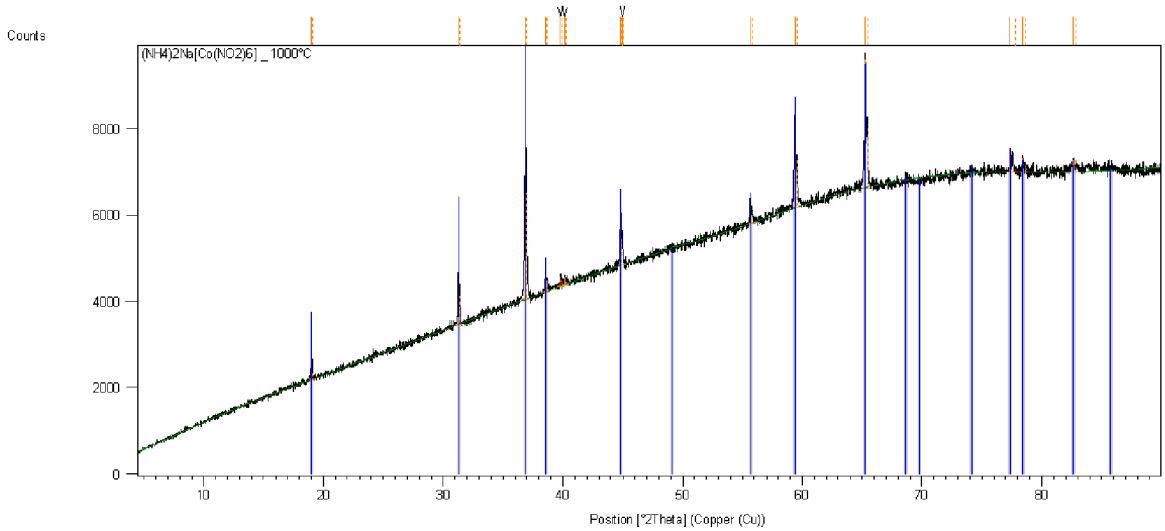
Difraktogram $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ při 25 °C



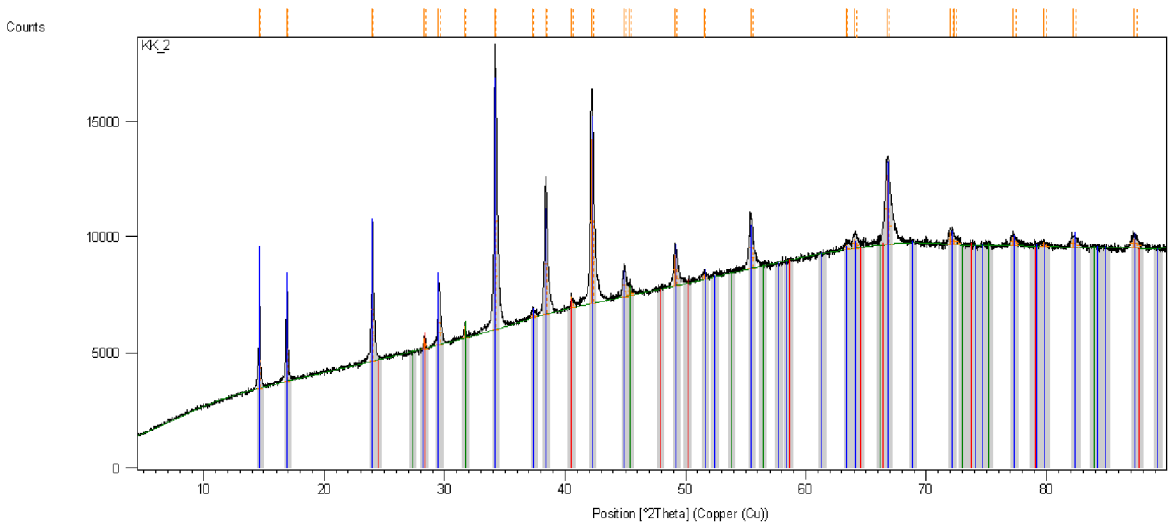
Difraktogram $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ při 520 °C



