

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno 2018

Michal Marko



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**POPÍLKY JAKO SUROVINOVÁ ZÁKLADNA  
BUDOUCNOSTI**

ASH – THE RAW MATERIAL BASE FOR THE FUTURE

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Michal Marko**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

**BRNO 2018**

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: FCH-DIP1181/2017 Akademický rok: 2017/18  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student(ka): **Bc. Michal Marko**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Popílký jako surovinová základna budoucnosti

### Zadání diplomové práce:

Celosvětově se tenčící zásoby nerostných surovin jsou hnacím motorem v oblasti hledání nových zdrojů těchto komodit. Jednou z mnoha alternativ jsou i uložště vedlejších energetických produktů především ze spalování hnědého a černého uhlí. U těchto materiálů je vzhledem k jejich chemickému složení vysoká pravděpodobnost jejich využitelnosti právě při získávání některých surovin v nich obsažených.

Cílem této diplomové práce bude laboratorně otestovat některé možnosti separace jednotlivých surovin z těchto sekundárních materiálů. K práci bude použito fluidních i klasických vysokoteplotních popílků ze spalování hnědého uhlí.

### Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

-----  
Bc. Michal Marko  
Student(ka)

-----  
Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce reaguje na celosvětový problém týkající se problematiky hledání nové surovinové základny pro budoucí použití. Jednou z mnoha možností zdroje alternativních surovin je možné využití tuhých zbytků vysokoteplotního i fluidního spalování. Práce se zabývá rozbořem vedlejších energetických produktů produkovaných v energetických závodech v České republice.

Na základě chemického složení byla navržena a v laboratorním měřítku ověřena možnost separace především hliníku a dále železa a titanu do roztoku kyseliny sírové za následného selektivního rozdělení vyextrahovaných složek vhodnými dělicími metodami. Pro zvýšení vyluhovatelnosti vybraných prvků z popílkové matrice byla provedena řada slinovacích experimentů.

Vhodnou úpravou vstupního materiálu pomocí vysokoteplotní modifikační reakce s přísávkou anorganických činidel, je následným procesem extrakce do prostředí kyseliny sírové možné vyluhovat až 99 % přítomného hliníku z fluidních i vysokoteplotních popílků.

## **ABSTRACT**

This master's thesis responds to the worldwide problem concerning in the search of new material base for the future usage. Solid residues from high temperature or fluid coal combustion could be one of many alternatives to the raw materials. The study deals with the analysis of side energy products produced by power plant industry in the Czech Republic.

Based on the fly ash chemical composition, possibilities of aluminium and even iron and titanium separation were proposed and then proved in the laboratory scale. Extracted components were separated selectively using appropriate methods. Then a couple of sintering reactions leading to improvement the leachability of selected elements from the fly ash matrix were carried out.

Appropriate input material modification by high-temperature sintering reaction combined with extraction process in the sulfuric acid solution leads in dissolution up to 99 % of aluminium from the fluid and high-temperature fly ash.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Druhotné suroviny, surovinová základna, popílky, využití popílků, výroba aluminy z popílku, výroba oxidu titaničitého z popílku.

## **KEYWORDS**

Secondary raw materials, raw material base, fly ash, fly ash utilization, recovery of alumina from fly ash, recovery of titanium oxide from fly ash.

Marko, M. *Popílky jako surovinová základna budoucnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 90 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
Bc. Michal Marko

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za ochotu, odbornou pomoc a velmi cenné rady a poznatky. Dále pak všem pracovníkům Centra materiálového výzkumu za měření a vysvětlení principů použitých analytických metod.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Uhlí .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2</b>	<b>Technologie spalování surovin.....</b>	<b>9</b>
2.2.1	Vysokoteplotní spalování .....	9
2.2.2	Fluidní spalování.....	11
2.2.3	Odsíření spalin .....	12
<b>2.3</b>	<b>Vedlejší produkty spalování .....</b>	<b>14</b>
2.3.1	Popílek.....	14
2.3.2	Energosádrovec.....	17
<b>2.4</b>	<b>Současné a potenciální aplikace popílku .....</b>	<b>18</b>
2.4.1	Cement a stavební materiály.....	19
2.4.2	Žáromateriály.....	20
2.4.3	Speciální aplikace .....	21
2.4.4	Potenciální zdroj surovin.....	23
<b>2.5</b>	<b>Klasický způsob výroby vybraných oxidů kovů .....</b>	<b>25</b>
2.5.1	Výroba oxidu hlinitého.....	25
2.5.2	Výroba oxidu titaničitého .....	27
<b>2.6</b>	<b>Způsoby zisku oxidů hliníku a titanu z popílku.....</b>	<b>29</b>
2.6.1	Spékací metody.....	29
2.6.2	Extrakční metody.....	33
2.6.3	Kombinované a další metody .....	34
<b>2.7</b>	<b>Možnosti selektivního srážení Al, Ti z kyselých roztoků.....</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>CÍLE PRÁCE.....</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Použité suroviny .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Použité chemikálie .....</b>	<b>37</b>
<b>4.3</b>	<b>Instrumentální metody .....</b>	<b>38</b>
4.3.1	Rentgenová fluorescenční spektrometrie .....	38
4.3.2	Rentgenová difrakční analýza.....	39
4.3.3	Rastrovací elektronová mikroskopie.....	40

4.3.4	Termogravimetrie a diferenční termická analýza .....	42
4.3.5	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	42
4.3.6	Laserová difrakce pro určení velikosti částic .....	43
<b>4.4</b>	<b>Laboratorní metody analýzy .....</b>	<b>44</b>
4.4.1	Stanovení obsahu volného oxidu vápenatého.....	44
4.4.2	Stanovení vápníku ve výluhu komplexometricky .....	44
4.4.3	Stanovení ztráty sušením.....	45
4.4.4	Stanovení ztráty žíháním.....	45
4.4.5	Stanovení měrného povrchu metodou dle Blaine .....	46
<b>4.5</b>	<b>Příprava směsí a loužení.....</b>	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1</b>	<b>Analýza vstupních surovin.....</b>	<b>48</b>
5.1.1	Fyzikální vlastnosti .....	48
5.1.2	Fázové složení.....	49
5.1.3	Prvkové složení.....	50
5.1.4	Ztráta sušením a žíháním.....	51
5.1.5	TG-DTA analýza .....	52
5.1.6	Stanovení volného oxidu vápenatého.....	53
<b>5.2</b>	<b>Přímé loužení a modifikace vstupního materiálu .....</b>	<b>54</b>
5.2.1	Úprava chemického složení popílku mokrým způsobem .....	54
<b>5.3</b>	<b>Spékání popílku .....</b>	<b>60</b>
5.3.1	Spékání se sodou.....	60
5.3.2	Spékání s vápnem a vápencem .....	62
5.3.3	Spékání s chloridem vápenatým .....	65
<b>5.4</b>	<b>Ověření možností selektivního srážení vybraných iontů z roztoku.....</b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>78</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAMY .....</b>	<b>79</b>
<b>7.1</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>79</b>
<b>7.2</b>	<b>Použité zkratky a symboly .....</b>	<b>85</b>
<b>7.3</b>	<b>Seznam obrázků.....</b>	<b>86</b>
<b>7.4</b>	<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>89</b>

## 1 ÚVOD

Z hlediska udržitelnosti příznivého životního prostředí je kladen velký důraz na recyklaci použitých materiálů a využívání maximálního podílu druhotných surovin. Největší pozornost je věnována velkoobjemově produkovaným odpadům a sekundárním materiálům, do jejichž kategorie se řadí i tuhé zbytky po spalování uhlí.

Již od minulého století jsou v provozech pro výrobu elektrické a tepelné energie spalována fosilní paliva. Objem nespalitelných zbytků dosahuje jen na území České republiky hodnoty přibližně 10 mil. tun ročně. Ekologický problém těchto materiálů je jednak v obsahu nežádoucích a v některých případech toxických látek, dále pak ve způsobech jejich uskladňování. To je realizováno systémem velkoobjemových odkališť, které zabírají velké plochy půdy a mohou způsobovat její kontaminaci. Pouze velmi malá část produkce popílku (max. 20 %) našla v současné době využití. Jedná se především o aplikace ve výrobních procesech některých stavebních a konstrukčních materiálů.

Nalezení nových oblastí využitelnosti tuhých zbytků po spalování uhlí je velice seriózní problém týkající se všech zemí, které provozují uhelné elektrárny. Snaha o nalezení uplatnění popílku jde v posledních letech ruku v ruce s celosvětovým problémem nalezení nových zdrojů surovin pro budoucí použití v důsledku ochuzování a vyčerpávání přírodních nalezišť určitých komodit. S ohledem na chemické složení elektrárenských popílků, které obsahují řadu minerálů křemíku, vápníku, železa, hliníku, titanu a dalších se nabízí možnost využití právě tohoto sekundárního produktu jako budoucí vstupní suroviny pro výrobu určitých skupin materiálů. Použitím vhodných, komerčně i ekonomicky dostupných činidel spojených s následnými běžnými technologicky prováděnými operacemi je možné z těchto zatím nevyužitých tuhých zbytků po spalování uhlí připravit buď aktivované prekurzory pro následnou výrobu, nebo již hotové produkty, které mohou disponovat velmi vysokou čistotou.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Uhlí

Jedním z nejužívanějších zdrojů pro výrobu elektrické energie je spalování uhlí. Jedná se o fosilní palivo – nehomogenní, koloidní, tuhou přírodní horninu, k jejímuž vzniku došlo v důsledku přeměny organických látek biochemickým rozkladem a následným převrstvením, které zabránilo přístupu vzduchu a podmínilo zuhelnatění. [1]

Z hlediska energetického zdroje je v uhlí klasifikován spalitelný podíl. Jedná se o celkový obsah všech spalitelných složek stanovený jako úbytek hmotnosti při dokonalém spálení vzorku. Hořlavinu lze dále rozlišit na tuhou a těkavý podíl. Fyzikální a chemické vlastnosti, složení a obsah C v uhlí závisí především na době a podmínkách karbonizace (antracit 90–95 % C, černé uhlí 80–90 % C, hnědé uhlí 70 % C, lignit 60 % C, rašelina 50 % C). Kvalita uhlí je závislá na obsahu hořlavin, popelovin a vody. Na výhřevnost uhlí má přímý vliv také obsah vody, který souvisí se stupněm karbonizace uhlí. Pro studium nespalitelných zbytků mají největší význam popelotvorné materiály, které jsou z 95 % tvořeny třemi základními skupinami minerálů – jíly (aluminosilikáty), sulfidy a uhličitany. Složení minerálů předurčuje složení popílku. Přehled nejdůležitějších minerálů vyskytujících se spolu s uhlím je shrnut do tabulek 1 a 2. [1, 2]

V České republice jsou v energetických závodech spalována především uhlí hnědá pocházející z těžby v Chebské, Sokolovské, Severočeské a Žitavské pánvi. Hnědé uhlí obsahuje typicky okolo 70 % hořlavin, 10–15 % vody, 5–10 % sulfidů a uhličitanů a přibližně stejné množství ostatních skupin minerálů. [1, 2]

**Tabulka 1** Přehled hlavních příměsových minerálů vyskytujících se v ložiscích uhlí (č. 1.) [1]

Skupina	Minerál	Složení
Jílové minerály	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Halloysit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Illit	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Montmorillonit	$\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Sulfidy	Pyrit a markazit	$\text{FeS}_2$
	Pyrotin	$\text{Fe}_5\text{S}_6$ až $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$
Uhličitany	Kalcit	$\text{CaCO}_3$
	Dolomit	$(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
	Ankerit	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$
	Siderit	$\text{FeCO}_3$

**Tabulka 2** Přehled hlavních příměsových minerálů vyskytujících se v ložiscích uhlí (č. 2.) [1]

Skupina	Minerál	Složení
Halogenní minerály	Halit	NaCl
	Sylvín	KCl
Akcesorické minerály	Křemen	SiO <sub>2</sub>
	Sádrovec	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	Ortoklas	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
	Biotit	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>
	Diaspor	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
	Cyanit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>
	Apatit	9CaO·3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·CaF <sub>2</sub>

## 2.2 Technologie spalování surovin

Spalování tuhých paliv v oxidační atmosféře je heterogenní pochod, který probíhá mezi reakčním povrchem paliva a plynnou fází. Jedná se o exotermickou reakci uhlíku s kyslíkem. V případě dokonalého hoření je produkován oxid uhličitý, vodní pára a velké množství tepelné energie. Uhlí, těžené v dolech však obsahuje různé další příměsi a nečistoty, které zapříčiňují vznik nežádoucích produktů, jako jsou oxidy síry, oxidy dusíku, popílek, škvára a struska.

Proces spalování lze ovlivnit úpravou uhlí před jeho spalováním. K palivu se přimíchávají složky vsázky, mele se na menší zrna, upravuje se obsah vody a snižuje se obsah minerálních látek a pyritické síry. [1, 2]

### 2.2.1 Vysokoteplotní spalování

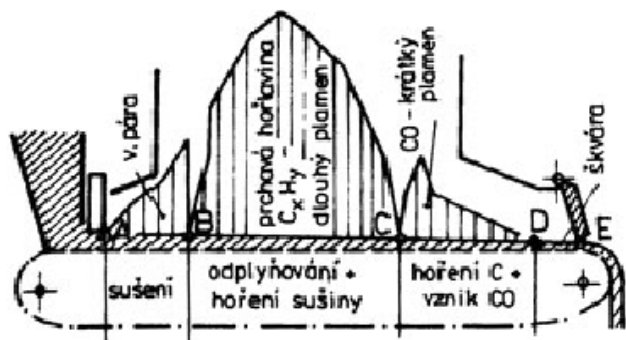
Vysokoteplotní spalování je založené na spalování kusových či granulovaných paliv. Teplota spalovacího procesu dosahuje až 1 500 °C v případě spalování kvalitních a vysoce výhřevných uhlí, 1 000–1 300 °C v případě alternativních paliv a biomasy. Na základě konstrukce spalovacích zařízení můžeme rozlišit základní typy ohnišť. [1, 3]

#### Roštová ohniště

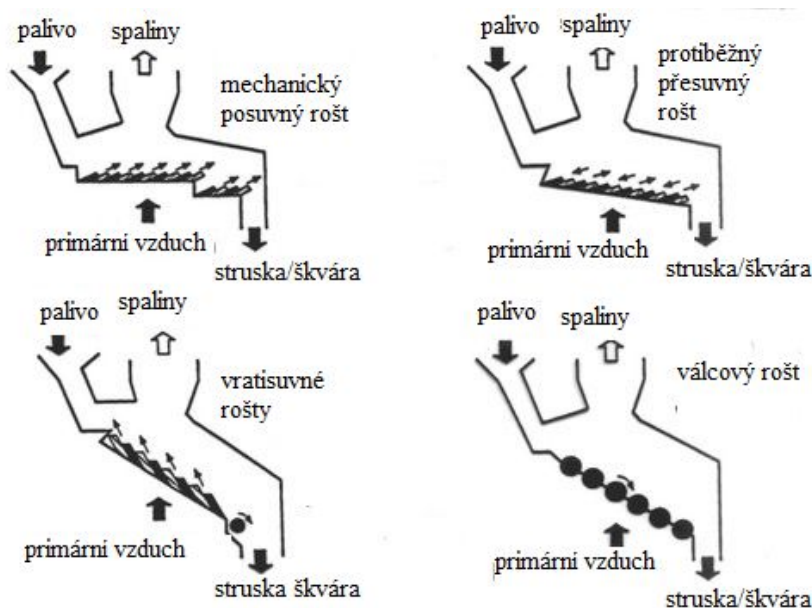
V roštových kotlích dochází ke spalování kusového paliva v pevné vrstvě. Jedná se o nejstarší typ klasických ohnišť a pro spalování uhlí se v dnešní době již nové nestaví, avšak v provozu stále jsou. [3]

Rošt vytváří a udržuje vrstvu paliva požadované tloušťky a prodyšnosti, zajišťuje přívod vzduchu pro optimální spalování a zachycuje tuhé zbytky po spalování. Palivo v kotli prochází jednotlivými fázemi: sušení, odplyňování, hoření prchavé hořlaviny a zápal vrstvy tuhé

hořlaviny, dohořívání tuhé fáze a chladnutí tuhých zbytků. Spalování u roštových ohnišť probíhá jednak ve vrstvě na roštu (tuhý uhlík) a dále v prostoru nad vrstvou paliva (uvolněná prchavá hořlavina). [1, 3] Tento proces je znázorněn na obr. 1. Možné konstrukce roštových kotlů jsou shrnuty na obr. 2.



**Obr. 1** Fáze spalování paliva v roštovém ohništi [3]



**Obr. 2** Konstrukce roštových kotlů [3]

### Prášková ohniště

Práškové kotle jsou určeny ke spalování uhlého prášku s rozměry zrn max. 1 mm. Rozemletím kusového paliva dochází ke zvětšení měrného povrchu částic 100–1 000krát. Tato modifikace vede k intenzivnějšímu a efektivnějšímu spalování. Díky tomu jsou práškové kotle mnohem účinnější než zařízení s roštem. Nevýhodou těchto zařízení je však jejich vysoká pořizovací cena v důsledku nutnosti zakoupení mlecího zařízení pro úpravu granulometrie paliva a také vysoká míra znečištění spalin úletovým popílkem, který je třeba sofistikovanější

technologií elektrofiltrů odloučit. Z hlediska technologie pak můžeme rozlišit dva typy práškových kotlů. [1–3]

Granulační, které se uplatňují zejména při spalování méněhodnotných paliv, jako je méně kvalitní černé uhlí, případně uhlí hnědé. Tato ohniště jsou konstruována tak, aby nedocházelo k překračování teploty tečení popela. Nespalitelný podíl je tak pouze natavován a shlukuje se v aglomeráty škváry. V tento produkt se shlukuje přibližně 10–20 % popela, zbytek je nutné odlučovat ve filtrech. [2, 3]

Druhým typem práškových ohnišť jsou výtavná. Zde dochází k záměrnému překračování teplot tečení popelu tak, aby jej bylo možné kontinuálně odvádět. Tato konstrukce je vhodná pouze pro vysoce výhřevná kvalitní paliva – černé uhlí a antracit. Výtavným produktem je kotelní (elektrárenská) struska, která vzniká roztavením 40–70 % vzniklého popílku. [1, 3]

### **2.2.2 Fluidní spalování**

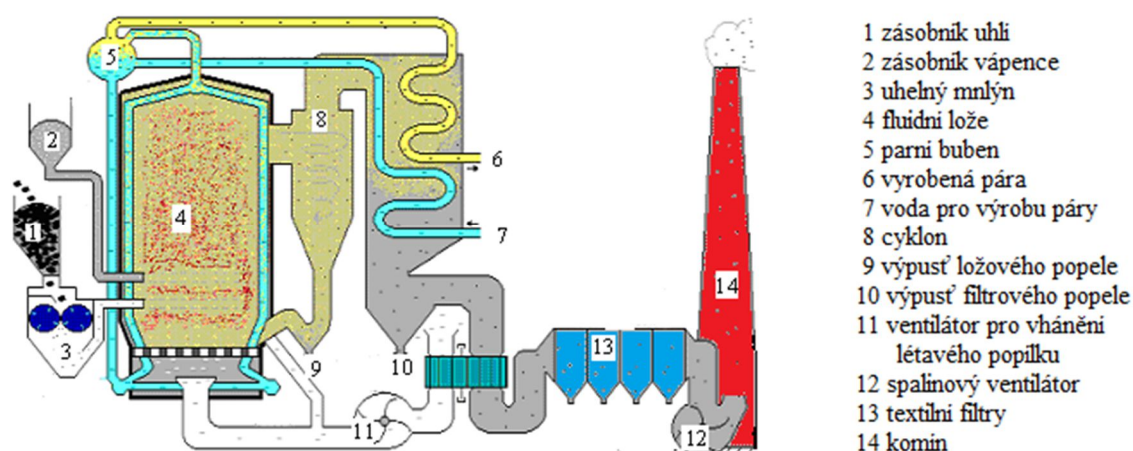
Fluidní kotle spalují paliva ve fluidní vrstvě a je možné je užít ke spalování široké škály paliv, včetně těch s nízkou výhřevností a také paliv disponujících velkým množstvím zhášivých sloučenin (méně kvalitní hnědé uhlí, lignin, biomasa). Fluidní vrstva je disperzní systém, jenž vzniká v důsledku průtoku plynu přes vrstvu částic volně nasypaných na pórovité dno (fluidní rošt). Fluidní spalování poskytuje řadu výhod – možnost spalování paliva přímo s odsířovacím činidlem v jednom prostoru při dosažení optimální účinnosti odsíření. Dále pak nižší teplota spalování (700–900 °C) zamezuje spékání popelových zbytků a zároveň dochází i k podstatné redukci NO<sub>x</sub> ve spalinách. Fluidizaci je možné využít nejen ve spalovacím procesu, ale také v celé řadě procesů, kde je nezbytné zabezpečit kontakt mezi pevnými látkami a plyny (adsorbéry, katalyzátory, atd.). [3, 4]

V praxi je možné se setkat s kotly spalujícími palivo ve stacionární či cirkulující fluidní vrstvě. V prvním typu spalovacích zařízení dochází ke tvorbě fluidní vrstvy s konstantní výškou. Vyhořelé částice paliva (popílek) jsou lehčí a dochází tak k vynášení ze základní hladiny výše, až překonají mez úletu a jsou spolu se spalinami odnášeny do filtrů. Některé částice však mohou aglomerovat, čímž postupně propadnou až pod lože, odkud jsou poté shrabovány. [3]

V kotlech s cirkulující fluidní vrstvou jsou částice po celou dobu nad prahem úletu a jsou systémem cyklon oddělovány a vráceny zpět do spalovací části kotle. V praxi pak jedna částice paliva prochází celým systémem 10–15krát, než dojde k jejímu vyhoření a zachycení na posledním filtru. Vyšší počet oběhů má pozitivní charakter pro dokonalejší spalování stejně jako k účinnějšímu odsíření a snížení obsahu NO<sub>x</sub>. Kotle s cirkulující vrstvou jsou tedy celkově

efektivnější a mají také nižší teplotní rozdíly než ohniště s vrstvou stacionární. Účinnost spalování se v těchto kotlech pohybuje kolo 95 %. [3, 4]

Schéma fluidního spalování je vyobrazeno na následujícím obrázku:



**Obr. 3** Schéma fluidního spalování [5]

### 2.2.3 Odsíření spalin

Vzhledem k poměrně vysokému obsahu síry v hnědouhelných palivech je nezbytné spalovací procesy odsířovat. K odsíření je možné využít fyzikální i chemické metody. Nejběžněji se využívají právě postupy chemické, a především ty založené na reakci vzniklého oxidu siřičitého s vápnem, případně vápencem. Vzhledem k prostředí, ve kterém dochází k odsíření spalin, lze metody rozlišit do dvou základních typů – suché a mokré způsoby. [3, 6]

#### Suché metody

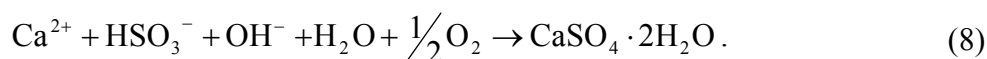
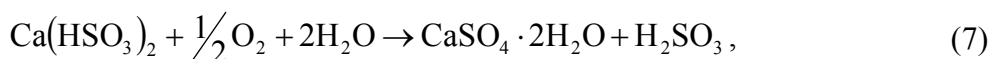
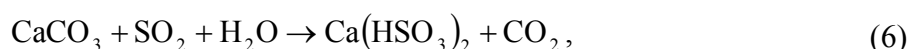
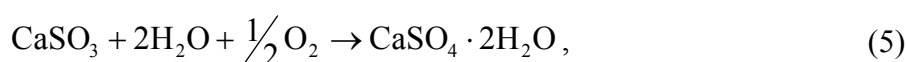
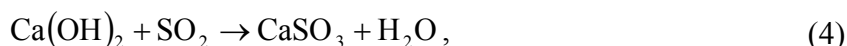
U suchých metod odsířování spalin dochází k reakci plynného oxidu siřičitého s pevným sorbentem, který může být dávkován do přívodu paliva, spalovací komory, případně do kouřovodu. Odsíření spalin pak probíhá podle rovnic (1)–(3).



Vzhledem k teplotní stabilitě vzniklého anhydritu, je možné aplikovat tuto metodu pouze pro spalovací procesy do teploty 1 000 °C, pak již dochází k rozkladu anhydritu za uvolnění SO<sub>2</sub>. V důsledku tohoto omezení se suchá metoda odsíření spalin používá výhradně u fluidních kotlů. K dosažení optimální účinnosti procesu je nutné dávkování odsířovacího činidla v 20% nadbytku ekvimolárního množství oxidu siřičitého. [8]

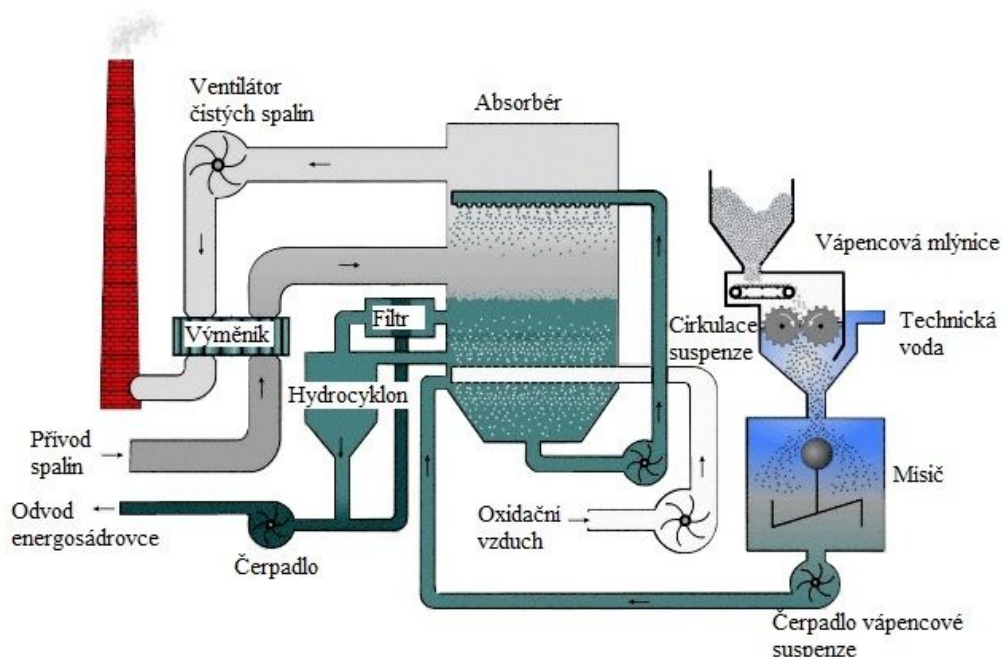
## Mokrý metody

V současné době jsou tyto postupy nejužívanější a zaujímají přibližně 80 % podílu odsiřovacích zařízení. Zařízení založená na mokřím způsobu jsou instalována k velkým kotlům, disponují vysokým výkonem a spolehlivostí, nízkými provozními náklady a jednoduchým provozem. Odsíření zde probíhá mimo spalovací komoru a kouřovod, až těsně před vstupem spalin do komína a je založeno na reakci SO<sub>2</sub> s vápenným mlékem (méně časté) nebo suspenzí vápence ve vodě podle reakcí (4)–(8).



Aby popsaný princip zdárně fungoval, je nutné ve vodní suspenzi odsiřovacího zařízení udržovat kyselé prostředí pH v rozmezí 3,5–5,0. Vzniklý produkt odsíření – energosádrovec krystalizuje z roztoku a je dále zpracováván v různých odvětvích stavebního průmyslu. [8–10]

Zařízení je konstruováno většinou protiproudě, kdy zespodu jsou vháněny spaliny z odlučovačů do vrstvy média, které je připouštěno sprchováním shora, jak popisuje obr. 4. [9]



Obr. 4 Schéma mokré vápencové vypírky [9]

## 2.3 Vedlejší produkty spalování

Kromě získaného tepla spalováním fosilních či alternativních paliv je produkováno poměrně velké množství druhotných materiálů – nespalitelných podílů, produktů úpravy paliva či odsíření spalovacích zařízení. Těchto vedlejších energetických produktů produkuje samotná Česká republika přibližně 14 mil. t za rok, z toho asi 10 mil. t popílku. Roční produkce EU pak činí více než 100 mil. t. [11]

### 2.3.1 Popílek

Nejprodukovanějším vedlejším materiálem spalování uhlí je elektrárenský popílek. Jedná se většinou o relativně jemný (3–200  $\mu\text{m}$ ) práškový materiál, jehož morfologie a chemické složení závisí na druhu uhlí a typu a konstrukci spalovacího zařízení. [1]

#### Fyzikální vlastnosti

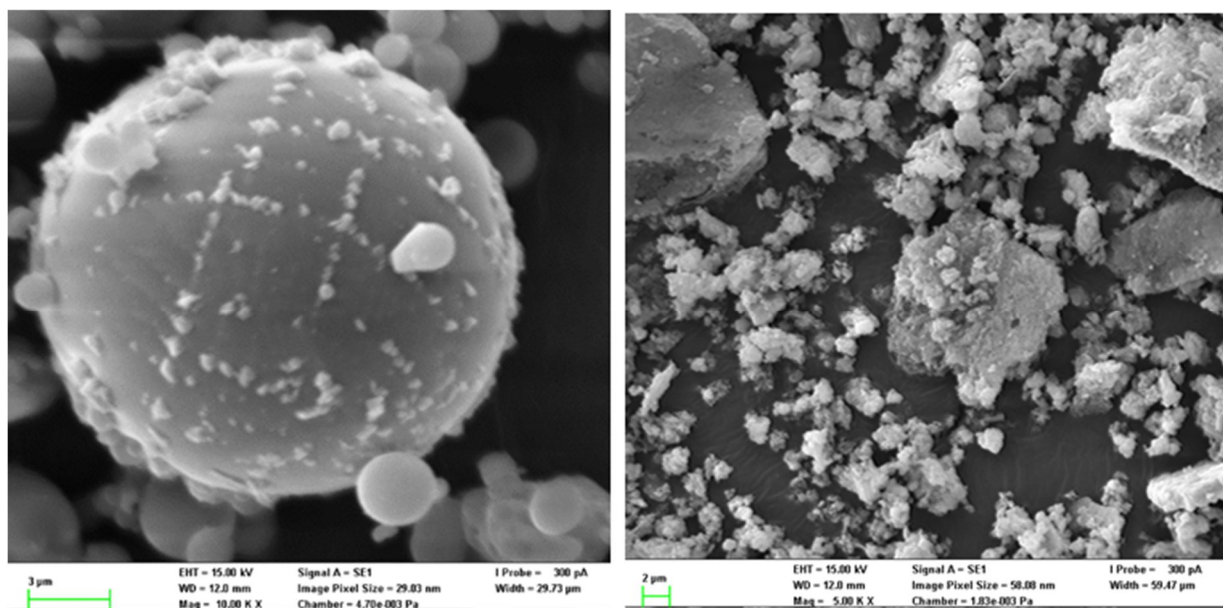
Popílek je tvořen velmi jemnými, převážně kulovitými částicemi. Velikost částic závisí na druhu a jemnosti spalovaného paliva. V závislosti na typu spalovacího procesu může vzniknout z jedné částice paliva až 30 částic popílku. Velikost zrn popílku je rozmanitá – většina částic leží v intervalu 1–150  $\mu\text{m}$ , a zpravidla popílek obsahuje i částice sub-mikronové. Shluky částic – cenosféry a nespálené zbytky paliva mohou nabývat velikostí až 300–500  $\mu\text{m}$ . [12, 13]

S velikostí částic a typem spalování souvisí i specifický povrch částic, který dosahuje 400–700  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  (Blaine), 500–9 000  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  (BET). Popílký fluidního spalování disponují větším povrchem než zbytky vysokoteplotního spalování, a to v důsledku granulometrie paliva. Velikost měrného povrchu rovněž závisí i na množství nedopalu, v případě alternativních paliv a biomasy je surovina mnohem poréznější než vznikající popílek. [13, 14]

Vysokoteplotní popílký jsou charakteristické svými kulovými částicemi s minimem pórů, obalené sklovinou, zatímco fluidní popílký jsou v tomto ohledu nepravidelných tvarů s velkým obsahem pórů a členitým povrchem. Zrna popílků mohou být dutá nebo plná menších zrn. [14] Příklady struktury vysokoteplotního a fluidního popílku pozorované na rastrovacím elektronovém mikroskopu jsou vyobrazeny na snímcích v obr. 5.

Zrnitost popílků patří mezi hlavní faktory ovlivňující většinu fyzikálních a chemických vlastností – hustotu, měrný povrch, susceptibilitu, atd. Hustota popílků se pohybuje v rozmezí 1 900–2 600  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , v průměru okolo 2 200  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pro popílký vysokoteplotního spalování a 2 600  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pro popílký fluidní. Sypná hmotnost těchto materiálů kolísá v rozmezí 500–1 000  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , nejčastěji se jedná o hodnoty okolo 750  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . [1, 13]





**Obr. 5** Snímek zrna vysokoteplotního popílku (vlevo) a struktury popílku fluidního (vpravo); (SEM)

### Chemické vlastnosti

Chemické složení popílků je dáno chemickou stavbou spalovaných paliv a případnými chemickými reakcemi, ke kterým dochází v průběhu spalování. Různorodost fázového složení a obsahu skelné fáze vzniká v důsledku průchodu částic různými oxidačními a redukčními zónami a průběhem tavicích, aglomeračních, kondenzačních a sublimačních procesů. Částice však procházejí zónou vysoké teploty pouze krátkou dobu, takže dochází k natavování a tavení pouze na jejich povrchu. [1]

Přibližné chemické složení popílků z produkce českých energetických závodů přepočtených na oxidické formy shrnují tabulky 3–5.

**Tabulka 3** Charakteristické složení popílků z černého a hnědého uhlí [1]

Typ paliva	chemická složka w (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Černé uhlí	50–57	25–30	3,5–8,5	0–1	2–4	1,5–3,0	2,5–5,0	0,2–2,0	0,5–1,2
Hnědé uhlí	43–60	19–34	3–6	1–7	4–6	0–2	0–2	0,5–1,0	0–5



**Tabulka 4** Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků uvedené ve výzkumné zprávě projektu NPV II, 2B08024 MŠMT (majoritní složky) [15]

Popílek	<i>chemická složka w (%)</i>				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO
<b>Klasický</b>	46–54	21–33	5–20	1,3–3,8	1–10
<b>Fluidní filtrový</b>	29–33,9	16,3–22,4	7,2–8,1	1,3–5,4	22,8–32,4
<b>Fluidní ložový</b>	30–33,5	15,1–22,2	3,5–7,3	1,2–5,5	25,5–29,1

**Tabulka 5** Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků uvedené ve výzkumné zprávě projektu NPV II, 2B08024 MŠMT (minoritní složky) [15]

Popílek	<i>chemická složka w (%)</i>				
	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>23</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Klasický</b>	0,6–1,3	1,1–2,7	0,3–1,3	0,2–2,9	0,13–0,32
<b>Fluidní filtrový</b>	0,9–1,0	0,7–1,4	0,4–0,7	5,2–8,8	0,19–0,31
<b>Fluidní ložový</b>	0,5–0,8	0,7–1,6	0,2–0,3	7,8–16,1	0,14–0,26

Hlavní rozdíl v chemickém složení mezi vysokoteplotními a fluidními popílkami je v obsahu CaO a SO<sub>3</sub>, což odpovídá úhrnu množství produktu odsíření a nezreagovanému podílu vápna. Popílkami s nižším obsahem vápníku (vysokoteplotní) zpravidla dosahují nižší ztráty žíháním oproti zbytkům fluidního spalování. Tento rozdíl může být způsoben malým množstvím nedopalu, ale největší podíl na ztrátě mají reakce, které nastávají při samotném žíhání. U fluidních popílků při žíhání dochází zejména k rozkladu přebytku kalcitu a případně rozkladu přítomných jílových minerálů. [16, 17]

Dalším významným rozdílem mezi vysokoteplotními a fluidními popílkami nastává v mineralogickém složení. U vysokoteplotních vznikají vlivem teploty stabilnější minerály a případně různé vysokoteplotní modifikace. Podle obsahu vápníku můžeme vysokoteplotní popílkami rozdělit do dvou skupin. Skupinu s nižším obsahem vápníku tvoří krystalické minerály β-křemen SiO<sub>2</sub>, mullit Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, silimanit Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, hematit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Skupina s vyšším obsahem vápníku pak obsahuje β-křemen a kristobalit SiO<sub>2</sub>, trikalciualuminát Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, aluminosulfát Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>O<sub>13</sub>, anhydrit CaSO<sub>4</sub>, volné vápno CaO, periklas MgO, kalcit CaCO<sub>3</sub>, siderit FeCO<sub>3</sub> a jiné. [13, 16, 18]

Fluidní popílkami se naopak vyznačují přítomností anhydritu CaSO<sub>4</sub>, nezreagovaného volného vápna CaO a nerozloženého kalcitu CaCO<sub>3</sub> v důsledku technologie odsíření spalin. Dále fluidní popílkami obsahují křemen SiO<sub>2</sub>, hematit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, anatas TiO<sub>2</sub>,

gehlenit  $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$  a další. Dlouhodobým skladováním mohou popílký hydratovat vzdušnou vlhkostí na portlandit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ve výjimečných případech pak může dojít až ke vzniku ettringitu  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  nebo tobermoritu  $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . [13, 19]

### **Pucolánová aktivita popílku**

Pucolány jsou jemné přírodní nebo syntetické látky s obsahem aktivního oxidu křemičitého a oxidu hlinitého bez schopnosti samostatné spojovací reakce. S přidávkem hydroxidu vápenatého a vody reagují na nerozpustné sloučeniny s pevnostními vlastnostmi. Pucolánovou reakci vyvolává převážně amorfni kyselina křemičitá. V přírodě se vyskytující pucolány jsou převážně vulkanické popely, resp. z nich zpevněné horniny, např. tuf. Jemným mletím tufu se vyrábí již dlouhou dobu používaný tras. Jedním z nejvýznamnějších pucolánových materiálů ze syntetické produkce je popílek.

Popílek se stává pucolánovým proto, že vysoce vápenatý pórový roztok čerstvého pojivového tmelu narušuje povrch sklovitých částic, z nichž se postupně vyluhují oxid křemičitý a hlinitý. Tyto složky pak vytváří hydratační produkty typu C-S-H gelu podobné hydrataci Portlandského cementu. [20]

### **2.3.2 Energosádrovec**

Energosádrovec, je produktem odsíření spalin především vysokoteplotních elektráren. Vyniká vysokou čistotou a vysokým obsahem dihydrátu. Na rozdíl od přírodního sádrowce, který se dodává jako suchý, drcený materiál, vzniká energosádrovec z odsířovacích procesů metodou mokré vápencové vypírky jako vlhký, jemnozrnný prášek povrchové vlhkosti 8–12 %. Podstatný rozdíl spočívá ve fyzikálních vlastnostech – velikosti zrna, tvorbě krystalů a sypné hmotnosti. Kromě dihydrátu obsahují energosádrowce i další nečistoty, které se běžně v přírodních sádrowcích nevyskytují. Jedná se zejména o chloridy, fluoridy, rozpustné Mg a Na soli, a nezreagovaný  $\text{CaCO}_3$ . [21]

Energosádrovec je nejvíce využíván v cementářském průmyslu, kde je používán na regulaci tuhnutí. Pro tuto formu použití je vyžadována kusová forma a je nutné energosádrowce předem briketovat. Kromě regulace tuhnutí cementu je energosádrovec jako surovina průmyslově využíván k výrobě různých druhů sádry a omítek, sádrokartonových či sádrovláknitých desek a vysoce plastických nátěrů. [21, 22] Pro produkci sádrových výrobků a omítek jsou na energosádrowce kladeny podmínky příslušnou normou. Přehled přípustných hodnot pro tyto aplikace je shrnut do tabulky 6.

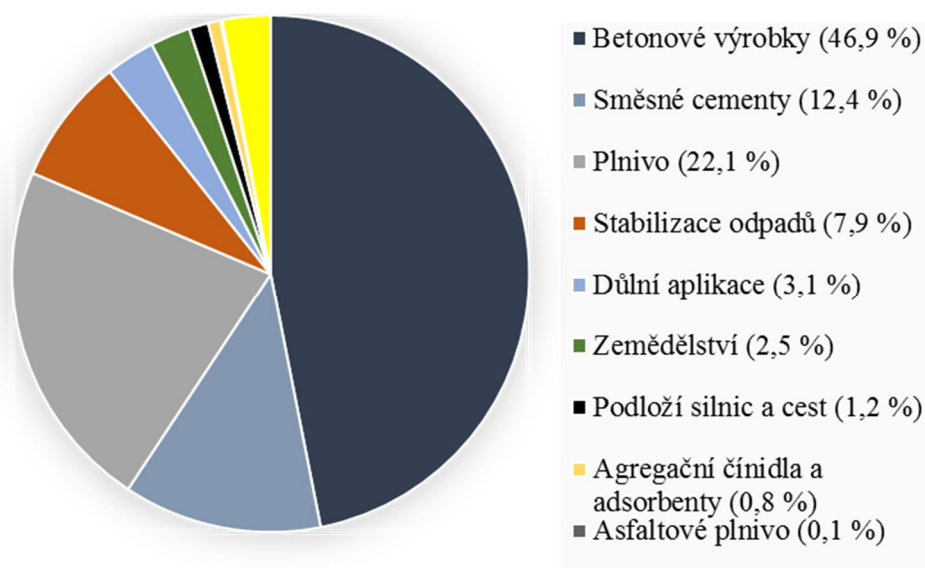
**Tabulka 6** Požadavky na energosádrovec pro sádrové výrobky [22]

Stanovovaná složka	Přípustná hodnota
<b>CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	min. 95 hm. %
<b>vlhkost</b>	max. 10 hm. %.
<b>MgO</b>	0,1
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,06 hm. %.
<b>SO<sub>2</sub></b>	0,25 hm. %.
<b>pH</b>	5–9
<b>barva</b>	90 % bělosti
<b>zápach</b>	neutrální
<b>toxické látky</b>	žádné

## 2.4 Současné a potenciální aplikace popílku

Popílek se řadí mezi velkoobjemově produkované vedlejší materiály a snahy o jeho využití započaly v 50. letech minulého století. Z hlediska chemického složení jsou popílky značně variabilní – podle typu spalovaného uhlí a odsiřovacího procesu. Mineralogické složení, distribuce velikosti částic, měrný povrch a sytná hmotnost jsou pak rozličné v důsledku různých konstrukcí spalovacích zařízení a spalovacích teplot. Tato velká variabilita popílku znesnadňuje jeho obecné využití. V současné době se některé typy popílku implementují do stavebních hmot, adsorbérů, fungují jako plnivo apod. [1, 17].

Podíl současných aplikací pro využití popílku je shrnut v následujícím grafu:



**Obr. 6** Současné aplikace pro využití popílku v USA v roce 2015 [23]

### 2.4.1 Cement a stavební materiály

Majoritním využitím popílků je jejich aplikace v betonových a dalších konstrukcích (téměř 60 %), od směsných cementů, přes podložní materiál silnic, po speciální aplikace jako jsou nepřimrzavé povrchy dálnic či letištních ploch, či pro výrobu antibakteriálních potěrů pro aplikace ve vodohospodářství. Nejčastěji se pak uplatňuje právě v cementech a betonech, kde nalézá využití až 50 % produkovaného vysokoteplotního popílku. [17, 20]

V České republice vymezuje aplikaci popílku v cementech norma ČSN 197-1. Podle normy je „popílek do betonu“ označen jako jemný prášek tvořený převážně kulovitými částicemi vzniklými spalováním antracitu, černého či hnědého uhlí, disponuje pucolánovými vlastnostmi a obsah aktivního  $\text{SiO}_2$  činí alespoň 25 %, obsah volného  $\text{CaO}$  max. 10 % při dosažení ztráty žíháním max. 7 %. [24]

Přídavek popílku k cementu má kladný vliv např. na ztekucení cementové, případně betonové kaše. Tato vlastnost je dána v důsledku kulovitých zrn vysokoteplotního popílku, které ve směsi vytváří efekt kuličkového ložiska a usnadňují přeskupování zrn směsi. Tento důsledek tak umožňuje snížení vodního koeficientu o 0,03–0,07 při dosažení stejné tekutosti. Přídavek popílku má tedy pozitivní vliv na reologické vlastnosti kaše v důsledku zvýšení tekutosti – usnadnění rozlivu, čerpání, dopravy a zhutnění výsledného produktu. [20]

Popílek dále zvyšuje odolnost betonu vůči korozivnímu prostředí (působení slabě kyselého prostředí, zvýšená koncentrace chloridů, vysoce alkalické prostředí) a při optimálním přídavku má kladný vliv na zvýšení pevnosti betonových systémů. [17]

#### Alkalicky aktivované systémy

Vzhledem k obsahu  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  našel popílek uplatnění i v moderních bezcementových hybridních pojivech na bázi alkalicky aktivovaných systémů. Základními složkami těchto pojiv jsou alkalicky aktivovatelné látky – latentně hydraulické, pucolány (popílky, strusky, metakaolin) a alkalická činidla – aktivátory (roztoky hydroxidů, soli silných a slabých kyselin, atd.). Působením vysoce alkalických směsí ve vodném prostředí na popílky, případně vysokopecní strusku dochází k aktivaci těchto surovin za tvorby hydratačních produktů obdobných hydrataci Portlandského cementu. Přesný reakční mechanismus však nebyl dosud objasněn. [25]

Hydratačními produkty alkalicky aktivovaných systémů na bázi popílku jsou krystalický hydrosodalit  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  nebo amorfni sodalit  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]$ , případně herschlit. Jedná se tedy o tvorbu (C)NS(A)H gelu v systému  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Tyto materiály mnohdy dosahují vysokých počátečních pevností (až 40 MPa po

24 hod). Navíc jsou přívětivější k životnímu prostředí, neboť mohou být z velké části založeny na aplikaci vedlejších materiálů z výroby (popílek, struska, odpadní kaly z alkalických výroby), což v konečné bilanci znamená snížení produkce CO<sub>2</sub> na 1 kg asi o 60–65 % oproti výrobě Portlandského cementu. [25, 26]

### 2.4.2 Žáromateriály

S ohledem na fázové a chemické složení vysokoteplotních popílků, a především přítomnosti mullitu jako jednoho z řady žárovzdorných materiálů, mohou být tyto tuhé zbytky spalování uhlí vhodné pro aplikace v tepelně namáhaných materiálech.

#### Mullitové tvarovky

Mullit je jedním z nejužívanějších žárovzdorných materiálů používaných v různých odvětvích průmyslu pro rozličné typy vyzdívek a dalších teplotně namáhaných dílců. V současné době se stále více hledají způsoby výroby mullitu z finančně dostupnějších materiálů jako jsou kaolinit a silimanit.

Vzhledem k faktu, že popílkový vysokoteplotní spalování uhlí vykazují přítomnost mullitu a zároveň také obsahují dostatečné množství reaktivního oxidu hlinitého a křemičitého, je velká snaha o výrobu mullitových tvarových dílců právě na bázi těchto druhotných energetických produktů.

Výroba těchto tvarovek je založená na alkalické aktivaci popílku působením vysoce alkalických roztoků hydroxidu sodného (optimální koncentrace roztoku pro aktivaci popílku je 100 g·l<sup>-1</sup>) za zvýšené teploty okolo 100 °C po dobu několika hodin. V průběhu aktivace dochází k rozpuštění amorfního SiO<sub>2</sub> a také malého množství amorfního Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a zároveň také vznikají precipitáty P-zelolitu Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub>·12H<sub>2</sub>O a dále hydroxysodalitu Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Poté je aktivovaný materiál částečně promyt vodou a vylisovány tvarovky požadovaných tvarů, které jsou následně páleny na 1 300 °C. [27]

#### Keramické filtry

Další aplikací, v níž našel popílek úspěšně své využití jsou např. filtry pro čištění horkých plynů. Zde se využívá pro poměrně vysokou teplotní odolnost a nehořlavost v důsledku obsahu hliníku, titanu, křemíku a malého množství hořčíku, které při optimální technologii výroby se mohou formovat do materiálů typu mullitu či cordieritu. Nejvíce využívané jsou filtry na bázi keramiky tvořené z vysokoteplotních popílků, právě v důsledku již obsaženého mullitu, pro výrobu je rovněž možné i využití popílku z fluidního spalování. Dalším pozitivem pro využití popílku při výrobě keramických filtrů je distribuce částic. V popílku jsou kromě

velkých zrn o průměru kolem 50  $\mu\text{m}$  také obsažena zrna poměrně malá, v rozsahu 3–5  $\mu\text{m}$  a dále pak střední a nejčtenější frakce v rozsahu 15–25  $\mu\text{m}$ , což umožňuje dosáhnouti vysokého stupně slinutí. Další výhodou popílku je přítomnost skelné fáze, která usnadňuje reakce v pevné fázi a smáčení zrn.