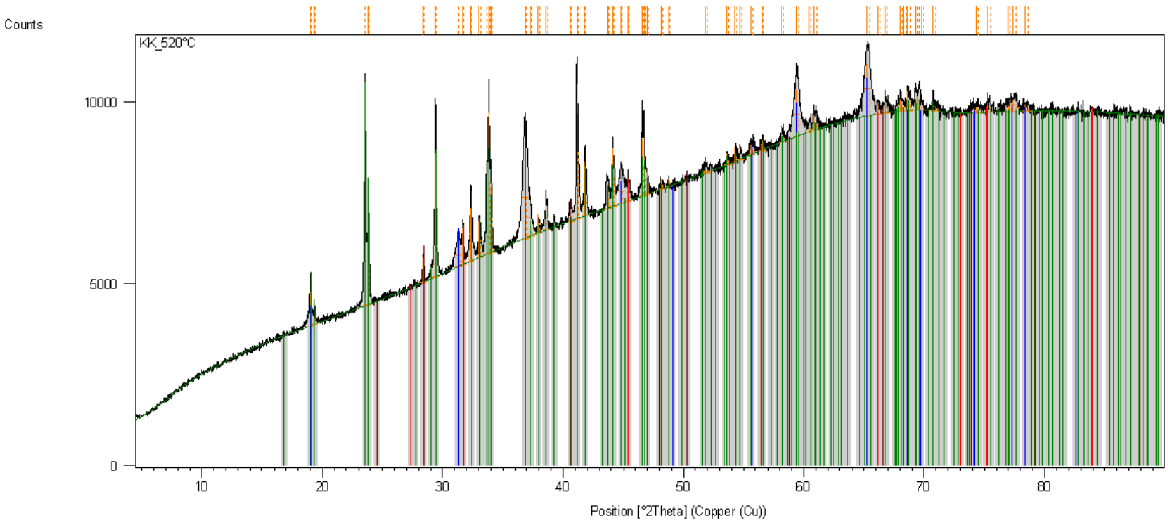
Difraktogram $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ při 900 °C



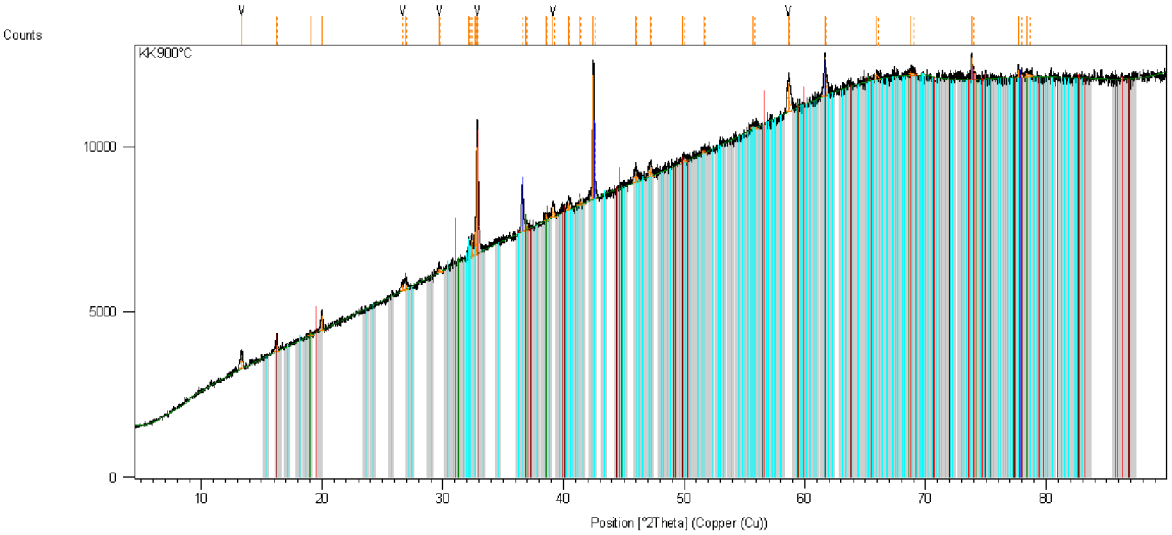
Difraktogram $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ při 1 000 °C



Difraktogram $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ při 25 °C



Difraktogram $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ při 520 °C



Difraktogram $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ při 900 °C