Samotná výroba těchto filtrů se realizuje korekcí složení popílku a následným výpalem na teplotu vyšší než 1 050  $^{\circ}\text{C}$ , s výdrží na této teplotě a postupným kontrolovaným chlazením, kdy dochází k postupnému snížení podílu skelné fáze a vykrytalizování mullitu a případně cordieritu. Výpal je nutné regulovat tak, aby minimálně polovina skelné fáze nepřekrystalovala a mohla posloužit v druhé fázi výrobního procesu. V té se k upravenému slinutému popílku přidávají organické spalitelné podíly a vypaluje se na teplotu 850  $^{\circ}\text{C}$  s krátkou výdrží a postupným kontrolovaným chlazením. V průběhu této fáze je třeba kontrolovat složení atmosféry v peci tak, aby se většina organického podílu rozložila v rozmezí teplot 495  $^{\circ}\text{C}$  a 560  $^{\circ}\text{C}$ , což vede k vytvoření malých dutin. Množství dutin lze řídit obsahem organické složky a velikost pórů teplotou vyhoření a výdrží při teplotě 850  $^{\circ}\text{C}$ . [28]

### 2.4.3 Speciální aplikace

#### **Uhlíkové nanotrubičky**

V průběhu posledních dekád byly prováděny rozsáhlé výzkumy uhlíkových materiálů, které vedly ke zjištění chemických a fyzikálních vlastností, způsobů přípravy a aplikace nově poznaných struktur jakou jsou fullereny, uhlíkové nanotrubičky, uhlíková nanovlákna, grapheny, uhlíkové nanočástice a kubické nanonosiče.

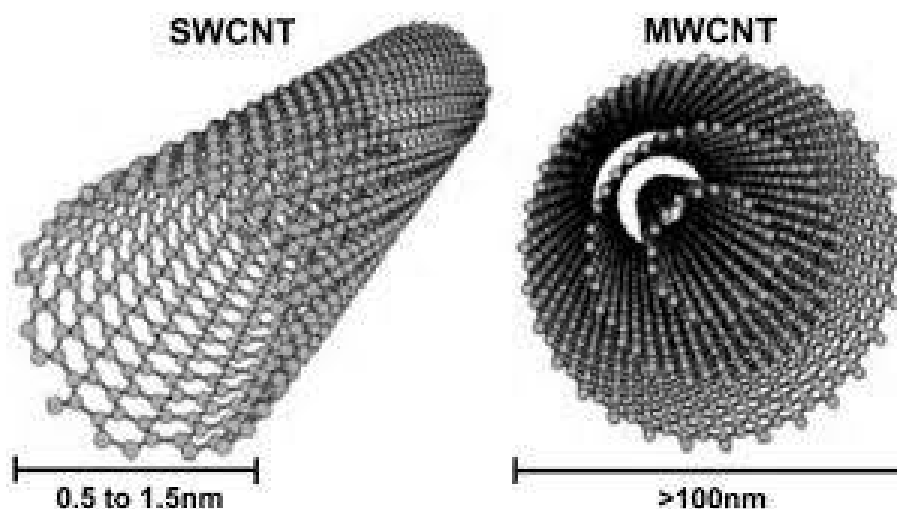
Právě zmíněné uhlíkové nanotrubičky fungují jako velmi dobrý vodič elektrického proudu, neboť v důsledku svojí struktury vynikají nulovým odporem, který se navíc nezvyšuje s délkou trubiček vláken. Uplatnění by takové materiály mohly nalézt například v supravodičích. Výroba těchto materiálů byla ekonomicky nevýhodná až do doby, kdy bylo objeveno, že je lze vyrábět drobnou modifikací výrobního procesu také z popílků bohatých na volný uhlík, který vzniká hlavně v elektrárnách spalujících biomasu.

Uhlíkové nanotrubičky se používají jako plnivo do nanokompozitních materiálů, kde i v případě velmi malého přídatku (cca 5 hm. %) znatelně ovlivňují pozitivně jak mechanické vlastnosti (modul pružnosti, otěruvzdornost, houževnatost), tak i vlastnosti fyzikální (již zmíněná vodivost).

Nanotrubičky lze vyrábět nízkotlakou depozicí v parním plynu za zvýšené teploty a tlaku s dobou působení několik hodin, kdy vzniká uhlíkový co-prekurzor a jako vedlejší produkt syntézy acetylen. Tato směs se poté přetlakem inertního plynu (argon) vhnání na katalyzátor,

kterým může v tomto procesu být malé množství vstupního popílku. K růstu trubic dochází na přiložené křemíkové destičce za tlaku maximálně 1 Pa při teplotě 650 °C. Průběh reakce lze sledovat vizuálně, neboť s rostoucím podílem trubiček na katalyzátoru a destičce dochází ke změně barvy směsi z počáteční šedavé až do konečné černé. [29]

Tento postup lze využít jak k průmyslové výrobě nanotrubiček, tak i k laboratorní přípravě, a je možné připravit jednovrstvé (SWCNT – „*single wall carbon nano tubes*“) i vícevrstvé (MWCNT – „*multi wall carbon nano tubes*“). Rozdíly ve struktuře znázorňuje obr. 7.



**Obr. 7** Model SWCNT a MWCNT [30]

### Adsorbenty

Popílek ze spalování uhlí je pro své chemické složení a morfologii možno po chemické či teplotní aktivaci využít jako cenově příznivý adsorbent. Například popílek s obsahem nespáleného uhlíku okolo 5–7 % lze využít pro odsiřování, avšak ekonomické hledisko takového procesu je velmi nepříznivé. Daleko lepším způsobem, jak využít samotný popílek pro odsiřování a denitrifikaci spalovacích procesů, je jeho aktivace účinkem koncentrovaného hydroxidu vápenatého. Takto upravený substrát lze využívat zejména v suchých adsorpčních zařízeních dosahujících účinností až 90 % v jednom stupni. Tento proces našel uplatnění v některých zahraničních energetických závodech jako Ebetsu, Amtoh Atsuma, atd. [17]

Kromě adsorpce  $\text{SO}_x$  a  $\text{NO}_x$  se popílkové částice částečně využívají také pro zachytávání plynných organických látek, případně par organických rozpouštědel (toluen, xyleny, benzen, atd.). V této aplikaci se využívá tepelné aktivace popílku a příznivý vliv na účinnost absorpce má i tvorba aglomerátů. V dnešní době tyto popílkové sorbenty nachází uplatnění zejména v levnějších zařízeních disponujících nízkým výkonem. [17, 31]

Popílek má rovněž potenciální využití při čištění odpadních vod v důsledku chemického složení, porozity, distribuce částic a velikosti měrného povrchu. Samotná slabě až středně alkalická povaha popílku pak taktéž napomáhá k neutralizaci odpadních vod, a při úpravě pH do alkalické, či kyselé oblasti může napomáhat separování některých kovů. Bylo prokázáno, že popílkový adsorbent má kladný vliv na odstranění jak těžkých kovů (Cd, Pb), tak i dalších kovů nebezpečných pro životní prostředí (Cu, As, Cr). Ionty těžkých kovů lze separovat v rozmezí pH 6–8. Další skupinu lze pak odstranit v oblasti kyselého pH 3–4. Přehled separovatelných iontů kovů včetně adsorpčních kapacit ( $A_c$ ) a podmínek experimentu je shrnut v tabulce 7. [17, 32]

**Tabulka 7** Shrnutí adsorpčních kapacit pro jednotlivé kovy [17]

	$A_c$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$T$ (°C)		$A_c$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$T$ (°C)
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	5	25	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	50–100	20–40
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	200	25	<b>Cr<sup>6+</sup></b>	1–2	20
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	440	25	<b>Hg<sup>2+</sup></b>	11	30–60
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	200	25	<b>As<sup>3+</sup></b>	10	25
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	9–14	30–60	<b>As<sup>5+</sup></b>	8–28	20

V době, kdy dochází ke stále většímu znečištění spodních a odpadních vod těžkými kovy, organickými rozpouštědly a pesticidy, je potřebné zejména v méně rozvinutých zemích světa hledat cenově dostupná opatření s příznivým výkonem. V tomto směru se nabízí využití právě levných a funkčních popílkových adsorbentů. [31]

#### 2.4.4 Potenciální zdroj surovin

Některé typy elektrárenských popílků jsou svým chemickým složením výrazně podobné mnohým surovinám používaným pro výrobu např. hliníku. Je nutné však zohlednit i zastoupení minoritních prvků, kterými mohou být i vzácné komodity jako lithium, germanium, cer, samarium a další.

#### Hliník

Hliník se v popílcích nachází v poměrně komplikovaných a málo reaktivních minerálech jako jsou žárovzdorné materiály mullit  $Al_6Si_2O_{13}$ , andalusity kyanit a sillimanit.  $Al_2SiO_5$ , albit  $NaAlSi_3O_8$ , gehlenit  $Ca_2Al[AlSiO_7]$ , ojediněle pak jako  $Al_2O_3$ . Podle převažující formy výskytu se pak volí vhodná metoda získávání. [1]

Technologie získávání hliníku, resp. aluminu z popílku lze rozdělit na metody kyselé, zásadité a kyselé-zásadité. Kyselé postupy vycházejí z loužení popílku v minerálních



kyselinách – kyselině sírové, chlorovodíkové a fluorovodíkové, či jejich směsi. Tyto metody jsou sice relativně jednoduché na instrumentaci a levné na používané chemikálie, ale vyžadují užívání kyselinovzdorného vybavení a zpravidla nedosahují optimální efektivity. Alkalické metody jsou založeny na spékání popílku různými substancemi – s vápencem, popřípadě s vápencem a sodou a následné zpracování produktu několika postupy na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [1, 17]

### **Titan**

Titan je v popílcích vázán částečně i ve formě oxidů (rutil, ilmenit, perovskit  $\text{CaTiO}_3$ ), ale především je přítomen v amorfní fázi Si-Al-Ti-Fe, Al-Si-K-Fe-Ti, Al-Si-Ti. Tuto matici je možné rozčlenit pouze chemickým způsobem. Minerály obsahující příměs železa jsou slabě magnetické. Pro separaci titanu lze použít hydrometalurgické procesy a také separaci pomocí loužení s některými vyšlechtěnými kmeny bakterií – biohydrometalurgickými postupy. [1]

### **Železo**

V popílcích se železo vyskytuje především v oxidických minerálech, které jsou charakteristické vysokou hodnotou magnetické susceptibility a bývají slabě až silně magnetické, což se využívá k separaci od ostatních minerálů. Kromě čistých oxidů se vyskytuje i jako příměs v minerálech titanu (ilmenit, ilmenorutil). Část železa se nachází také v kovové formě a část i v amorfní fázi v křemičitanové matici. [1]

### **Germanium**

Germanium patří mezi rozptýlené stopové prvky, jeho samostatné minerály agyrodit  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  a germanit  $\text{Cu}_3(\text{Ge,Fe,(S,As)}_4$  se vyskytují velmi vzácně. Kromě odpadů ze zpracování sfaleritu lze germanium najít v uhlí a produktech z jeho spalování. V České republice je germanium zastoupeno v černém uhlí těžném v plzeňské a kladenské pánvi a v hnědém uhlí ze Sokolovska.

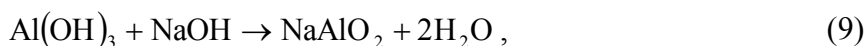
V současné době se germanium získává z odpadních koncentrátů získaných při zpracování polysulfidických rud zinku, mědi a olova. Ziskem Ge z úletových popílků se zabývá pouze několik závodů ve Velké Británii a Rusku. Zásoby v úletových popílcích z germaniozních uhlí se odhadují na několik tisíc tun. [1]

## 2.5 Klasický způsob výroby vybraných oxidů kovů

### 2.5.1 Výroba oxidu hlinitého

Hliník je třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi, tvoří hlavní složku mnoha vyvřelých minerálů včetně živců a slíd. V mírném podnebí tyto minerály postupně podléhají erozi za tvorby kaolinitu  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , montmorillonitu  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , či vermikulitu  $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Hliník vytváří rovněž i vzácnější minerály – spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , granát, beryl  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , tyrkys  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nejdůležitější surovinou pro průmyslovou výrobu hliníku je však bauxit, který je tvořen řadou minerálů hliníku – v mírném podnebí diasporem  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  a böhmitem  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  a v tropických oblastech s vyšší vlhkostí se vyskytuje jako gibbsit a hydrargilit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . [33]

V současné době se hliník vyrábí Bayerovou metodou založenou na autoklávovaném procesu rozkladu bauxitové rudy za působení koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného při zvýšené teplotě až 270 °C. Při těchto podmínkách dochází k postupnému rozpuštění většiny přítomného hliníku podle rovnic (9)–(12).



V rozkladném médiu nerozpustitelný zbytek vstupní suroviny – červený kal, tvořený oxidy železa, křemenem, vápencem a také hlinitokřemičitanem sodným, je po usazení odfiltrován a dále zpracováván mimo hlavní proces. Z tohoto hlediska je velmi důležité, aby vstupní surovina obsahovala co nejméně křemíku (max. 7 %), neboť dochází k výraznému úbytku hliníku v roztoku.

Po odfiltrování červeného kalu se roztok hlinitanu zakoncentruje odpařením a přidávkem malého množství gibbsitu, který zde působí jako nukleační činidlo, nastává pomalá krystalizace hydroxidu hlinitého z roztoku až do dosažení rovnováhy v řádu desítek hodin dle rovnice (13).

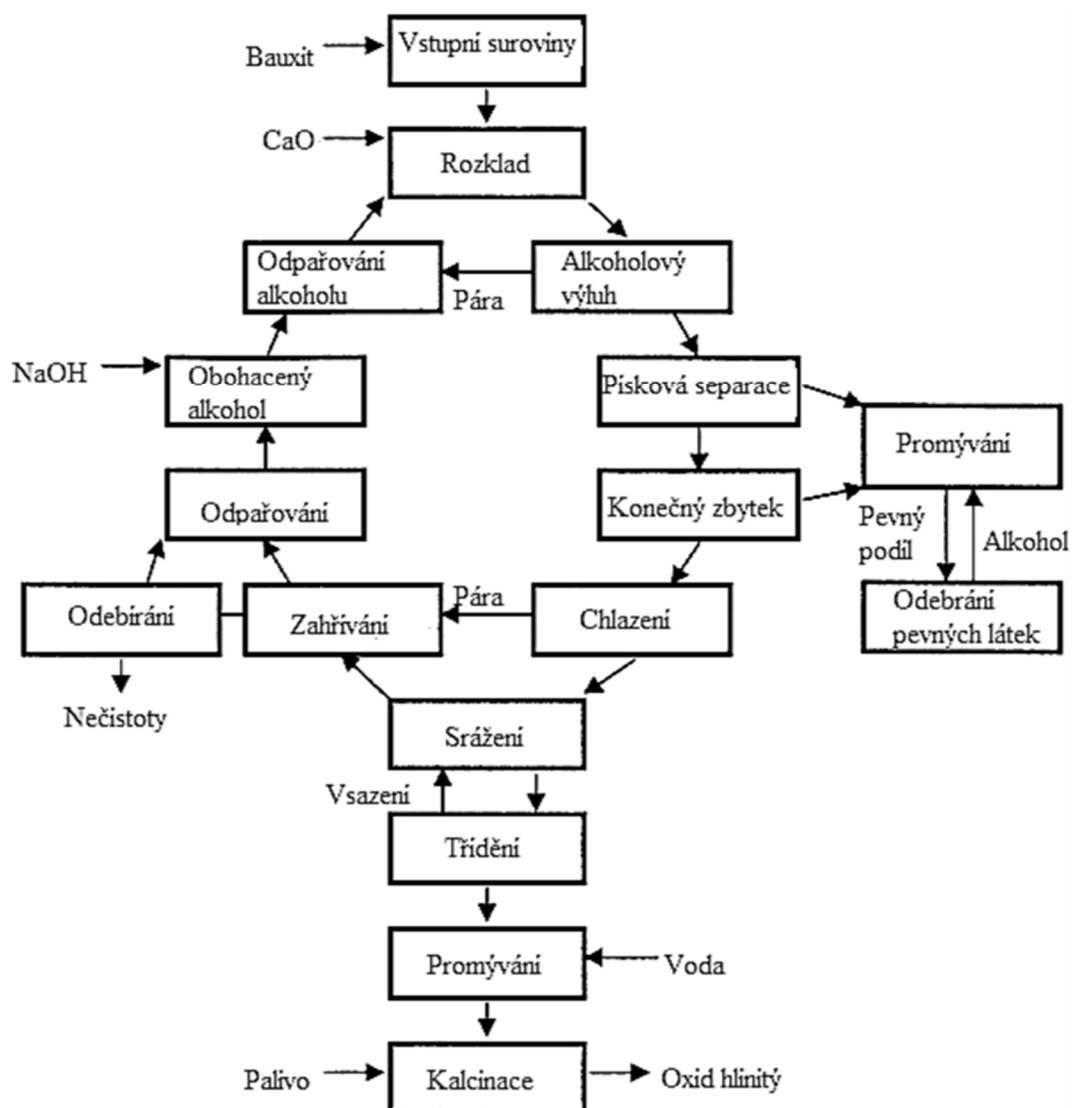


Vykrystalizovaný gibbsit sedimentuje a po několikanásobném promývání vodou od matečného louhu následně podstupuje kalcinaci při teplotě nad 1000 °C podle rovnice (14). Detailněji pak v rovnici (15).



Bayerův proces je v dnešní době modifikován přidávkem různých organických látek, například polyhydroxykyselinami, alkoholy, fenoly a dikarboxylovými kyselinami (šřavelová). Tyto látky napomáhají precipitaci gibbsitu a rychlejšímu usazování červeného kalu. Veškerá aditiva jsou v procesu obnovována. [34, 35]

Schéma celého výrobního procesu znázorňuje následující obrázek:



**Obr. 8** Schéma Bayerovy metody výroby oxidu hlinitého [35]

## 2.5.2 Výroba oxidu titaničitého

Titan je hojně rozšířeným prvkem zemské kůry, jedná se o tvrdý lehký kov, který je dobře odolný vůči korozi, ve vyleštěném stavu je schopen za laboratorní teploty odolávat i kyselinám. Vyskytuje se v mnoha horninách jako součást křemičitanů a oxidů, které jsou stále vůči atmosférickým vlivům. Jeho nejčastěji tvořenými minerály jsou ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ), rutil a anatas ( $\text{TiO}_2$ ). [33]

Oxid titaničitý se průmyslově vyrábí z ilmenitu nebo rutilu termickou chlorací nebo sulfátovým způsobem. Jemně mletý čistý oxid titaničitý nachází uplatnění jako pigment ve všech odvětvích průmyslu, případně i jako plnivo speciálních kompozitních materiálů.

### Chloridový způsob

Chloridový způsob je náročnější na kvalitu vstupní suroviny. Ta vyžaduje čistotu okolo 60 % a je tedy možné zpracovávat pouze rutil. Pozitivivě oproti výrobě pomocí kyseliny sírové je vyšší čistota připraveného pigmentu, užší distribuce velikosti částic, kterou lze navíc snadněji řídit a také vyšší kryvost systému. Výroba chloridovým způsobem je založena na termické chloraci vstupní suroviny za vysoké teploty (900–1 000 °C) bez přístupu dalšího vzduchu a za přítomnosti koksu ve fluidačním reaktoru. Proces výroby popisují rovnice (16)–(17).



Plynný chlorid titaničitý se převádí kondenzačním potrubím do druhé komory reaktoru: Při kondenzaci na kapalný  $\text{TiCl}_4$ , dochází k přečištění. Druhá reakční komora je vyhřívána nepřímou teplotou až 1 500 °C a je do ní vhnán předehřátý vzduch k rozkladu chloridu.

Chloridový způsob výroby titanové běloby vyžaduje přibližně 1 t chloru na 5–6 t pigmentu a v současné době je tímto způsobem výroby produkováno přibližně 50 % z celkových 4,5 mil. t ročně. [36]

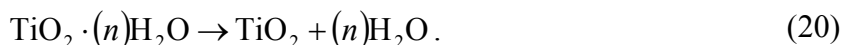
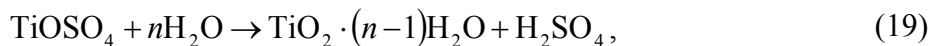
### Sulfátový způsob

Druhým způsobem je výroba titanové běloby pomocí kyseliny sírové. V této technologii dochází k přímé reakci suroviny s koncentrovanou kyselinou sírovou. Tento způsob je také méně náročný na čistotu vstupní suroviny, což umožňuje zpracovávat i ilmenity. Reakce je však velmi bouřlivá a silně exotermní, a je tedy hůře kontrolovatelná.

Podstatou procesu je převedení titanu do roztoku a odfiltrování nečistot. Chemismus procesu vystihuje následující reakce (18).

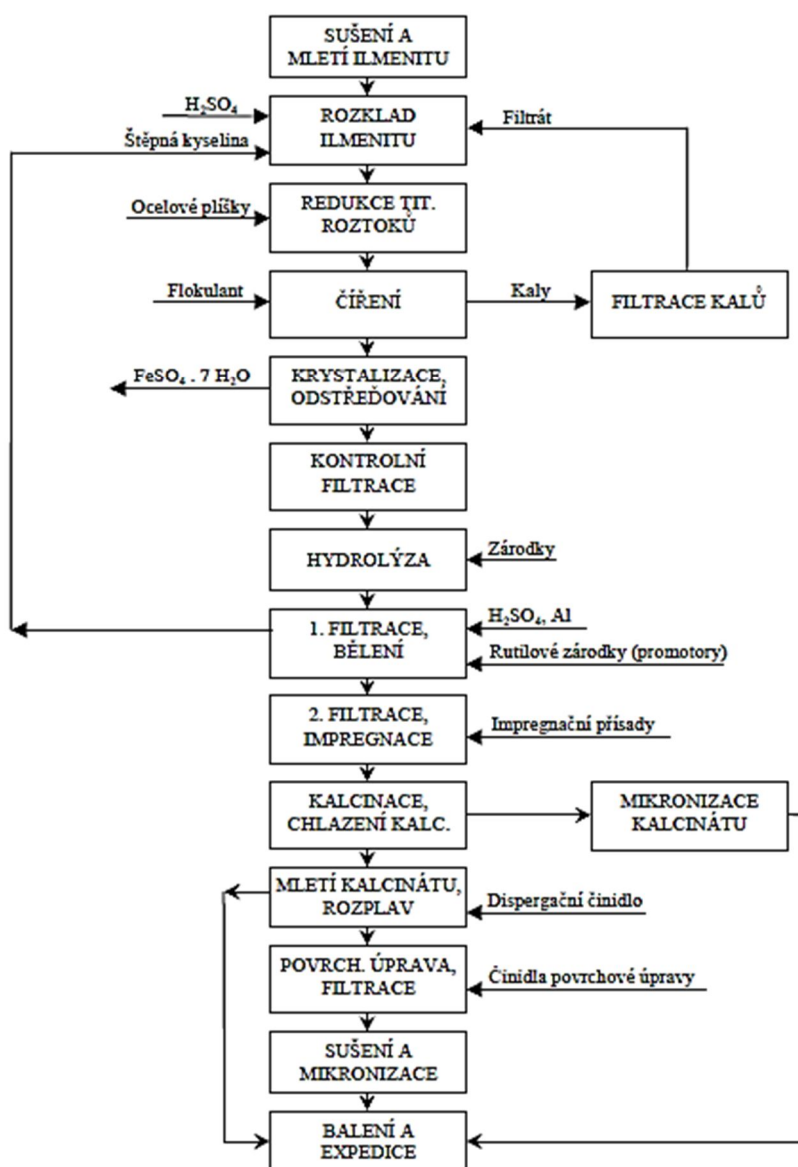


Po rozkladu vstupní suroviny je pevný podíl obsahující nečistoty železa, křemíku, atd, odfiltrován. Roztok je pak dále naředěn a dochází k precipitaci  $\text{TiO}_2$  podle rovnice (19). Precipitát je od krystalizačního roztoku oddělen a podroben kalcinaci podle rovnice (20).



Takto připravený oxid titaničitý je zpravidla několikrát promýván a přečišťován pomocí přídatku koncentrované kyseliny sírové tak, aby se zvýšila jeho bělost. [36]

Schéma sulfátového způsobu výroby znázorňuje obr. 9.



**Obr. 9** Schéma sulfátového způsobu výroby  $\text{TiO}_2$  [37]

## 2.6 Způsoby zisku oxidů hliníku a titanu z popílku

Tato kapitola shrnuje některé dosud známé procesy a postupy vedoucí k separaci kovových materiálů z popílků s ohledem na možnou aplikaci pro fluidní a vysokoteplotní popílků produkované na území ČR.

Metody pro zisk některých prvků z popílku se obecně dělí do několika základních skupin: spékací metody, extrakční metody a metody kombinované s modifikovanými předúpravami materiálu. Žádnou z těchto možností však dosud není možné označit jako univerzální.

### 2.6.1 Spékací metody

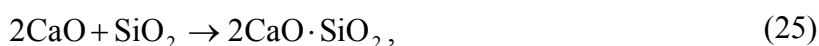
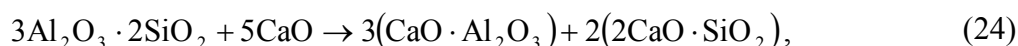
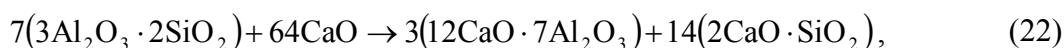
Spékací (slinovací) metody pro separaci především hliníku jsou vhodné zejména pro vysokoteplotní popílků s vyšším obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Podstatou slinovacích metod je reakce s alkalickým oxidem či uhličitánem v pevné fázi za vzniku snáze separovatelných hlinitanů, případně hlinitokřemičitanů.

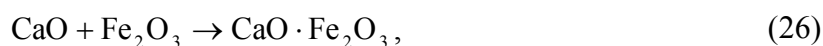
#### Spékání s vápencem

Spékání popílků bohatých na hliník s vápencem, případně bezvodým vápnem vychází z původního Pedersenova procesu používaného k výrobě surového železa s využitím kalcium-aluminátových strusek ze směsi bauxitu, železné rudy, uhlí a vápence.

Prvním krokem procesu je magnetická separace popílku a po následném přidavku uhličitánu vápenatého, případně páleného vápna následuje slinování. Teplotu slinutí lze variabilně měnit v rozmezí 1 100–1 400 °C. Výsledkem výpalu je poté vznik vápenato-hlinitých fází analogických výrobě hlinitanového cementu.

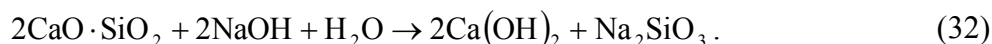
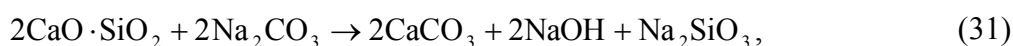
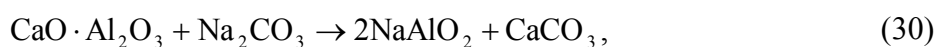
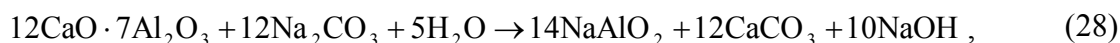
Cílem výpalu je příprava maximálního množství dodekalkalciumheptaaluminátu  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) a vedlejšího produktu dikalciumsilikátu  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) z mullitu, případně také dále z přítomné skloviny a křemene. Dalšími možnými produkty slinovací metody jsou trikalciumaluminát  $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) a monokalciumaluminát  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA). Tyto dvě fáze jsou však mnohem méně rozpustné než  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Reakce v pevné fázi probíhají podle rovnic (21)–(27).



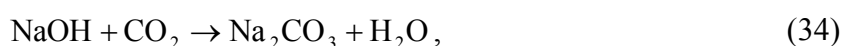
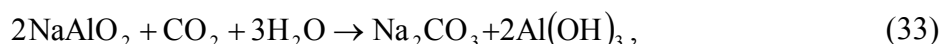


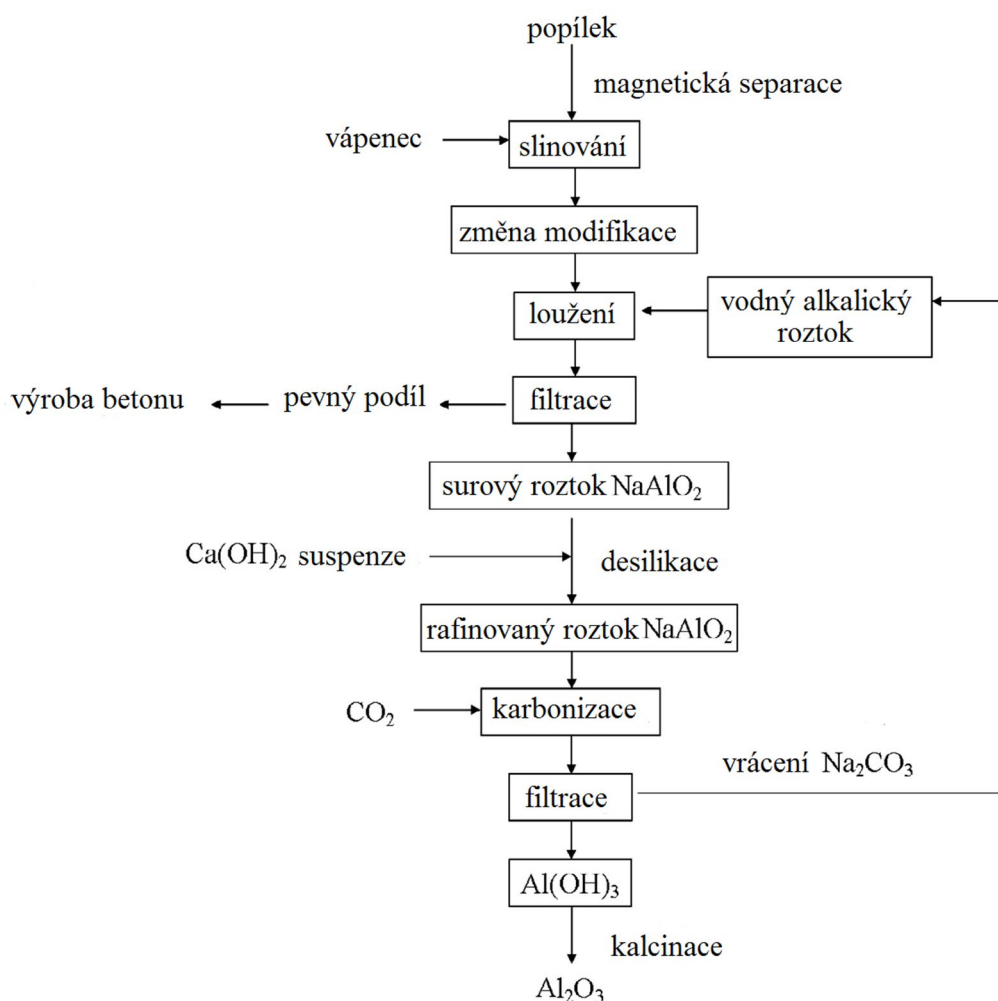
Vzniklý  $\text{C}_2\text{S}$  podléhá při teplotě  $500\text{ }^\circ\text{C}$  transformaci z monoklinické  $\beta$ -modifikace na orthorombickou  $\gamma$ -modifikaci, která je spojená s nárůstem objemu fáze o 11 %. Tato modifikační přeměna má pozitivní vliv na výslednou granulometrii, neboť dochází k rozpadu materiálu na malé částice. Tento způsob výroby je tedy částečně samo-desintegrační.

Po ochlazení materiálu na teploty okolo  $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$  je možné vzniklou směs  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $\text{C}_3\text{A}$  a  $\text{CA}$ ),  $\text{C}_2\text{S}$  a nezreagovaného podílu oddělit vyluhováním v roztoku sody při teplotě  $170\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu několika hodin.  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  je v tomto médiu zcela rozpustný,  $\text{C}_3\text{A}$  a  $\text{CA}$  podstatně méně, a zbylé produkty slinování se rozpouštějí pouze v minimálním množství. Následnou filtrací lze tedy směs desilikovat. Případný zbytek rozpuštěného podílu silikátů lze dále odseparovat přidávkem suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  za vzniku nerozpustných hlinitokřemičitanů vápenatých. Tato reakce však není průmyslově příliš vhodná, zejména v důsledku snížení výtěžnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Průběh luhování a desilikaci popisují následující rovnice (28)–(32):



V roztoku dochází k tvorbě hlinitanu sodného  $\text{NaAlO}_2$ , který se v závislosti na pH může hydrolyzovat za tvorby precipitátu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , který se shlukuje do různých aglomerátů. Přidávkem dispergačních činidel jako jsou polyethylenglykol nebo polyvinylalkohol lze snadno řídit shlukování. Precipitace  $\text{Al}(\text{OH})_3$  z roztoku se provádí probubláváním  $\text{CO}_2$  za tvorby uhličitanu sodného, který se následně vrací zpět do výrobního procesu. Precipitace probíhá podle rovnic (33)–(35). [38–40] Schéma možnosti optimálního výrobního procesu vystihuje obr.10.



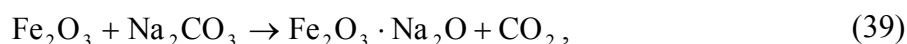
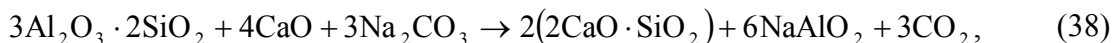
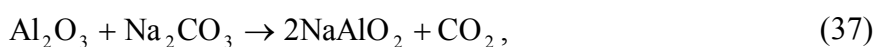


**Obr. 10** Schéma procesu spékání popílku s vápencem [39]

### Spékání se sodou a vápencem

Alternativou k předchozí metodě je přidavek sody ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ke směsi pro slinutí. Spékání materiálu se sodou a vápencem bylo původně použito k čištění bauxitové rudy od sloučenin křemíku a železa a tento postup je možné uplatnit i v případě vysokoteplotního popílku bohatého na hliník. [38]

Ve své podstatě se jedná o modifikaci postupu spékání s vápencem. Přídavek sody do směsi pro výpal usnadňuje tvorbu taveniny, čímž významným způsobem zkracuje dobu slinovacího procesu, a zároveň také dochází k tvorbě  $\text{NaAlO}_2$  již při výpalu na 1 100–1 400 °C. Reakce slinovací fáze procesu vystihují reakce (36)–(40).

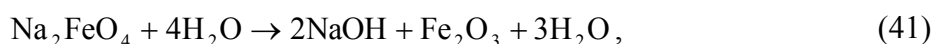






Vedlejším produktem procesu je opět  $\text{C}_2\text{S}$ . Další odlišností oproti spékání pouze s vápencem je průběh loužení při separaci  $\text{C}_2\text{S}$  od  $\text{NaAlO}_2$ . V případě přidavku sody do směsi pro spékání je následné loužení možné provádět pouze ve vodě. V případě nízkého stupně konverze vzniku  $\text{NaAlO}_2$ , je nutné směs loužit v roztoku sody stejně jako v předchozí metodě. [38, 39]

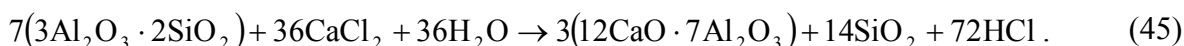
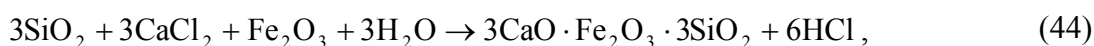
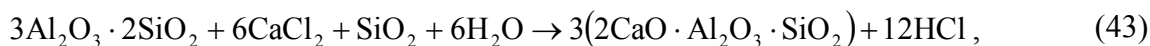
Reakce loužící části procesu shrnují rovnice (41) a (42).



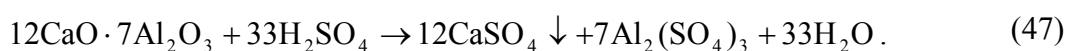
### Aktivace popílku chloridem vápenatým

Jednou z možností aktivace vysokoteplotních popílků pro následné kyselé loužení je jeho slinutí s bezvodým chloridem vápenatým. Anhydrid  $\text{CaCl}_2$  je významné sušící činidlo s teplotou tání  $775\text{ }^\circ\text{C}$  a teplotou varu až  $1\ 935\text{ }^\circ\text{C}$ . [41]

Vysokoteplotní popílek je v této metodě slinován s přidavkem  $\text{CaCl}_2$  (optimalizováno na 100 % hmotnosti popílku) v muflové peci při teplotě  $900\text{--}1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu alespoň 60 min. Následně je produkt slinování ponechán volnému chladnutí na vzduchu na laboratorní teplotu, čímž dochází k částečné samodeseintegraci materiálu. Nezreagovaný podíl chloridu vápenatého je odstraněn z produktu promytím destilovanou vodou (možno i zředěnou kyselinou chlorovodíkovou) a vysušen. Chemismus slinutí popílku za tvorby hlavního produktu  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  popisují rovnice (43)–(45).



Tato metoda má poskytnout vyšší efektivitu a zároveň také zkrátit dobu luhovacího procesu. Podle experimentálních výsledků autorů je možné dosáhnout účinnosti extrakce aluminu až 95 % loužením ve zředěných roztocích kyseliny sírové při laboratorní teplotě po dobu 1–2 h. Zároveň také dochází ke zvýšení vyluhovatelnosti titanu a separace železa. Průběh loužení vystihují reakce (46)–(47).



Vznikající síran vápenatý a kyselina křemičitá jsou v daném prostředí nerozpustné, a proto je lze ze směsi spolu s nezreagovaným podílem odstranit filtrací. [42]

## 2.6.2 Extrakční metody

Extrakční metody pro získávání kovů, případně jejich oxidů z popílku jsou založeny na přímém loužení elektrárenského popílku, případně loužení předupraveného materiálu v prostředí minerálních kyselin, hydroxidů a dalších médií při různých podmínkách (zvýšená teplota, var, autoklávování, apod.).

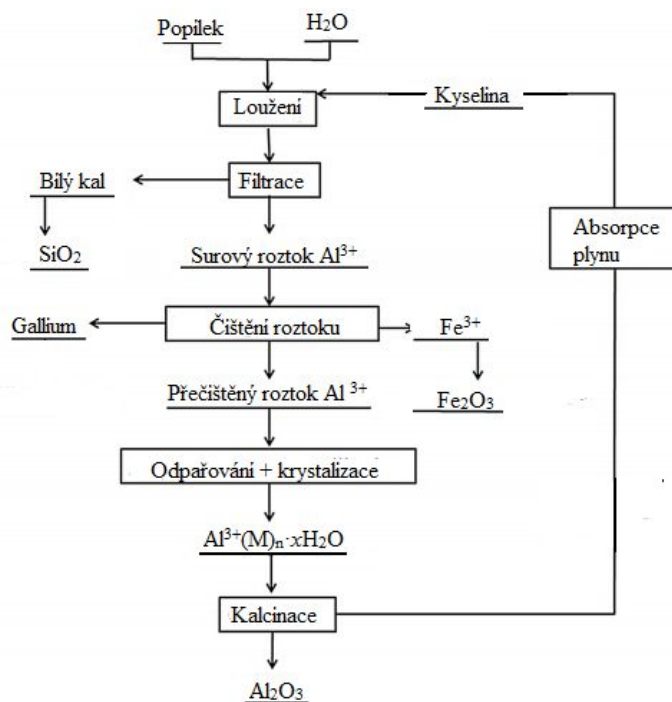
### Extrakce v kyselém prostředí

V kyselém prostředí se nejčastěji uplatňuje tzv. přímé loužení kyselinou. Jako extrakčního činidla lze využít roztoky kyseliny sírové, chlorovodíkové, dusičné, případně jejich směsí v rozličných poměrech a koncentracích. Vzhledem k ceně používaných kyselin se nejčastěji uplatňuje loužení v kyselině sírové. Efektivita přímého loužení je závislá na typu popílku a nejedná se o metodu univerzální. [38]

Další možností zvýšení účinnosti přímého loužení kyselinou sírovou je zvýšení teploty extrakce až k varu rozpouštědla. Pro vysokoteplotní popílek bohatý na hliník je možné při teplotě okolo 200 °C a za působení koncentrované kyseliny sírové dosáhnout rozpuštění až 90 % hmoty popílku při optimálním hmotnostním poměru médium : popílek 5 : 1. [43]

Stejně účinnosti loužení, ale selektivně pouze hliníku z popílku, lze dosáhnout působením zředěné kyseliny sírové za varu rozpouštědla při době extrakce 4–6 hod. [44]

Schéma obecného postupu separace hliníku z popílku pomocí přímého loužení znázorňuje následující obrázek:



Obr. 11 Schéma přímého loužení [39]

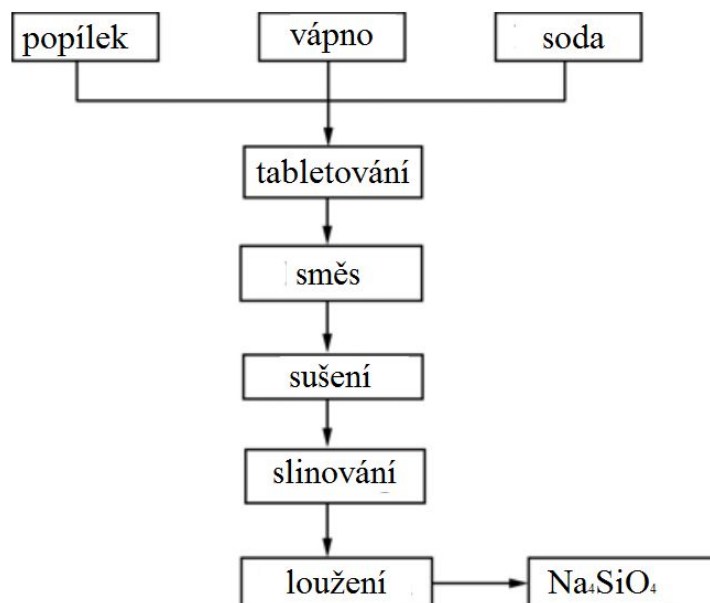
### 2.6.3 Kombinované a další metody

#### Alkalická desilikace popílku

U desilikovaných, případně částečně desilikovaných popílků dochází ke zvýšení molárního poměru  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  v rozmezí 1,6–2,0. Takto upravený materiál může být vhodnou surovinou pro procesy popsané v kapitole 2.6.1 a podstatně tak zvyšovat jejich efektivitu a využitelnost.

Desilikaci je možné provádět loužením slinovaného popílku v médiu složeném ze sody a hydroxidu sodného. Optimalizovaný roztok pro luhování v průmyslu obsahuje 5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 15 g NaOH na jeden litr média. Poměr popílku a média je v tomto procesu 1 : 15. Loužení se provádí při teplotě 85 °C po dobu alespoň 15 min za stálého míchání směsi. Slinování popílku se provádí buď v prášku nebo tvarovaných tabletách. K popílku se přidává vápenec nebo vápno v molárním poměru C/S = 2 a soda v poměru N/A = 1. [45, 46]

Schéma alkalické desilikace znázorňuje obr. 12.



**Obr. 12** Schéma procesu alkalické desilikace popílku [45]

#### Termická chlorace

Jednou z možností zisku titanu z popílků je chlorace prováděná za vysoké teploty a zvýšeného tlaku v několikanásobném přebytku chloru. Metodu je možné aplikovat pouze na materiály separované od sloučenin železa. Vhodná je rovněž aplikace na popílků s obsahem nedopalu větším než 5–7 %, kdy není nutné do reakční směsi přidávat další redukovačla.

Popílek je touto metodou chlorován v uzavřeném reaktoru pod tlakem více než 15 atm. při teplotě 900–1 100 °C po dobu několika hodin několikanásobným přebytkem plynného chloru za vzniku chloridu titaničitého, který následným procesem oxolýzy reaguje na  $\text{TiO}_2$ . Použitím

náročnějších a sofistikovanějších závěrečných metod je možné pomocí zmíněného způsobu připravit i kovový titan. [47, 48]

Metoda není příliš ekonomická, nicméně v případě aplikace na pevný podíl odfiltrovaný po spékání a loužení popílku v postupech pro separaci hliníku a odplavení  $C_2S$  může vedlejší produkt obsahovat i kolem 85 %  $TiO_2$ , se jeví tato metoda jako zajímavá.

## **2.7 Možnosti selektivního srážení Al, Ti z kyselých roztoků**

Jemně rozemletý popílek je loužen za laboratorní či zvýšené teploty v roztoku kyseliny sírové po dobu několika hodin, čímž dochází k postupnému převedení do roztoku toxických a také užitkových prvků včetně Al a Ti (Fe, Si, As, Cd, Hg, Pb) z pevné fáze. Nerozpuštěný zbytek suroviny sedimentuje a lze jej snadno odfiltrovat od výluhu. Jednotlivé kovy je možné pomocí přídatku 25% roztoku amoniaku selektivně srážet za tvorby ne zcela stechiometrických komplexů sírano-aqua-amoniakových. Jedná se o velmi selektivní metodu, jelikož rozmezí hodnoty pH podmiňující vyvločkování jednotlivých komplexů disponuje dostatečně širokým intervalem, takže nedochází k tvorbě komplexů s podvojným kationtem. Velikost vloček lze modifikovat a řídit přídatkem dalších alkálií při srážení. Např. hydroxidy sodný a draselný je možné rovněž použít jako srážedla, avšak vznikající vločky komplexů jsou mnohem menší a nemají snahu příliš aglomerovat, nicméně jejich užitím je možné vytvoření velmi jemných struktur, které mohou po následném přežhání dosahovat i sub-mikronových rozměrů. [44, 49]

Titan se sráží při pH 2,05, hliník při pH 6,5 a zbylé a toxické prvky až při pH 8,5 a vyšším. Tato metoda je tedy pro titan a hliník zcela selektivní a relativně ekonomická. Separaci lze získat kovy v jejich oxidické formě krátkým přežháním za postupného uvolňování amoniaku a oxidu siřičitého, které mohou být následně navráceny do výrobního procesu loužícího a srážecího média. Pro zvýšení účinnosti se do roztoku o pH 2,05 mohou rovněž vnášet bakterie rodu *Rhodococcus* adsorbované na magnetitu. Bakterie se během biomagnetické separace přesouvají z magnetitu na materiál, který obsahuje Ti. [49]

### **3 CÍLE PRÁCE**

Cílem diplomové práce bude vypracování literární rešerše týkající se aplikace popílku a dále nalezení vhodných experimentálních metod vedoucích k separaci především Al a dále Fe a Ti z těchto vedlejších produktů energetického průmyslu. Na základě literární rešerše pak budou laboratorně ověřeny některé metody separace vybraných prvků. U vybraných vzorků bude zkoumána možnost selektivního rozdělení vyextrahovaných látek za pomoci vhodných dělicích metod. Práce rovněž vyhodnotí prvkové a fázové složení a některé fyzikální vlastnosti hnědouhelných popílků z vysokoteplotního i fluidního spalování.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité suroviny

- Vysokoteplotní popílký:
  - Počerady,
  - Pruněřov,
  - Tušimice I, II.
- Fluidní popílký:
  - Ledvíce,
    - ložový,
    - filtrový,
  - Tisová,
    - ložový,
    - filtrový,
    - magneticky separovaný ložový,
    - magneticky separovaný filtrový,
  - Poříčí,
    - ložový,
    - filtrový.

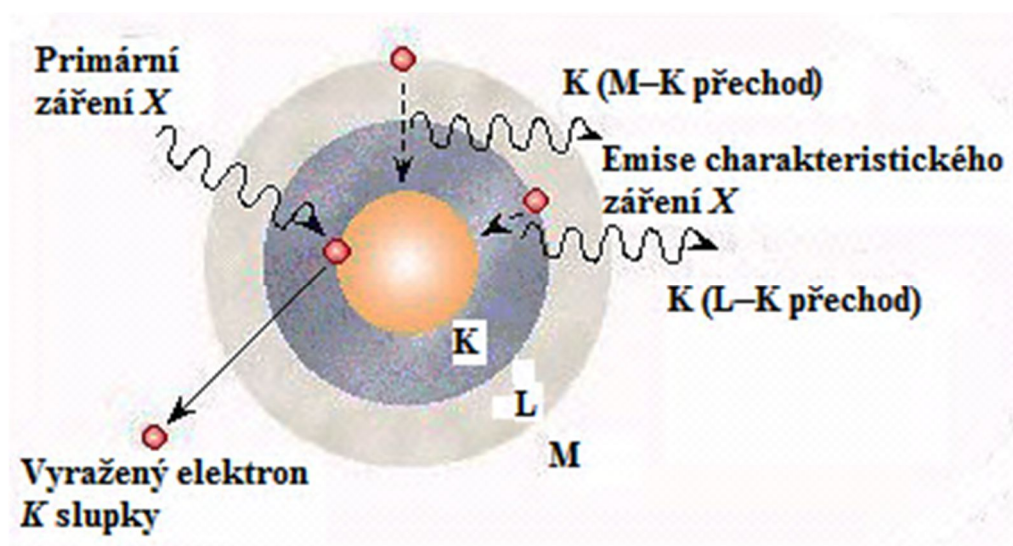
### 4.2 Použité chemikálie

- $\text{CaCl}_2$  – bezvodý, práškový, p.a., Lachner,
- $\text{CaCO}_3$  – jemně mletý, Vitošov,
- $\text{CaO}$  – Cl 90Q, Štramberk,
- $\text{HCl}$  – 36 %, p.a., Penta,
- $\text{H}_2\text{O}$  – demineralizovaná, FCH VUT v Brně,
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 96 %, p.a., Penta,
- chelaton III – p.a., Penta,
- izopropylalkohol – bezvodý, p.a., Penta,
- $\text{NaOH}$  – mikroperly, p.a., Penta,
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – bezvodý, čistý, Lachema,
- $\text{NH}_3$  – vodný roztok, 24 %, p.a., Penta,
- sacharóza – p.a., Penta.

## 4.3 Instrumentální metody

### 4.3.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je jednoduchá nedestruktivní metoda, která se využívá k určování prvkového složení vzorků slitin, minerálů, keramických materiálů, půd, barviv a také biologických materiálů. Principem této metody je interakce primárního rentgenového záření se vzorkem a následné uvolnění sekundárního (fluorescenčního) záření. Jako zdroj záření se využívá Mo, případně W lampa. Při interakci dochází k vyražení elektronů z *K*, případně *L* slupky. Vzniklá vakance ve spodní slupce je okamžitě kompenzována přesunem elektronu z vyšší slupky za uvolnění kvanta energie – sekundárního rentgenového záření, jehož vlnová délka je pro každý prvek charakteristická (obr. 13). Výstupem měření je pak graf intenzity záření na vlnové délce.

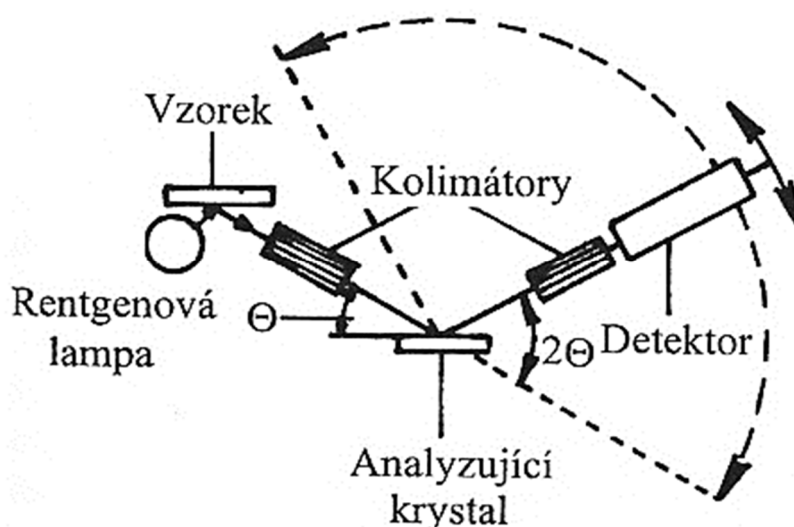


**Obr. 13** Interakce záření *X* s elektrony atomu [50]

Na vzduchu je možné identifikovat prvky v rozsahu Al–U, při analýze ve vakuu lze rozpoznat i Be. Hrana detekce se pohybuje v rozmezí koncentrace  $10\text{--}10^{-4}\%$  a přesnost stanovení 5–10 %. Výhodou této metody je, že před analýzou není nezbytně nutné provádět rozklad vzorku či separaci stanovovaného prvku. [50, 51]

V praxi se používají dva typy fluorescenčních spektrometrů. Prvním typem je vlnově disperzní (WDS), kde je jako disperzní prvek použit krystal, který rozkládá sekundární záření na základě vlnových délek. Schéma tohoto uspořádání vystihuje obr. 14. Druhým typem jsou spektrometry energiově disperzní (EDS), ty detekují sekundární záření na základě rozdílných energií uvolněných fotonů. WDS detekce je velice přesná, avšak časově náročná, neboť je možné analyzovat pouze jednu vlnovou délku záření. Naproti tomu EDS detekce umožňuje

sejmout a analyzovat celé spektrum najednou během několika sekund až minut, avšak s podstatně nižší přesností. [50, 52]



**Obr. 14** Schéma WDS XRF [52]

#### 4.3.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je experimentálně jednoduchá a informačně bohatá metoda, která slouží pro fázovou a strukturní analýzu, studium tenkých vrstev, analýzu textur a výzkum organických i anorganických materiálů. [52]

Tato metoda je založena na interakci rentgenového záření s částicemi mřížkových rovin v pružném rozptylu. Díky pravidelné struktuře atomů v krystalické fázi vzorku dochází k rozptylu a následné interferenci záření, což vede ke vzniku difrakčních maxim. K interferenci záření dochází pouze za splnění tzv. Braggovy podmínky.

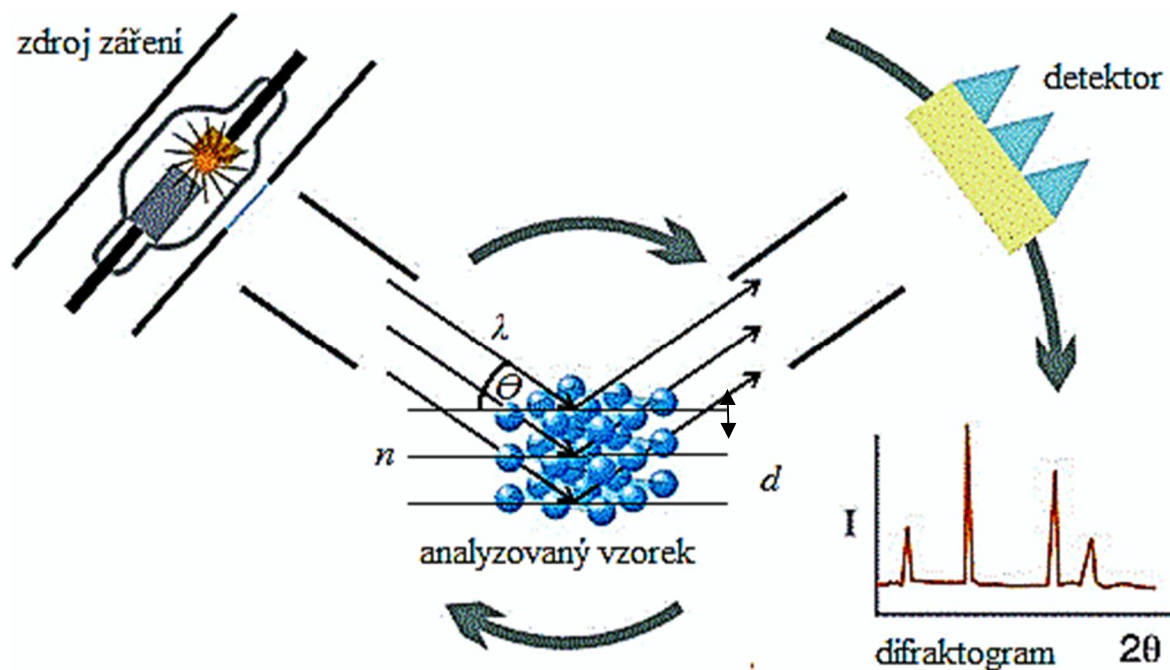
Při dopadu svazku monochromatického záření, jehož vlnová délka je srovnatelná se vzdáleností mezi ionty, na krystal mohou být paprsky záření v určitém směru zesíleny a v ostatních směrech zcela vyrušeny. Aby nastala konstruktivní interference, musí být rozdíl drah paprsků odražených ze dvou různých rovin roven celému násobku délky vlny, tzv. Braggova podmínka (48):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (48)$$

kde  $n$  je celočíselný řád difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření,  $d$  je mřížková konstanta a  $\theta$  je úhel dopadu.



Z tohoto důvodu je metoda XRD vhodná pouze k identifikaci krystalických látek. Poloha, intenzita a tvar difrakčních maxim závisí na druhu atomů a na uspořádání v 3D prostoru. Difrakční obrazec je pro každý krystal charakteristický a jedinečný. [50, 52]  
Princip měření je vyobrazen na obr. 15. Měření bylo provedeno na přístroji Empyrean vyrobený firmou Panalytical.



**Obr. 15** Schéma principu XRD [50]

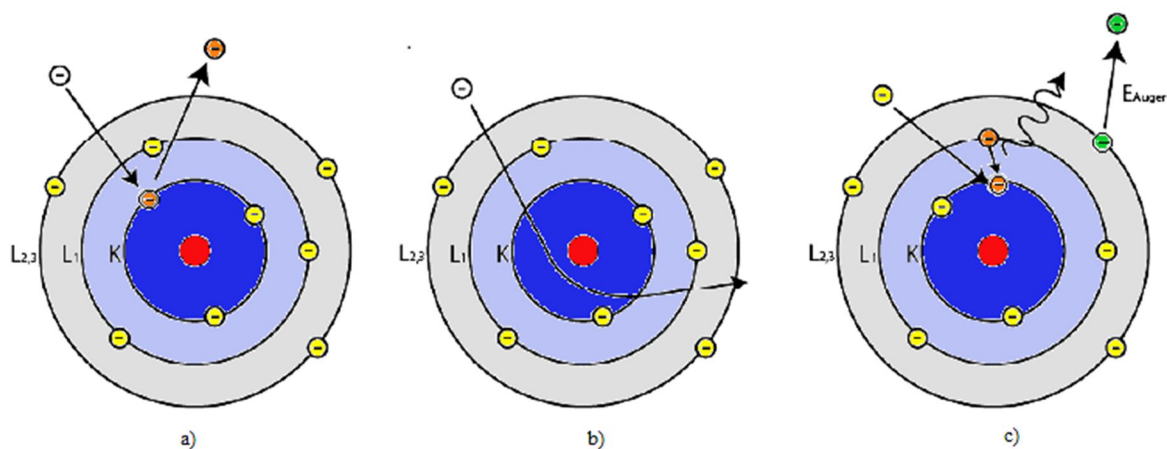
### 4.3.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) je zařízení, které je schopno získat vysoce kvalitní obraz zkoumaného vzorku. Snímky mají trojrozměrný vzhled a jsou vhodné pro následné studium povrchů zkoumaných materiálů při vysokém zvětšení.

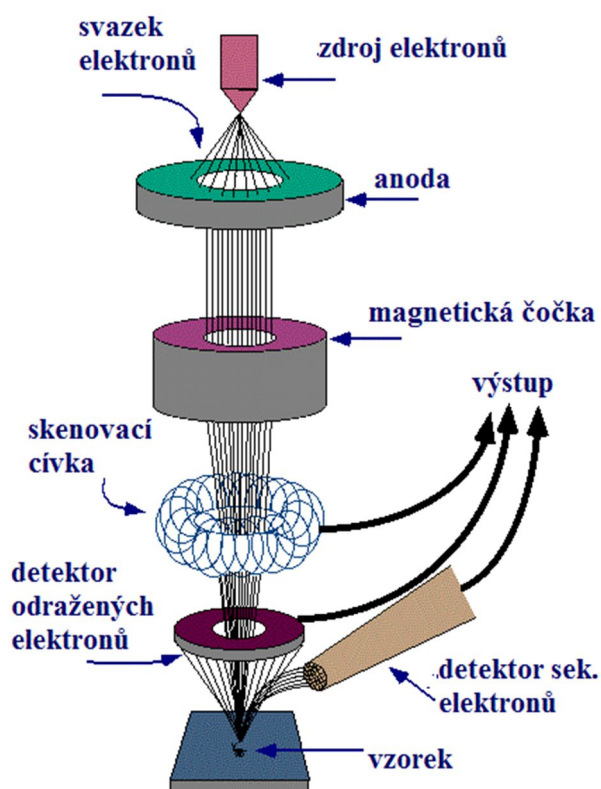
Principem pozorování v rastrovacím elektronovém mikroskopu je interakce buzených primárních elektronů s povrchem vzorku za uvolnění sekundárních, zpětně odražených nebo Augerových elektronů, případně záření  $X$ , které jsou snímány příslušnými detektory.

Detekované sekundární elektrony jsou primárním svazkem excitované elektrony z vnějších slupek atomů poskytující informaci o topografii vzorku do hloubky přibližně 10 nm s velkým rozlišením a se značně velkou hloubkou ostrosti. Zpětně odražené elektrony jsou ovlivněny atomovým jádrem. S rostoucím protonovým číslem roste počet i rychlost těchto elektronů. Pomocí zpětně odražených elektronů lze identifikovat chemické složení či krystalografii vzorku. K uvolnění Augerových elektronů a charakteristického rentgenového záření dochází v důsledku vyražení elektronu z  $K$  a  $L$  slupek. K emisi Augerových elektronů dochází v důsledku absorpce energie, která je vyzářena elektronem z vnější slupky při zaplňování

vzniklé vakance v  $K$  nebo  $L$  slupce. [50, 53] Tyto případy jsou vyobrazeny na následujícím obrázku. Stavbu SEM pak vystihuje obr. 17.



**Obr. 16** Interakce elektronů v SEM; a) produkce sekundárních elektronů, b) zpětně odražené elektrony, c) vznik záření  $X$  a Augerových elektronů [50]



**Obr. 17** Schéma stavby SEM [53]

#### 4.3.4 Termogravimetrie a diferenční termická analýza

Termogravimetrie (TG) je vážková analýza zachycující změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě prostředí. Ke změnám hmotnosti může docházet chemickou reakcí, případně fyzikálními vlivy. Nejčastěji se tato metoda využívá ke stanovení teplotní stability vzorků, kdy je sledována teplota a počet rozkladných reakcí. Pomocí TG lze stanovit např. obsah vlhkosti, vázané vody, organických látek či anorganických podléhajících tepelné dekompozici (uhličitany, apod.).

Diferenční termická analýza (DTA) je metoda založená na porovnávání teploty vzorku a referenčního materiálu a tepelného toku potřebného k vyrovnání tohoto rozdílu. Pomocí DTA je možné stanovit a kvantifikovat enthalpické změny ve vzorku (změna modifikace, rekystalizace, tání, krystalizace, atd.)

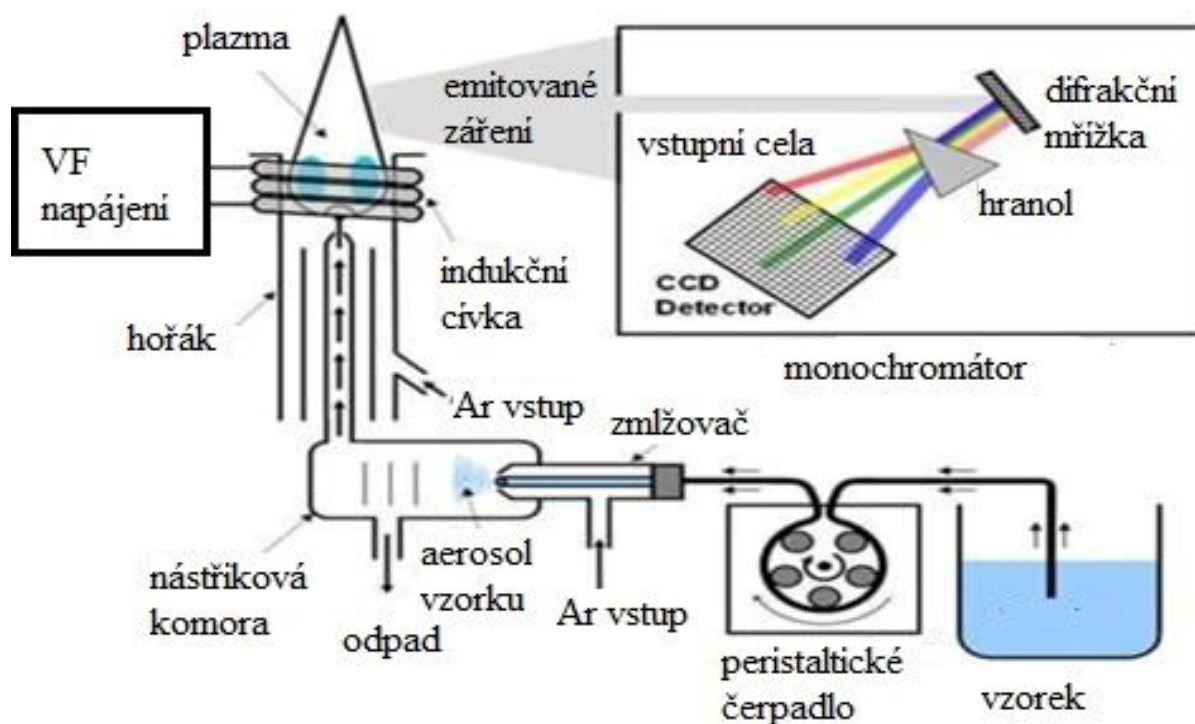
Spojením TG a DTA je možné stanovit většinu základních fyzikálních změn vzorku v závislosti na teplotě v průběhu jednoho měření. Výstupem měření jsou termogramy – grafické závislosti hmotnosti a tepelného toku na teplotě. [50, 54]

#### 4.3.5 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Atomová emisní spektrometrie (OES) je relativně jednoduchá a zároveň velmi přesná metoda, která poskytuje informace o prvkovém složení vzorku. Tato metoda využívá vysoké energie k atomizaci, ionizaci a excitaci atomů vzorku, které v průběhu deexcitace uvolňují světlo. Vlnová délka emitovaného záření je pro většinu prvků charakteristická a intenzita produkovaného záření je pak mírou koncentrace analytu. [50]

Jako prostředek k excitaci atomů vzorku lze využít hořáku s indukčně vázaným plazmatem. Teplota v plazmovém hořáku se pohybuje až do 10 000 K, což je dostatečně vysoká teplota pro excitaci většiny prvků. Metoda je velmi selektivní a dosahuje přesností až  $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-3}$  při časově nenáročném a automatickém způsobu měření. Metoda je vhodná pro měření vzorků v kapalně, plynně i pevně fázi a jako nosný plyn se využívá nejčastěji argon. Vzorek se zmlží s nosným plynem a přes nástřikovou komoru se vhání k plazmovému hořáku, kde dochází k vysušení, odpaření a atomizaci. Uvolněné atomy se vlivem velkého množství energie následně ionizují a excitují. Tyto excitované stavy jsou nestabilní, proto dochází k neprodlené deexcitaci na úroveň základní energetické hladiny za uvolnění fotonu. Vlnová délka vyzářených fotonů je pro většinu prvků charakteristická. Vyzářené fotony prochází monochromátorem a dopadají na detektor, který poskytuje čárové spektrum, kde poloha píků udává, o jaký prvek se jedná, a výška píku je úměrná intenzitě signálu, který je možno přepočítat na koncentraci. [50, 55]

Měření bylo provedeno na přístroji francouzské produkce Horiba Scientific – Ultima 2. Schéma stavby přístroje znázorňuje následující obrázek:



**Obr. 18** Schéma ICP-OES [55]

#### 4.3.6 Laserová difrakce pro určení velikosti částic

Laserová difrakční analýza je analytická metoda sloužící ke stanovení granulometrické charakteristiky analytu. Jedná se o techniku hromadného měření částic, která generuje výsledek pro celý vzorek. Pomocí laserové difrakce lze stanovit základní parametry měřeného vzorku –  $D_{99}$  a  $D_{10}$  jsou koeficienty popisující velikost ok teoretického síta, jímž projde 99 %, resp 10 % přítomných částic vzorku. Nejvýznamnější hodnota  $D_{50}$  charakterizuje velikost středního zrna vzorku.

Princip metody spočívá v kontinuálním průchodu částic měřicí celou, na kterých dochází k tvorbě difrakčních obrazců pomocí laseru. Tyto obrazce jsou poté Fourierovou transformací převedeny do distribuční křivky. [56] Měření bylo realizováno na přístroji HELOS H2568 & RODOS.

## 4.4 Laboratorní metody analýzy

### 4.4.1 Stanovení obsahu volného oxidu vápenatého

Fluidní popílky jsou charakteristické vyšším obsahem volného vápna, a to v důsledku technologie odsíření spalin. Ve fluidních popílcích z energetických provozů v České republice je typické zastoupení volného oxidu vápenatého 5–20 %.

Stanovení obsahu volného oxidu vápenatého bylo provedeno sacharátovou metodou podle normy ČSN 72 2080. Princip stanovení spočívá v acidometrické titraci sacharátu vápenatého odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Kyselina chlorovodíková byla standardizována titrací na navážku uhličitanu sodného při použití methylooranže jako indikátoru. Vznikající oxid uhličitý na počátku titrace se odstraní krátkým povařením.

Pro vlastní stanovení byla navážka popílku o hmotnosti 0,5 g převedena do Erlenmeyerovy baňky o objemu 250 ml, přidáno 15 g sacharózy a 50 ml destilované vody. Takto připravená směs byla 15 min protřepávána a poté odfiltrována za sníženého tlaku přes Büchnerovu nálevku. Filtrát byl titrován odměrným roztokem HCl za použití fenoftaleinu jako indikátoru. Výsledný obsah volného oxidu vápenatého lze poté vypočítat ze vztahu:

$$W_{CaO}(\%) = \frac{c \cdot V \cdot M}{m} \cdot 100, \quad (49)$$

kde  $c$  a  $V$  jsou koncentrace ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a objem ( $\text{dm}^3$ ) odměrného roztoku HCl,  $M$  je molární hmotnost ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) oxidu vápenatého,  $\nu$  je reakční koeficient (zde roven 2) a  $m$  je navážka vzorku (g). [57]

### 4.4.2 Stanovení vápníku ve výluhu komplexometricky

Jako jeden ze způsobů předúpravy materiálu pro výzkum účinnosti rozpouštění titanu a hliníku do roztoku bylo vybráno předloužení vstupního materiálu v roztoku kyseliny chlorovodíkové. Koncentrace vápenatých iontů ve výluhu byla stanovena komplexometrickou titrací odměrným roztokem chelatonu III.

Kyselina chlorovodíková reaguje s volným oxidem vápenatým ve vzorku téměř okamžitě, případně v řádu několika minut za vzniku chloridu vápenatého, který je v daném prostředí dobře rozpustný. Ve vybraných časových intervalech (5, 10, 20 a 30 min) bylo stanovováno množství takto vyluhovaného vápníku v prostředí kyseliny chlorovodíkové (1%, 3% a 5% roztoky). Luhovací médium bylo přidáno v 30% nadbytku ekvimolárního množství volného oxidu vápenatého v navážce 20 g vzorku použitého fluidního popílku. Směsi byly umístěny do kádinek vhodného objemu a přikryty hodinovým sklem, míchání směsí bylo realizováno

pomocí magnetických míchaček s digitálním ukazatelem počtu otáček. Intenzita míchání byla nastavena pro všechny druhy popílků na 700 ot./min. Jednotlivé směsi byly po uplynutí doby reakce přefiltrovány za sníženého tlaku pomocí Büchnerovy nálevky a alikvotní podíl filtrátu byl po přidavku 2,5 ml 5M KOH (pro úpravu pH do vysoce alkalické oblasti) titrován odměrným roztokem chelatonu III, který byl standardizován titrací na odměrný roztok chloridu vápenatého. K indikaci bodu ekvivalence byl použit murexid.

Na základě dosažené spotřeby a známé koncentrace odměrného roztoku lze vypočítat množství vyluhovaného vápníku podle rovnice:

$$\eta_{Ca} (\%) = \frac{c \cdot V \cdot M \cdot z \cdot f}{m \cdot \frac{w}{100}} \cdot 100, \quad (50)$$

kde  $c$  a  $V$  jsou koncentrace ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a objem ( $\text{dm}^{-3}$ ) odměrného roztoku spotřebovaného na titraci,  $m$  je navážka vzorku (g),  $w$  je obsah CaO ve vzorku (%),  $z$  je zředění roztoku a  $f$  je faktor titrace.

#### 4.4.3 Stanovení ztráty sušením

Stanovení vlhkosti materiálu má význam pro charakterizaci vstupních i výstupních materiálů z hlediska tendence adsorbovat vzdušnou vlhkost, jež by mohla v některých následných krocích výroby či zpracování vést k technologickým komplikacím.

Sušení je definováno jako fyzikální děj, kterým se snižuje obsah vlhkosti v důsledku působení tepla a proudícího sušícího média. V sušárenské praxi je sušina označována jako materiál zbývající po sušení do konstantní hmotnosti při teplotě  $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sušení bylo provedeno v souladu s normou ČSN 72 2071 [58] a obsah vlhkosti daného materiálu byl stanoven podle uvedené rovnice (51).

$$SV = 100 \cdot \frac{m_v - m_s}{m_v} (\%), \quad (51)$$

kde  $m_v$  je hmotnost vlhkého materiálu a  $m_s$  suchého.

#### 4.4.4 Stanovení ztráty žiháním

Ztráta žiháním je jednoduchá laboratorní metoda vedoucí ke kvantifikaci teplem rozložitelného podílu anorganických látek. Při tepelném rozkladu pevných látek dochází k vývoji plyných produktů, které mění složení atmosféry nad vzorkem a prostupující plyny mohou vést k tvorbě pórů a vzniku objemových změn materiálu.

Ztráta žiháním byla provedena podle normy ČSN 72 2071 [58] v keramických kelímcích. Podmínky zkoušky byly nastaveny na ohřev rychlostí  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  na teplotu  $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$  s výdrží

60 min a poté chlazení rychlostí  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  na teplotu  $150\text{ °C}$ . Po ukončení teplotního režimu v peci byly kelímky umístěny k vychladnutí na laboratorní teplotu do exikátoru a stanoven úbytek hmotnosti jako ztráta žíháním dle rovnice (52).

$$Z\check{Z} = 100 \cdot \frac{m_s - m_z}{m_s} \quad (\%), \quad (52)$$

kde  $m_s$  je hmotnost vzorku vysušeného do konstantní hmotnosti při teplotě  $105\text{ °C}$  a  $m_z$  je hmotnost vyžíhaného vzorku.

#### 4.4.5 Stanovení měrného povrchu metodou dle Blaine

Stanovení měrného povrchu partikulárních materiálů pomocí Blaineovy metody má velký význam např. v cementářském průmyslu pro stanovení kvality mlecího procesu. V praxi je tato metoda velmi oblíbená pro svou experimentální i instrumentální jednoduchost a rychlost.

Princip měření spočívá v měření času potřebného k průchodu určitého množství vzduchu přes lůžko dané porozity. Porozita připraveného lůžka je ovlivněna distribucí velikostí částic zkoušeného partikulárního vzorku. Za normalizovaných podmínek je měrný povrch vzorku úměrný druhé odmocnině času potřebného k průtoku stanoveného množství vzduchu zpevněným lůžkem podle rovnice (53). [59]

$$S_m = \frac{\rho_0}{\rho_m} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_0}} \cdot S_0 \quad (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}), \quad (53)$$

kde  $\rho_m$  je měrná hmotnost,  $t$  čas a  $S_m$  měrný povrch; index  $o$  značí hodnotu referenčního materiálu.

#### 4.5 Příprava směsí a loužení

Všechny látky a vzorky pevných fází byly pro jednotlivé kroky sítovány pod  $63\text{ }\mu\text{m}$ . Směsi pro spékání byly homogenizovány v prachovnicích za užití třepacího stroje s uspořádáním „hlava–pata“ po dobu nejméně 120 min.

Spékací reakce do teploty  $1\text{ }000\text{ °C}$  včetně byly provedeny v laboratorní muflové peci. Reakce nad tuto teplotu pak v peci superkantolové. Spékací reakce do  $1\text{ }000\text{ °C}$  byly realizovány v teplotním programu sestávajícím se z ohřevu na požadovanou teplotu rychlostí  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  s optimální dobou výdrže (popsána v příslušných kapitolách výsledků) a následného řízeného chlazení rychlostí  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  na teplotu  $600\text{ °C}$  a poté neřízeného chlazení na laboratorní teplotu mimo pec. Spékání v superkantolové peci mělo stejný způsob rychlosti ohřevu, a rychlost chlazení byla nastavena na  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  až do teploty  $150\text{ °C}$ . Při

této teplotě byly vzorky z pece vyjmuty a následně ponechány chlazení na laboratorní teplotu volně.

Loužení směsí bylo realizováno v kádinkách vhodného objemu tak, aby reakční směs v klidovém stavu dosahovala maximálně do  $\frac{1}{3}$  celkové výšky nádoby, za přikrytí hodinovým sklem. Extrakce byly vždy podpořeny nuceným mícháním za pomoci magnetické míchačky, v případě procesu za zvýšené teploty pak pomocí magnetické míchačky s ohřevem a externím teplotním čidlem umístěným do reakční směsi. Pro všechny metody extrakce byl zvolen optimalizovaný poměr kapalné a pevné fáze 15 : 1. Koncentrace extrakčního média – kyseliny sírové byly zvoleny na 5, 10, 20 a 30 hm. %, připravených ředěním koncentrované kyseliny sírové podle tabulky ředění kyseliny uvedené v příloze dokumentu. Všechny výluhy byly prováděny po dobu 360 min a ve zvolených časových intervalech (60, 120, 240 a 360 min) byly z reakční směsi odebírány vzorky. Složení kapalné fáze bylo po odstředění a vhodném zředění analyzováno pomocí metody ICP-OES.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Analýza vstupních surovin

#### 5.1.1 Fyzikální vlastnosti

U dostupných popílků ze spalování hnědého uhlí byly stanoveny základní fyzikální vlastnosti – sypaná ( $\rho_s$ ), setřesená ( $\rho_b$ ) a měrná ( $\rho_m$ ) hmotnost, dále pak velikost měrného povrchu penetrační metodou dle Blaine ( $S_m$ ). Rovněž byla provedena granulometrická analýza pomocí laserové difrakce ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{99}$ ). Souhrnné výsledky těchto fyzikálních vlastností jsou dostupné v tabulce 8.

**Tabulka 8** Fyzikální vlastnosti hnědouhelných popílků

Popílek	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{99}$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_m$ Blaine ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\rho_s$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$\rho_b$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$\rho_m$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
Počerady	3,71	48,20	389,77	0,315 4	0,883	1,122	2,249
Pruněřov	8,88	116,14	510,23	0,509 6	0,857	1,028	2,299
Tušimice I	11,20	100,55	559,75	0,501 9	0,854	1,053	2,216
Tušimice II	0,96	11,55	160,85	0,200 3	0,821	0,958	2,277
Ledvice filtr	9,47	103,38	445,19	0,633 9	0,665	0,873	2,716
Ledvice lože	0,51	13,09	290,81	0,403 8	0,731	0,895	2,739
Tisová filtr	3,25	25,28	232,74	0,548 2	0,644	0,802	2,724
Tisová filtr sep	0,73	13,11	194,36	0,708 0	0,585	0,768	2,685
Tisová lože	1,74	155,78	600,79	0,119 6	1,112	1,221	3,027
Tisová lože sep	0,41	8,10	217,48	0,325 1	0,895	0,884	2,997
Poříčí filtr	0,47	1,47	13,75	0,501 6	0,585	0,632	2,718
Poříčí lože	0,45	21,41	90,16	0,472 4	0,813	0,947	2,941

Granulometrie popílku souvisí s jemností mletí spalovaného uhlí. V případě fluidních popílků pak závisí rovněž i na jemnosti použitého odsířovacího činidla. Ložové popílků vykazují zpravidla vyšší hodnotu tzv. středního zrna. Záznamy granulometrických křivek jsou součástí přílohy dokumentu. Vysokoteplotní popílků dosahují měrné hmotnosti 2,2–2,3  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , zatímco fluidní 2,7–3,0  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Velikost měrného povrchu stanovená penetrační metodou pak do jisté míry koresponduje s velikostí středních zrn.

### 5.1.2 Fázové složení

Fázové složení dostupných hnědouhelných popílků vykazuje značnou variabilitu, především ve srovnání fluidních a klasických popílků. Vysokoteplotní zbytky spalování jsou typické přítomností vysokoteplotní modifikace SiO<sub>2</sub> a dále mullitu. Naproti tomu fluidní popílků jsou charakteristické přítomností určitých fází v důsledku technologie odsíření a dále minerálů z řady živců. Typickými fázemi jsou u těchto materiálů anhydrit, kalcit, vápno, portlandit, magnetit, hematit, muskovit, ortoklas či albit. Výsledky fázového složení stanovené XRD analýzou jsou shrnuty v tabulkách 9 a 10.

**Tabulka 9** Výsledky semikvantitativní analýzy fázového složení fluidních popílků

Fáze	Ledvice Filtr	Ledvice lože	Tisová filtr	Tisová filtr sep	Tisová lože	Tisová lože sep	Poříčí filtr	Poříčí lože
<b>Křemen</b> SiO <sub>2</sub>	8,5	12,2	7,5	10,6	9,9	10,3	19,6	21,2
<b>Anhydrit</b> CaSO <sub>4</sub>	5,7	8,0	11,6	10,7	17,4	15,8	34,6	35,2
<b>Vápno</b> CaO	2,5	2,0	1,2	3,8	18,1	16,5	3,1	2,8
<b>Portlandit</b> Ca(OH) <sub>2</sub>	2,7	1,0	1,8	1,2	1,2	1,9	8,6	10,6
<b>Kalcit</b> CaCO <sub>3</sub>	0,4	0,5	7,6	2,8	0,9	0,7	–	–
<b>Magnetit</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	1,7	–	–	–	–	1,0	1,0
<b>Hematit</b> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,1	3,2	1,6	0,1	–	1,4	1,1
<b>Anatas</b> TiO <sub>2</sub>	1,5	2,6	2,4	2,6	1,3	1,9	0,2	0,4
<b>Muskovit</b> <sup>1</sup>	0,8	1,6	–	–	0,8	0,9	0,7	0,6
<b>Ortoklas</b> KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	–	–	1,5	–	3,7	4,1	–	–
<b>Albit</b> NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	–	–	1,5	–	3,3	3,6	–	–
<b>Anortit</b> CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	–	–	1,5	–	1,1	1,9	–	–
<b>Amorfni fáze</b>	77,0	70,3	63,1	66,5	42,0	42,4	27,2	30,9

<sup>1</sup> KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>

Fluidní popílký obsahují 7,5–21,2 % křemene, 5,7–35,2 % anhydritu, 1–10 % volného vápna, 1–10,6 % portlanditu, 0,5–7,6 % kalcitu, až 1,7 % magnetitu a přibližně stejný podíl hematitu, 0,2–2,6 % anatasu, 1–10 živců a max. 1 % slídy. Množství amorfni fáze pak u těchto popílků kolísá v rozmezí 27–77 %.

**Tabulka 10** Výsledky semikvantitativní analýzy fázového složení vysokoteplotních popílků

Fáze	Počerady	Pruněřov	Tušimice I	Tušimice II
<b>Křemen</b> SiO <sub>2</sub>	9,2	6,3	8,5	9,2
<b>Kristobalit</b> SiO <sub>2</sub>	0,1	1,1	0,6	0,3
<b>Magnetit</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,0	5,2	5,4	5,9
<b>Mullit</b> Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	24,8	12,7	26,2	28,5
<b>Amorfni fáze</b>	57,0	74,8	59,3	56,1

Vysokoteplotní popílký obsahují v hlavních fázových útvarech nízkoteplotní (6,3–9,2 %) i vysokoteplotní modifikaci SiO<sub>2</sub> (0,1–1,1 %) a dále magnetit (5,2–9,0 %) a mullit (12,7–24,8 %). Obsah amorfniho podílu je u těchto vzorků 57–75 %. Množství skelné fáze závisí především na konstrukci kotle.

### 5.1.3 Prvkové složení

Klasické i fluidní popílký obsahují velké množství amorfni fáze, jejíž složení nelze stanovit metodou XRD. Z důvodu nutné znalosti přesného chemického složení použitých surovin byla provedena prášková analýza XRF s detekcí EDS. Výsledky chemického složení hnědouhelných popílků přepočtené na oxidické formy jsou shrnuty do tabulky 11.

Z dostupných výsledků je zřejmé, že složení popílků značně kolísá podle místa těžby uhlí. Z hlediska vysokoteplotních popílků dochází k variabilitě zejména v poměru Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z důvodu nejnižšího zastoupení Fe a maximálního zastoupení Al byl z vysokoteplotních popílků vybrán pro následné experimenty popílek elektrárny Počerady. U fluidních zbytků má hlavní vliv na chemické složení množství anhydritu a kalcitu. Dále je zřejmé, že popílký po částečné separaci železa (Tisová lože a Tisová filtr) obsahují i nižší zastoupení Ti a Al.

**Tabulka 11** Chemické složení hnědouhelných popílků, přepočtené na oxidy

Popílek	<i>chemická složka w (%)</i>							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Počerady	27,12	6,67	1,5	0,75	2,27	53,58	1,67	0,53
Pruněřov	18,66	14,07	1,17	0,76	3,995	46,13	0,99	1,09
Tušimice I	18,87	18,18	1,18	0,78	4,21	47,86	0,98	1,79
Tušimice II	24,88	12,14	2,46	0,45	15,21	46,89	0,93	3,65
Ledvice filtr	20,17	4,32	2,29	0,19	17,25	33,11	0,35	11,47
Ledvice lože	15,73	6,42	1,89	0,38	29,15	26,79	0,13	11,56
Tisová filtr	21,68	7,23	4,98	0,29	23,65	33,71	0,87	7,32
Tisová filtr sep.	9,14	2,31	4,35	0,38	38,97	14,43	0,08	16,06
Tisová lože	11,39	2,44	3,87	0,4	36,08	22,5	0,16	14,64
Tisová lože sep.	8,98	1,74	2,82	0,51	28,03	24,25	0,64	20,83
Poříčí filtr	10,03	4,48	0,78	0,46	28,91	25,88	0,68	20,38
Poříčí lože	10,2	4,7	0,77	0,48	35,9	22,99	0,69	20,58

#### 5.1.4 Ztráta sušením a žiháním

Znalost úbytku hmotnosti vzorku během sušení a při výpalu na požadovanou teplotu má důležitou úlohu při stanovení stupně konverze vysokoteplotních spékacích reakcí prováděných v dalších kapitolách této práce. Stanovení vlhkosti i ztráty žiháním bylo provedeno pro každý vzorek popílku třikrát. Výsledky uvedené v tabulce 12 jsou aritmetickým průměrem těchto stanovení. Všechny výsledky stanovení nedosahovaly rozdílu většího než  $\pm 0,05$  % aritmetického průměru.

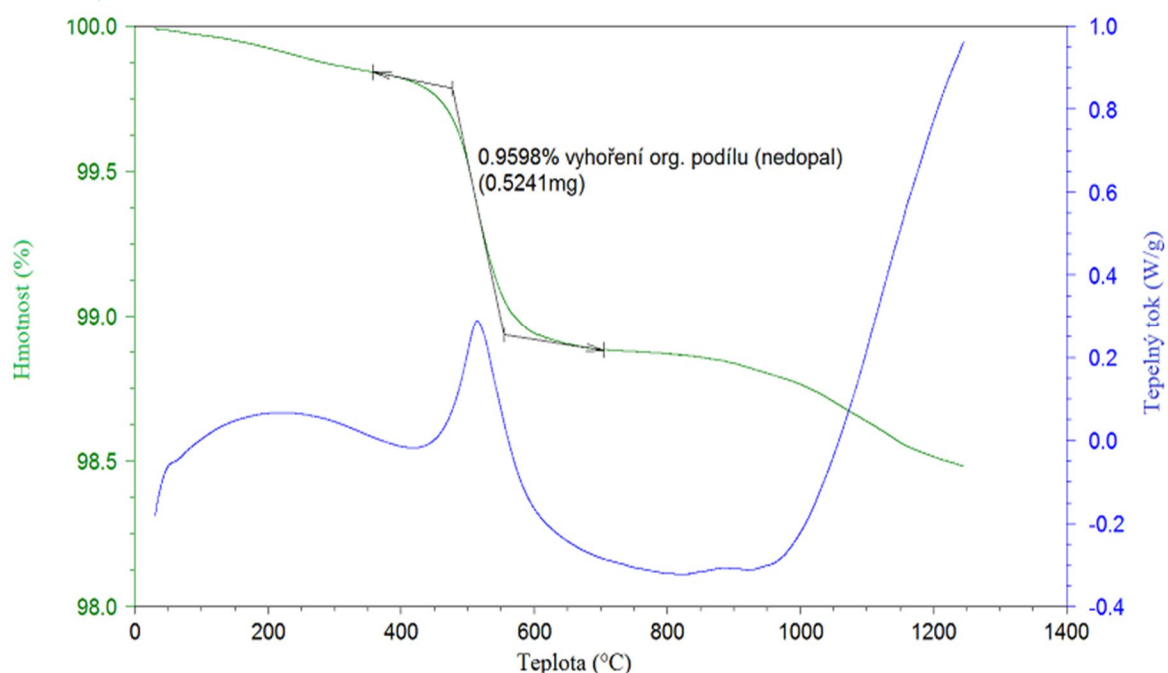
V důsledku skladování obsahují popílky 0,15–0,47 % vlhkosti. Ztráta žiháním je v případě popílků z fluidního spalování uhlí vyšší než v případě zbytků vysokoteplotních, a to v důsledku nadbytku odsířovacího činidla (CaCO<sub>3</sub>), jež se v průběhu žihání rozkládá a dále pak dochází k dehydrataci portlanditu.

**Tabulka 12** Výsledky stanovení ztráty sušením a žháním

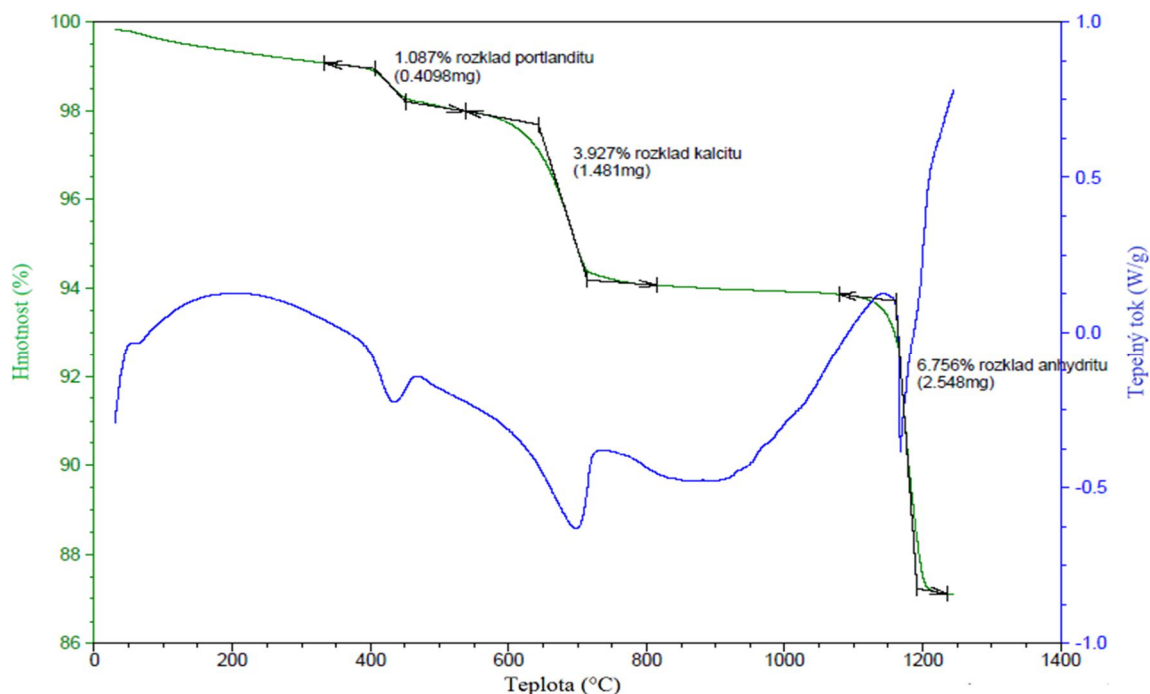
Popílek	SV (%)	ZŽ (%)
Počerady	0,29	1,12
Pruněrov	0,32	1,65
Tušimice I	0,28	1,38
Tušimice II	0,34	1,53
Ledvice filtr	0,47	2,42
Ledvice lože	0,32	2,95
Tisová filtr	0,29	3,12
Tisová filtr sep.	0,34	3,04
Tisová lože	0,19	3,19
Tisová lože sep.	0,15	3,12
Poříčí filtr	0,22	6,05
Poříčí lože	0,15	6,18

### 5.1.5 TG-DTA analýza

Rozklad nezreagovaného kalcitu a rozklad portlanditu ve fluidních popílcích v průběhu žhání potvrzují i výsledky stanovené TG-DTA analýzou. Průběh teplotního chování vysokoteplotního a fluidního popílku je možné srovnat pomocí následujících záznamů na obr. 19 a 20.

**Obr. 19** Záznam TG-DTA analýzy vysokoteplotního popílku Počerady

Na termografu vysokoteplotního popílku lze pozorovat jednostupňový rozklad vzorku při teplotě 550 °C. S ohledem na záznam tepelného toku, který dosahuje při této teplotě maxima exotermního píku, lze usoudit, že se jedná o spálení organického podílu – nedopalu v uhlí.



**Obr. 20** Záznam TG-DTA analýzy fluidního popílku Ledvice filtr

Na teplotním záznamu fluidního popílku lze pozorovat celkem 3 stádia rozkladu vzorku. První nastává při 425 °C a s ohledem na endotermní pík tepelného toku při této teplotě lze první rozkladný krok přisoudit rozkladu portlanditu na volné vápno a vodní páru. Ke druhému kroku rozkladu vzorku dochází od teploty 650 °C a endotermní pík v záznamu tepelného toku napovídá, že se jedná o rozklad kalcitu na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Poslední fázi lze pak pozorovat při teplotě 1 200 °C, kdy dochází k rozkladu anhydritu.

### 5.1.6 Stanovení volného oxidu vápenatého

V důsledku technologie odsíření spalin fluidních kotlů (suchá metoda) je v popílku obsaženo také jisté množství nezreagovaného volného vápna, které může ovlivňovat rozpouštění ostatních kovů do roztoku v důsledku reakce s extrakčním činidlem, čímž také může docházet k významnému snížení koncentrace tohoto média.

K optimalizaci množství kyseliny chlorovodíkové pro následnou předúpravu vzorku bylo nutné stanovit i celkové množství volného vápna ve vzorku. Rovněž pro optimalizaci navážky a vyhodnocení průběhu a produktů některých spékacích reakcí, je nutné stanovení volného oxidu vápenatého ve vstupní surovinové směsi.

V experimentu bylo použito stanovení sacharátovou metodou (popsáno v kap. 4.4.1). Výsledky stanovení jsou pak aritmetickým průměrem 5 hodnot nelišících se více než o  $\pm 0,1$  % stanoveného CaO. V následující tabulce jsou shrnuty výsledky obsahu volného vápna v jednotlivých vzorcích popílku: Vysokoteplotní popílky nevykazují přítomnost volného oxidu vápenatého, a proto nejsou v tabulce 13 uvedeny.

**Tabulka 13** Obsahu volného oxidu vápenatého v popílku

Popílek	$W_{\text{CaO}}$ (%)
Ledvice filtr	4,76
Ledvice lože	12,43
Tisová filtr	9,69
Tisová filtr sep.	4,69
Tisová lože	18,42
Tisová lože sep.	10,05
Poříčí filtr	7,35
Poříčí lože	15,59

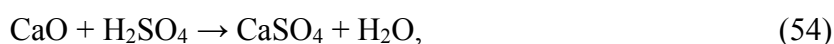
Ložové popílky vykazují mnohem vyšší obsah volného oxidu vápenatého než popílky úletové, a to zejména v důsledku shlukování částic. V magneticky separovaných vzorcích popílku bylo stanoveno rovněž množství nižší než v surovém materiálu. Tato skutečnost vznikla při separaci železitých produktů spalování pomocí mokrého způsobu, kdy došlo k částečnému rozpuštění nezreagovaného CaO do rozplavovacího roztoku.

## 5.2 Přímé loužení a modifikace vstupního materiálu

Způsoby přímého loužení neupraveného a pomletého popílku se zabývala bakalářská práce [44]. V návaznosti na tyto výsledky a modifikace původního procesu loužení byla hledána možnost jiné, ekonomičtější a jednodušší úpravy vzorků pro zefektivnění procesu. Jako jednou z možností, jež byla testována je metoda kdy je fluidní popílek podroben působení kyseliny chlorovodíkové.

### 5.2.1 Úprava chemického složení popílku mokrým způsobem

Vzhledem k obsahu volného vápna ve fluidních popílcích dochází při extrakci za použití kyseliny sírové mj. ke vzniku nerozpustného síranu vápenatého, případně málo rozpustného hemihydrátu podle rovnic (54) a (55).



Tyto produkty se mohou vylučovat na povrchu zrn popílku, čímž znesnadňují průnik extrakčního činidla do popílkové matrice a vyplavování rozpuštěných iontů kovů z matrice.

Jako možnost zamezení tomuto jevu je možné vstupní materiál jednoduše předupravit promytím ve velmi zředěné kyselině chlorovodíkové. Reakcí (56) vzniklý rozpustný chlorid vápenatý lze od popílkové hmoty a promývacího roztoku spolehlivě odfiltrovat.



### Vyluhovatelnost vápníku do roztoku HCl

Na základě dosažených výsledků stanovení volného oxidu vápenatého bylo vypočteno ekvimolární množství HCl, které bylo navýšeno o 30 % a materiál podroben loužení. Účinnost loužení byla stanovována komplexometrickou titrací (popsáno v kap. 4.4.2). Výsledky vyluhovatelnosti vápníku jsou shrnuty v tabulkách 14 a 15.

**Tabulka 14** Účinnost vyluhování vápníku ze vzorků popílku

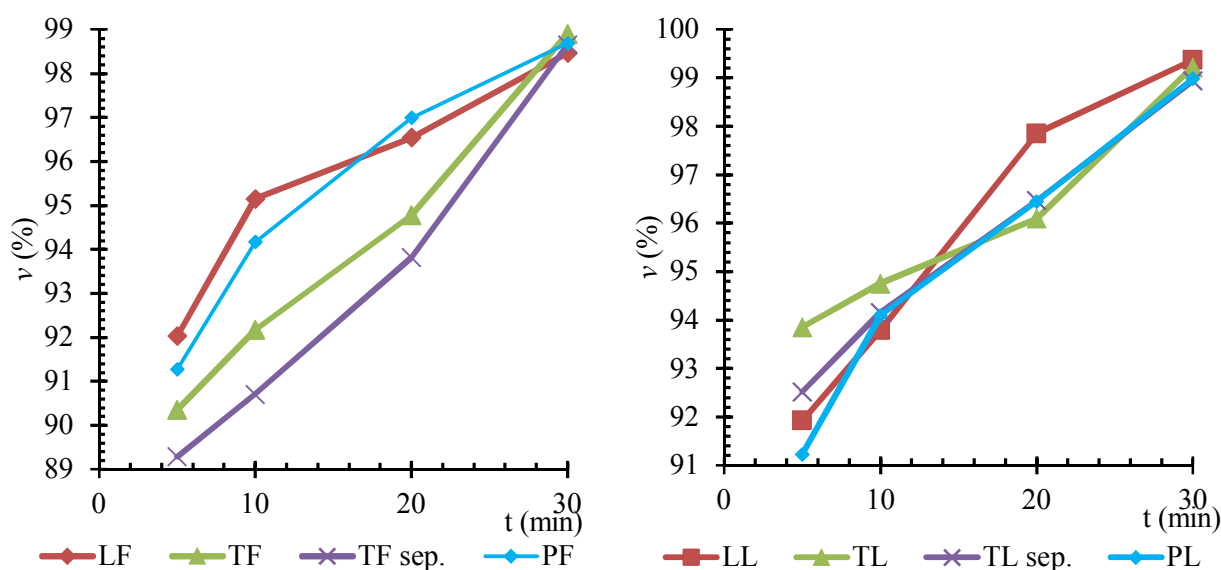
Popílek	t (min)	v Ca (%)		
		1% HCl	3% HCl	5% HCl
Ledvice filtr	5	92,03	94,79	96,42
	10	95,15	96,03	97,41
	20	96,54	96,50	98,60
	30	98,47	98,82	99,22
Ledvice lože	5	91,92	92,82	94,00
	10	93,79	96,64	95,08
	20	97,85	98,28	99,05
	30	99,37	99,41	99,43
Tisová filtr	5	90,35	91,03	93,66
	10	92,17	93,44	95,38
	20	94,78	96,19	98,07
	30	98,91	99,05	99,72
Tisová filtr sep.	5	89,29	90,43	91,47
	10	90,71	93,73	94,13
	20	93,82	97,90	97,99
	30	98,66	98,76	99,98



**Tabulka 15** Účinnost vyluhování vápníku ze vzorků popílku

Popílek	t (min)	v Ca (%)		
		1% HCl	3% HCl	5% HCl
Tisová lože	5	93,86	93,9	98,31
	10	94,76	96,66	98,57
	20	96,1	99,11	99,23
	30	99,23	99,91	99,94
Tisová lože sep.	5	92,52	94,11	95,37
	10	94,16	96,63	98,02
	20	96,47	98,85	99,29
	30	98,94	99,26	99,85
Poříčí filtr	5	91,27	93,35	94,85
	10	94,17	95,14	95,76
	20	96,99	97,59	98,38
	30	98,69	99,22	99,85
Poříčí lože	5	91,23	91,84	96,91
	10	94,1	95,08	98,04
	20	96,45	97,34	99,09
	30	98,98	99,12	99,41

Na základě výsledků z provedeného experimentu je možné konstatovat, že k rozpuštění většiny přítomného volného CaO dochází v reakčním čase 20–30 min a rostoucí koncentrace kyseliny chlorovodíkové dále neovlivňuje toto množství. Pro dosažení uspokojivých výsledků pro následující kroky zpracování materiálu je tedy možné užití 1% HCl a provedení reakce v řádu přibližně 10–20 min viz obr. 21. Využití roztoku kyseliny o této koncentraci poskytuje výhodu vyššího poměru kapalné ku pevné fázi.



**Obr. 21** Vyluhovatelnost Ca v prostředí 1% HCl, vlevo pro filtrové, vpravo pro ložové popílky

Předloužení popílku pro odstranění nezreagovaného podílu CaO je možné rovněž spojit se separací magnetických podílů z rozředěné suspenze. Předúprava vzorků užitím kyseliny chlorovodíkové je zároveň použitelná pro produkci chloridu vápenatého, který lze použít jako reagent pro spékací procesy vedoucí k následné separaci některých složek viz kapitola 5.3.3.

Je zřejmé, že metoda předloužení ve slabém roztoku kyseliny chlorovodíkové je vhodná pouze pro předúpravu popílků fluidního spalování. Užití koncentrovanějších roztoků této látky by mohlo vést k rozrušení struktury popílku, a to i vysokoteplotního, čímž by mohlo dojít k zefektivnění metody přímého loužení, avšak není možné zcela zamezit rozpuštění části přítomných Fe, Al a Ti do tohoto prostředí.

### Loužení odvápněných popílků

Pro stanovení účinnosti loužení odvápněného materiálu byly zvoleny vzorky popílku Ledvice lože, Ledvice filtr a Tisová filtr po magnetické separaci. Chemické složení takto upravených vzorků popílku obsahuje tabulka 16.

**Tabulka 16** Chemické složení předloužených popílků (XRF; přepočteno na oxidy)

Popílek	<i>obsah chemické složky (hm. %)</i>							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
<b>Levice lože</b>	28,84	7,09	1,59	0,75	2,41	56,97	1,78	0,56
<b>Ledvice filtr</b>	28,61	5,25	2,61	0,65	4,48	51,07	0,57	6,76
<b>Tisová filtr sep.</b>	18,51	2,66	1,98	0,84	9,47	54,09	0,32	12,13

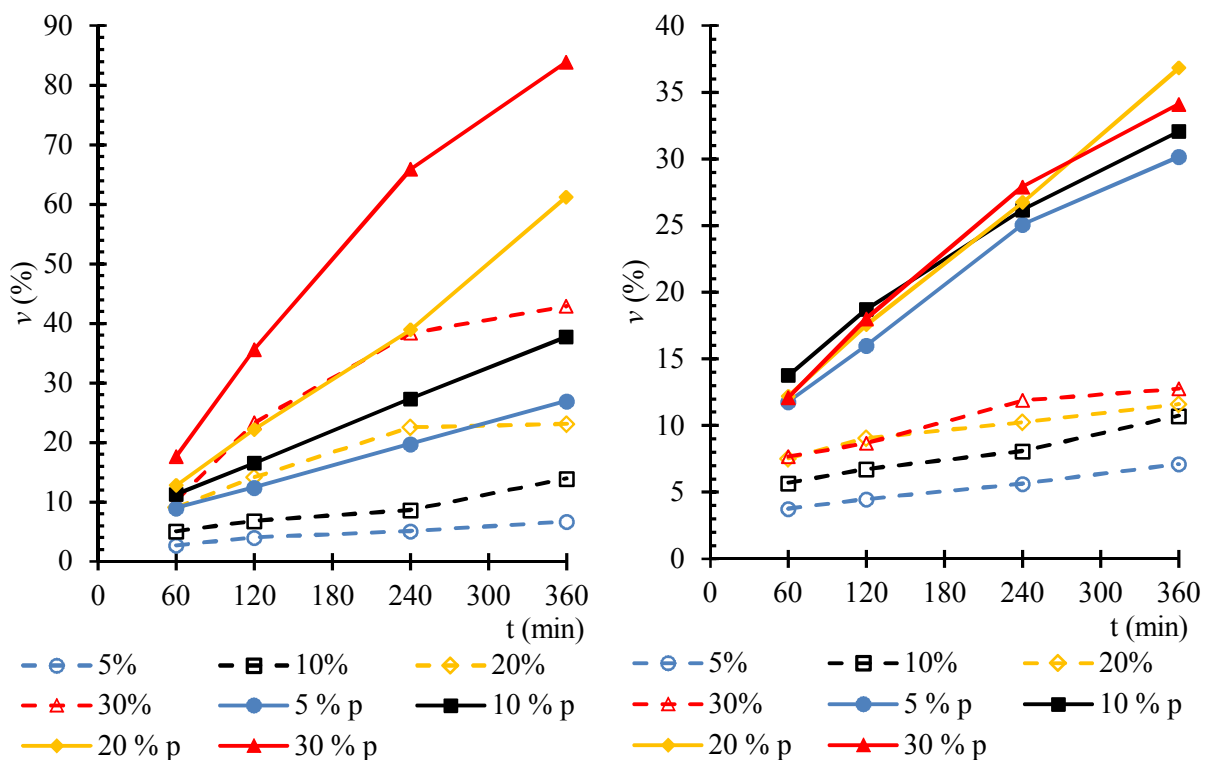
Porovnáním těchto výsledků s původním složením v tabulce 11 je patrné, že mimo volného vápna došlo rovněž k odseparování dalších alkalických oxidů a taktéž ke snížení obsahu sádrovce. Obsah volného vápna v upravených vzorcích byl znovu stanoven sacharátovou metodou. Ve všech vzorcích bylo stanoveno pouze neprůkazné množství CaO, neboť spotřeba při titraci i za užití 0,05M roztoku HCl byla nižší než polovina nejmenšího dílku byrety na 10 ml (cca 0,125ml).

Takto upravené materiály byly následně podrobeny loužení v kyselině sírové, výsledky jsou uvedeny v souhrnné tabulce 17.

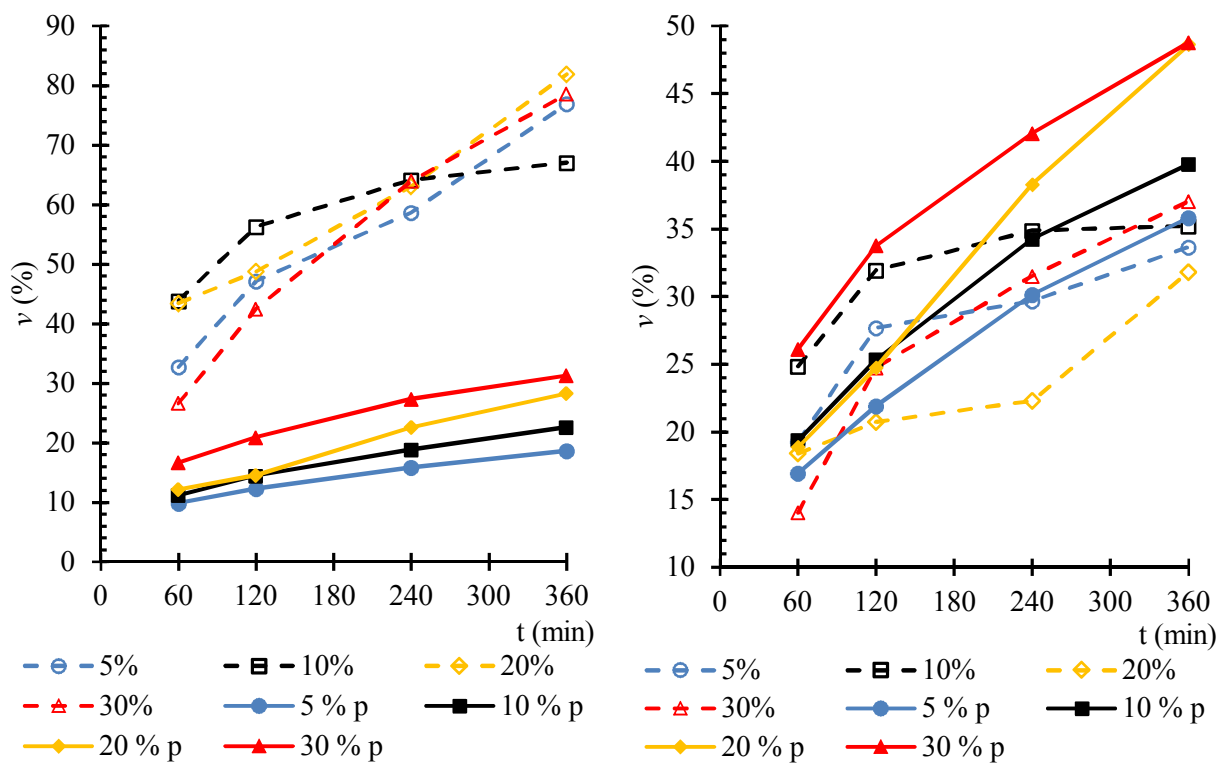
**Tabulka 17** Vyluhovatelnosti Al, Fe a Ti z předloužených popílků

$\text{H}_2\text{SO}_4$ $w$ (%)	$t$ (min)	Ledvice lože			Ledvice filtr			Tisová filtr sep.		
		$\nu$ Fe (%)	$\nu$ Al (%)	$\nu$ Ti (%)	$\nu$ Fe (%)	$\nu$ Al (%)	$\nu$ Ti (%)	$\nu$ Fe (%)	$\nu$ Al (%)	$\nu$ Ti (%)
5	60	9,04	11,77	3,64	9,90	16,94	3,63	5,42	22,39	2,93
	120	12,49	16,01	4,50	12,38	21,94	4,28	6,96	28,04	3,64
	240	19,80	25,12	5,61	15,92	30,16	5,01	7,73	29,75	4,18
	360	26,96	30,17	6,42	18,67	35,84	5,21	8,61	33,82	4,56
10	60	11,34	13,77	4,61	11,20	19,37	4,47	7,26	23,62	3,31
	120	16,55	18,71	5,33	14,44	25,35	5,43	8,13	28,20	4,12
	240	27,36	26,18	6,64	18,86	34,27	6,05	9,24	31,60	4,87
	360	37,74	32,07	7,19	22,64	39,78	6,39	11,05	36,82	5,16
20	60	12,79	12,20	4,61	12,15	18,86	4,59	6,88	27,48	4,20
	120	22,18	17,58	5,69	14,56	24,75	5,23	8,31	30,61	4,68
	240	38,91	26,75	7,31	22,58	38,29	6,78	11,59	38,02	5,48
	360	61,25	36,82	8,78	28,30	48,62	7,82	14,28	42,77	5,63
30	60	17,63	12,10	4,75	16,69	26,11	6,05	10,54	32,99	5,19
	120	35,66	18,02	6,19	20,88	33,77	6,78	13,42	38,90	5,73
	240	65,94	27,93	8,06	27,38	42,08	7,88	16,74	44,62	6,02
	360	83,92	34,12	8,75	31,28	48,78	8,22	21,33	50,93	6,74

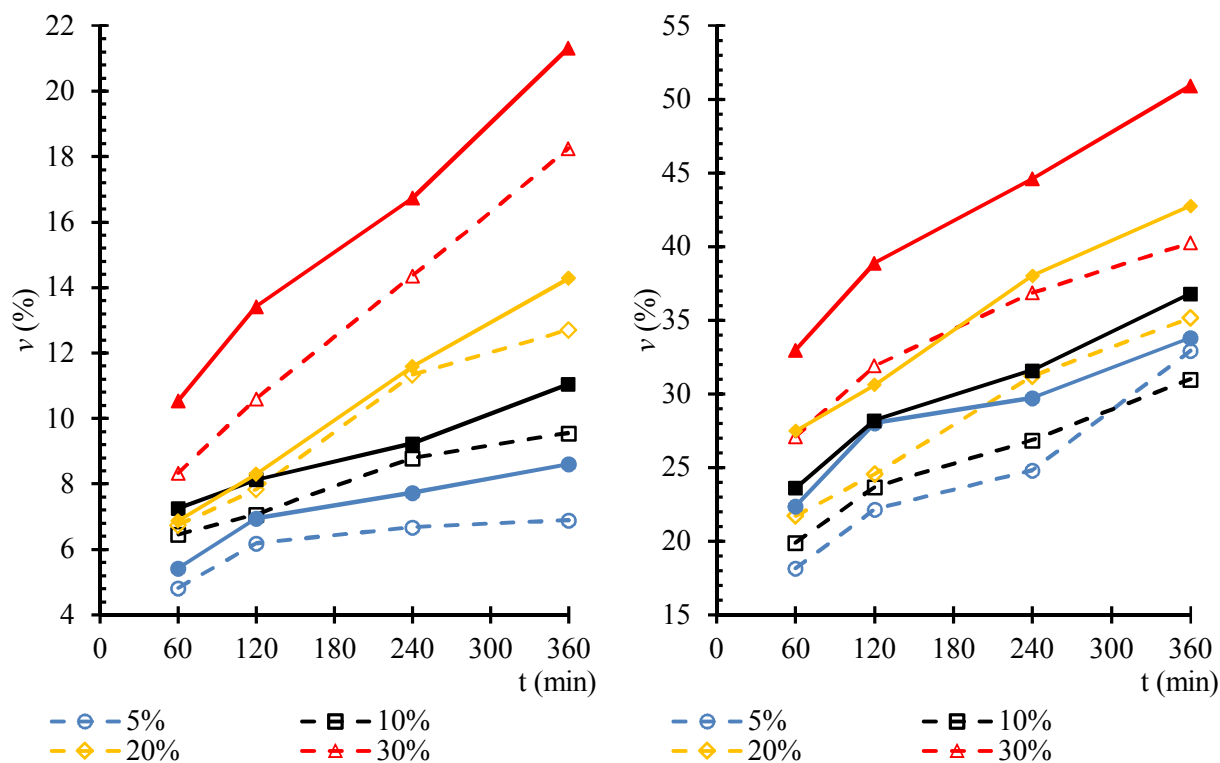
Odvápněním fluidních popílků pomocí kyseliny chlorovodíkové lze dosáhnout vyšší efektivity loužení v porovnání s neupraveným materiálem. Vyluhovatelnosti hliníku dosáhly v případě filtrových popílků hodnoty až 50,9 % pro vzorek částečně separovaný od železa a 48,8 % pro neseparovaný. Celkově roste vyluhovatelnost všech prvků se zvyšující se koncentrací extrakčního média. Předloužené vzorky ložových popílků pak dále vykazují mnohem vyšší vyluhovatelnosti železa oproti surovým materiálům. Zde došlo k převedení do roztoku až 83,9 % přítomného Fe. U filtrových popílků je tento trend zcela opačný a z tohoto typu materiálu je za daného experimentu možné vyextrahovat maximálně 31,2 % Fe. Porovnání vyluhovatelnosti Fe a Al z předloužených a surových materiálů je znázorněno v grafech na obr 22–24.



**Obr. 22** Grafické porovnání vyluhovatelnosti železa (vlevo) a hliníku (vpravo) předlouženého a surového materiálu; Ledvice lože



**Obr. 23** Grafické porovnání vyluhovatelnosti železa (vlevo) a hliníku (vpravo) předlouženého a surového materiálu; Ledvice filtr



**Obr. 24** Grafické porovnání vyluhovatelnosti železa (vlevo) a hliníku (vpravo) předlouženého a surového materiálu; Tisová filtr separovaný

### 5.3 Spékání popílku

Další možnou chemickou úpravou vzorků jsou spékací reakce s rozličnými činidly vedoucí převážně k tvorbě nových, snadněji rozložitelných mineralogických fází. Pro všechny spékací modifikace materiálu byl zvolen jako zástupce klasických popílků produkt elektrárny Počerady a z fluidních zbytků spalování byl vybrán úletový popílek elektrárny Ledvice.

#### 5.3.1 Spékání se sodou

Spékání se sodou bylo prováděno za přídavku činidla 0,5, 1,0 a 1,5 násobku navážky popílku. Reakce byla prováděna v muflové peci při teplotě 1 000 °C. Cílem této modifikace vstupního materiálu bylo připravit sodné a sodnovápenaté živcové materiály, které by byly snadněji rozpustitelné v prostředí kyseliny sírové. XRD analýza potvrdila tvorbu řady živcových minerálů.

Na základě porovnání fázového složení modifikovaných a surových materiálů lze dokázat, že z původní skloviny a části obsaženého mullitu došlo k vytvoření řady živců. Tyto vzorky pak byly promyty 1% HCl pro odstranění nezreagovaného podílu uhličitanu sodného, resp. Na<sub>2</sub>O. Kapalná fáze byla následně odpařena dosucha a byl stanoven stupeň konverze jako poměr hmotnosti odparku sodou modifikovaného korigovaného hmotností odparku surového

materiálu a hmotností navážky  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pevné podíly byly podstoupeny jednostupňové extrakci v 10% kyselině sírové a byla stanovena účinnost vyluhování vybraných prvků. Souhrnné výsledky loužení jsou shrnuty do tabulky 18.

**Tabulka 18** Výtěžnost Fe, Al a Ti po spékání s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

přídavek $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (%)	t (min)	Počerady			Ledvice filtr		
		v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)
50	60	2,15	17,25	0,25	4,73	22,38	1,25
	120	2,98	21,24	0,31	6,55	29,84	1,48
	240	3,84	25,38	0,37	10,38	40,72	1,84
	360	4,65	29,12	0,50	14,13	51,17	2,03
100	60	2,32	17,92	0,27	4,95	25,03	1,27
	120	3,03	22,08	0,30	7,23	36,55	1,52
	240	3,99	25,97	0,39	11,95	44,62	1,87
	360	4,76	29,72	0,48	16,48	54,78	2,09
150	60	2,41	18,15	0,30	3,80	26,11	1,32
	120	3,13	22,45	0,41	6,59	36,72	1,59
	240	4,05	26,39	0,54	11,56	45,36	2,01
	360	4,82	30,12	0,59	18,19	56,53	2,19

V případě nejnižší navážky uhličitanu zreagovalo za stanovených podmínek pouze 34 % použitého činidla při spékání s vysokoteplotním popílkem Počerady a 37 % s fluidním filtrovým popílkem elektrárny Ledvice. U vyšších přídavků nebylo množství zreagovaného uhličitanu výrazněji vyšší.

Účinnost této extrakce je v porovnání s metodou přímého loužení surového materiálu za laboratorní teploty pro vysokoteplotní popílek sice mnohem vyšší, avšak pro dosažení průmyslové aplikace je výtěžnost hliníku v okolí 30 % stále velmi nízká. V případě popílku z fluidního spalování účinnost např. hliníku nedosahuje výsledků z loužení při refluxních podmínkách popsaných v BP [44]. Maximum množství odseparovaného Al činí 56,5 %. Množství vyluhovaného Ti je všech případech minimální a k rozpouštění železa z takto upraveného materiálu rovněž nedosahuje oslnivých výsledků. Celkově nelze říci, že zvýšení přídavku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  má pozitivní vliv na vyluhovatelnosti.

Pro dosažení vyšší efektivity extrakce sodou upraveného popílku byl proveden experiment znovu s prodloužením výdrže na teplotě 1 000 °C po dobu 3 h. Ani v tomto případě nepřekročilo množství zreagovaného uhličitanu při nejmenší navážce 40 %. Při stanovení účinnosti extrakce zvolených prvků v kyselině sírové rovněž nebylo pozorováno zvýšení vyluhovatelnosti.

Souhrnně tuto metodu nelze ve spojení s extrakcí do kyseliny sírové doporučit pro průmyslové využití, a to z důvodu vysoké alkality vzorku po spékání v důsledku rozkladu uhličitanu, kdy nezreagovaný podíl Na<sub>2</sub>O je nezbytně opakovaným promytím zředěnou HCl odseparovat. A dále z důvodů nízké efektivity následného extrakčního procesu a také vzhledem k tvorbě tvrdého slinutého produktu, který lze jen obtížně vyjmout z nádoby pro spékání a jeho následné mletí.

### 5.3.2 Spékání s vápnem a vápencem

Dalším způsobem experimentálně ověřovaným v této práci je možnost chemické a fázové modifikace vstupního materiálu vysokoteplotní reakcí za použití vápna či vápence. Tento experiment byl proveden na vzorku vysokoteplotního popílku elektrárny Počerady s přidavkem jemně mletého CaO a CaCO<sub>3</sub> v násobku 0,5; 1,0 a 1,5 hmotnosti popílku. Vysokoteplotní reakce byla provedena v kantalové peci při teplotě 1 250 °C s dobou výdrže 180 min.

Cílem této modifikace vstupního materiálu bylo vytvoření hlinitokřemičitanů vápenatých (viz kap. 2.6.1). Po provedení reakce byly vzniklé materiály analyzovány pomocí metody XRD, čímž byla potvrzena tvorba vápenatohlinitých fází podobných hlinitanovým cementům.

Množství nezreagovaného podílu vápna, případně vápence bylo stanoveno sacharátovou metodou. Výsledky tohoto stanovení jsou shrnuty v tabulce 19.

**Tabulka 19** Stanovení konverze spékací reakce s CaO a CaCO<sub>3</sub>

přídavek (%)	CaO		CaCO <sub>3</sub>	
	volné vápno (%)	zreagované množství (%)	volné vápno (%)	zreagované množství (%)
50	7,87	76,4	0,96	95,2
100	25,65	48,7	8,81	73,6
150	40,74	32,1	23,39	45,4

Z dostupných výsledků vyplývá, že mírně vyšší přebytek činidla má kladný vliv na množství zreagovaného podílu. Tento fakt lze vysvětlit vyšším počtem zrn činidla v okolí jednoho zrna popílku, čímž dochází k efektivnější reakci v pevné fázi za vzniku požadovaných produktů. Přídavek kalcitu má vliv rovněž na porozitu slinutého materiálu, kdy v důsledku rozkladu uhličitanu za uvolnění CO<sub>2</sub> dochází v materiálu ke vzniku shluku pórů, jež poté vedou ke snadnější desintergraci než v případě přídavku CaO. Tvorba pórů však může ovlivnit samotnou reakci v pevné fázi, neboť v důsledku vzniklé porozity dochází i ke snížení kontaktní plochy zrn popílku a činidla. S přídavkem kalcitu dochází rovněž k mírnému snížení množství

zreagovaného podílu pravděpodobně v důsledku již zmíněné porozity a dále kvůli nutné dekompozici uhličitanu.

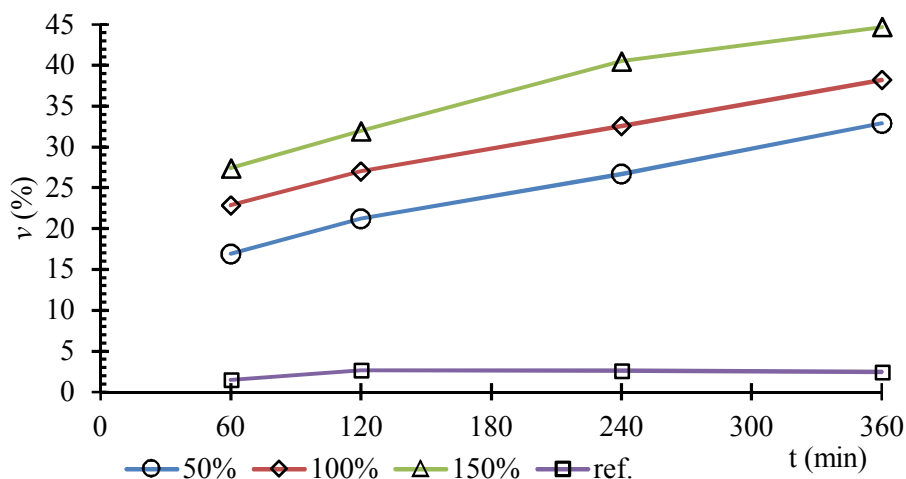
Slinutím popílku s vápnem či uhličitanem došlo k vzniku kompaktního materiálu, jež vyžadoval pomletí ve vibračním mlýnu. Pro odstranění nezreagovaného podílu spékacího činidla bylo užito promytí 1% HCl v nadbytku 30 % ekvimolárního množství volného CaO. Následně byl materiál promyt vodou a vysušen do konstantní hmotnosti.

Pro porovnání vyluhovatelnosti takto upraveného materiálu s popílkem surovým bylo provedeno loužení za laboratorní teploty v 10% roztoku kyseliny sírové. Do prostředí extrakčního média došlo k vyloužení méně než 1 % Ti a max. 7 % Fe, jak shrnuje tabulka 20. Tato metoda je tedy poměrně selektivní pro extrakci Al. Výtěžnost procesu pro hliník znázorňují rovněž grafy 25 a 26. Jako referenčního vzorku (*r*) byl použit surový vysokoteplotní popílek Počerady.

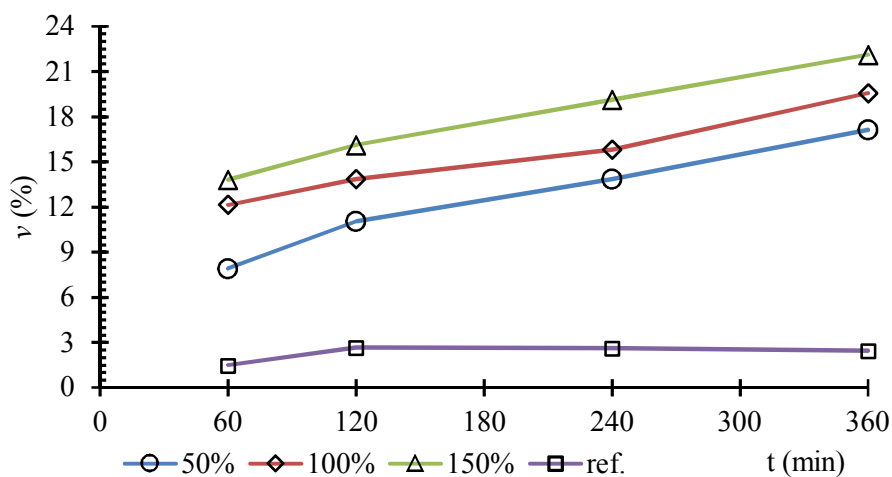
**Tabulka 20** Výtěžnost Fe, Al a Ti v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po spékání s CaO a CaCO<sub>3</sub>

přídavek (%)	<i>t</i> (min)	přídavek CaO			přídavek CaCO <sub>3</sub>		
		v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)
50	60	2,55	16,92	0,15	2,18	7,93	0,13
	120	3,34	21,19	0,20	2,86	11,04	0,17
	240	4,37	26,64	0,22	3,74	13,88	0,19
	360	5,23	32,90	0,29	4,48	17,13	0,24
100	60	3,06	22,87	0,20	2,62	12,15	0,17
	120	3,83	27,02	0,23	3,28	13,84	0,20
	240	4,75	32,57	0,27	4,07	15,82	0,23
	360	5,39	38,19	0,32	4,61	19,57	0,27
150	60	4,06	27,39	0,28	3,48	13,82	0,24
	120	4,89	31,95	0,33	4,19	16,36	0,29
	240	5,80	40,44	0,37	4,96	19,14	0,32
	360	6,83	44,69	0,44	5,85	22,25	0,37





**Obr. 25** Graf vyluhovatelnosti hliníku v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při přidavku CaO



**Obr. 26** Graf vyluhovatelnosti hliníku v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při přidavku CaCO<sub>3</sub>

Z obou uvedených grafů vyplývá, že použitá vysokoteplotní modifikace složení popílku má velmi kladný vliv na následný průběh separace, kdy došlo k několikanásobnému zvýšení účinnosti procesu. Z hlediska vyluhovatelnosti se jako nejoptimálnější jeví přidavek 150 % CaO, kdy dochází k vyluhování až 44,7 % přítomného Al. Z hlediska trendů lze hovořit o podobném průběhu reakce jako v případě přidavku CaO, tak při přidavku kalcitu. Hlavním parametrem určujícím množství rozpuštěného hliníku je množství CaO.

Z ekonomického hlediska však metoda maximálního přidavku neposkytuje velmi uspokojivé výsledky, jelikož disponuje poměrně vysokým procentem nezreagovaného podílu, který je nutné ze směsi odlučovat. Možnost odstranění nezreagovaného podílu promytím slabým roztokem kyseliny chlorovodíkové je snadno proveditelná, avšak zamezuje regeneraci nespotřebovaného spékacího činidla.

Celková efektivita procesu výroby  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z vysokoteplotních popílků pomocí této metody je ve srovnání s předchozími postupy velice zajímavá, a za předpokladu modifikace přídatku a optimalizace teplotního průběhu reakce při následném nalezení jiného způsobu odstranění nezreagovaného podílu  $\text{CaO}$  nebo  $\text{CaCO}_3$  by bylo možné tento způsob výroby kovů z popílků průmyslově využít. Dále by bylo možné podpořit vyluhování hliníku např. zvýšením teploty či užitím autoklávu.

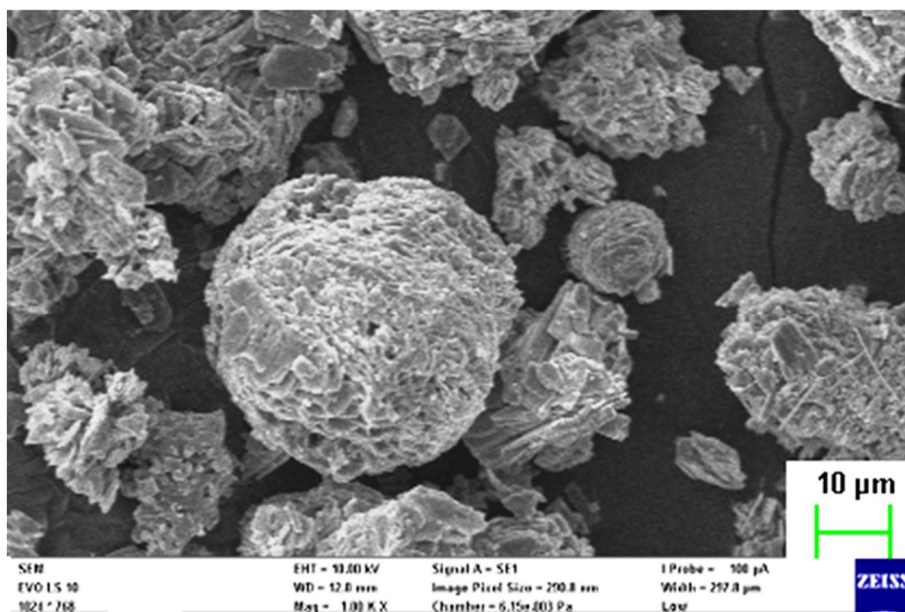
Metody modifikace popílku popsané v kapitolách 5.3.1 a 5.3.2 by bylo vhodnější spojit s extrakcí do alkalického média – roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tato metoda by však byla vhodná pouze k separaci hliníku.

### 5.3.3 Spékání s chloridem vápenatým

Další z možností chemické modifikace popílku je vysokoteplotní reakce s přídatkem  $\text{CaCl}_2$ . V úvodu experimentu bylo provedeno slinování podle článku [42]. Tento experiment byl nejprve proveden pro vysokoteplotní popílek elektrárny Počerady, a poté shodně na vzorku fluidního filtrového popílku elektrárny Ledvice. Přídatky chloridu byly použity v násobku 0,5; 1,0 a 1,5 hmotnosti popílku. Vysokoteplotní reakce byla provedena v muflové peci při teplotě  $1\ 000^\circ\text{C}$  s dobou výdrže 60 min.

Cílem této modifikace vstupního materiálu bylo stejně jako v kap. 5.3.2 připravení hlinitokřemičitanů vápenatých, především tedy tvorba mayenitu. Analýza fázového složení takto upraveného materiálu prokázala minimální přítomnost některých vápenatohlinitých fází analogických hlinitanovým cementům. Směs obsahovala minimální množství  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  a  $\text{C}_3\text{A}$ , a většinu tvořily minerály podvojných hlinitokřemičitanů sodno- a draselnovápenatých z řady živců.

Po ochlazení materiálů na laboratorní teplotu byla pozorována částečná desintegrace materiálu v závislosti na hmotnosti přídatku  $\text{CaCl}_2$ , kdy se zvyšujícím se přídatkem docházelo ke zvyšování kompaktnosti produktu. Všechny připravené vzorky bylo možné rozetřít na jemný prášek užitím třecí misky. Následně byla část každého vzorku promyta vodou a množství zreagovaného chloridu bylo stanoveno komplexometrickou titrací chelatonem III (viz. kap. 4.4.2). Výsledky tohoto stanovení jsou dostupné v tabulce 21. Příklad vytvořené struktury pozorované SEM je pak ke shlédnutí na obr. 27.



**Obr. 27** Struktura popílku po průběhu vysokoteplotní reakce s  $\text{CaCl}_2$

Na obrázku struktury vysokoteplotního popílku po provedení této vysokoteplotní reakce je možné pozorovat zřetelnou změnu struktury materiálu. Jedná se o snímek zrna vzorku po promytí vodou, tudíž lze konstatovat, že vzniklé destičkovité útvary jsou nově vytvořené fáze v systému  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , což bylo potvrzeno EDS analýzou (28,5 mol %  $\text{CaO}$ , 26,1 mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 39,3 mol %  $\text{SiO}_2$ ).

**Tabulka 21** Stanovení zreagovaného podílu  $\text{CaCl}_2$ <sup>2</sup>

přídavek $\text{CaCl}_2$ (%)	Počerady		Ledvice filtr	
	$m_{100}$ (g)	$\eta$ (%)	$m_{100}$ (g)	$\eta$ (%)
50	43,75	87,5	41,10	82,2
100	75,70	75,7	64,70	64,7
150	72,15	48,1	62,10	41,4

Z dosažených výsledků množství zreagovaného podílu činidla se přídavky vyšší než 100 % hmotnosti popílku mohou jevit již jako neefektivní, jelikož dále nedochází k jejich reakci s popílkem.

Vybrané vzorky vodou promytého i nepromytého materiálu byly dále podstoupeny extrakcí do 10% kyseliny sírové pro porovnání vyluhovatelnosti jednotlivých prvků v předchozích metodách. Výsledky tohoto experimentu jsou shrnuty do tabulky 22.

<sup>2</sup>  $m_{100}$  je hmotnost zreagovaného podílu  $\text{CaCl}_2$  při navázce 100 g popílku

**Tabulka 22** Porovnání výtěžnosti Fe, Al a Ti v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vodou promytého a nepromytého vzorku po spékání vysokoteplotního popílku s přidavkem 100 % CaCl<sub>2</sub>

<i>t</i> (min)	promyto			nepromyto		
	<i>v</i> Fe (%)	<i>v</i> Al (%)	<i>v</i> Ti (%)	<i>v</i> Fe (%)	<i>v</i> Al (%)	<i>v</i> Ti (%)
60	12,45	48,03	1,33	8,15	38,92	0,94
120	17,23	66,89	2,36	10,24	51,37	1,20
240	20,97	81,95	3,44	12,46	59,85	1,61
360	27,33	93,32	4,72	15,01	65,38	1,83

Zatímco vzorky zbavené nezreagovaného podílu CaCl<sub>2</sub> promytím vodou vykazovaly účinnost vyluhování Al až 93,3 % v případě vysokoteplotního popílku a až 99,2 % pro fluidní popílek<sup>3</sup>, nepromyté vzorky dosahovaly vyluhovatelnosti Al přibližně o 1/3 nižší (65,4 % u vysokoteplotního popílku a 68,8 % u popílku fluidního). Vyluhování železa kleslo rovněž o více než 1/3 a titanu dokonce o 60 %. Nezreagovaný podíl CaCl<sub>2</sub> vytváří v prostředí použitého extrakčního média produkty sádry dle rovnic (57) a (58).



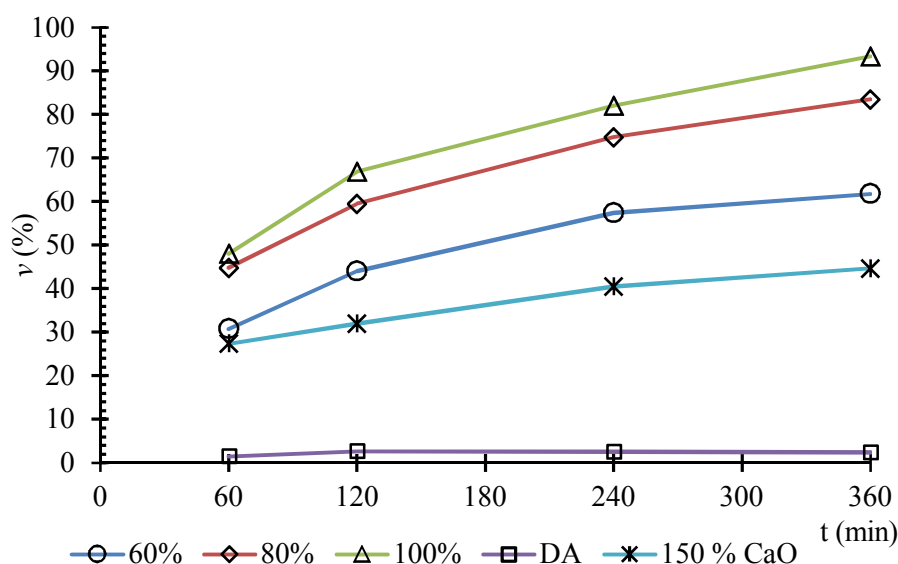
Tyto produkty se mohou vylučovat na površích zrn a v pórech, čímž omezí průchod média do matrice a vyplavení rozpuštěných iontů kovů. Z hlediska regenerace zbytku činidla i maximální vyluhovatelnosti vybraných kovů je promývání materiálu vodou preferováno.

Porovnáním výsledků loužení vysokoteplotního a fluidního popílku v tabulce 23, lze označit danou metodu za univerzální a plně aplikovatelnou i na popílky fluidního spalování uhlí. Z hlediska vysokoteplotního popílku se jeví za daných podmínek experimentu jako optimální přidavek činidla 100 % hmotnosti popílku a pro fluidní filtrový popílek pak plně dostačuje přidavek 80 % CaCl<sub>2</sub>. Trend vyluhovatelnosti Al v závislosti na přidavku činidla je pak pro oba materiály vyneseno rovněž v grafech 28 a 29. V těchto grafech jsou uvedeny taktéž referenční hodnoty neupravených materiálů, pro fluidní filtrový popílek dále výtěžnost přímého loužení za refluxních podmínek a pro vysokoteplotní výtěžnost spékání s vápnem.

<sup>3</sup> Při loužení v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a přidavku 100 % CaCl<sub>2</sub> do směsi pro spékání.

**Tabulka 23** Porovnání výtěžnosti Fe, Al a Ti v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vysokoteplotního a fluidního popílku

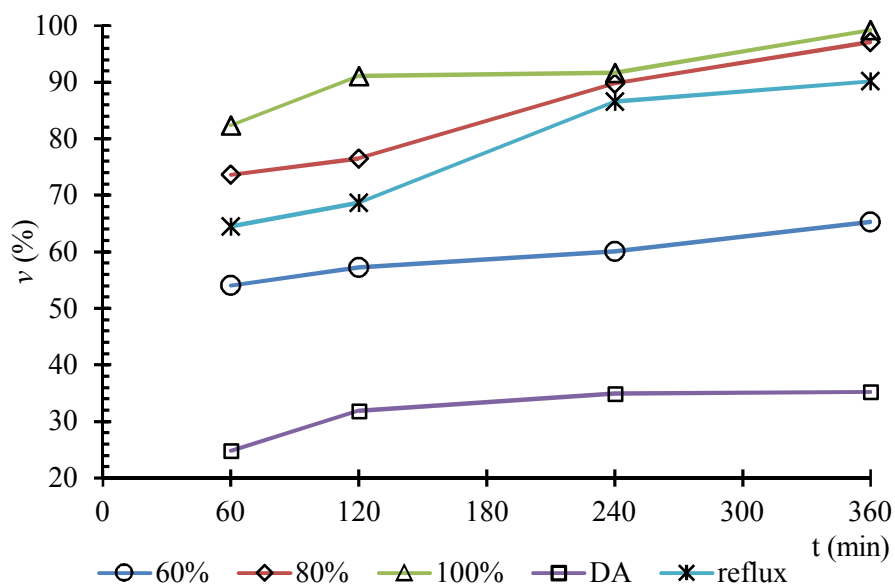
přídavek CaCl <sub>2</sub> (%)	t (min)	Počerady			Ledvice filtr		
		v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)
60	60	8,75	30,77	1,04	20,82	54,06	0,87
	120	10,42	44,06	1,50	22,76	57,21	0,94
	240	13,33	57,40	2,03	23,23	60,11	1,09
	360	13,66	61,77	2,32	23,61	65,30	1,26
80	60	9,19	44,84	1,08	23,72	73,63	0,93
	120	10,31	59,52	1,43	25,70	76,48	1,02
	240	13,00	74,71	1,97	30,15	89,72	1,33
	360	15,08	83,51	2,26	33,42	97,12	1,49
100	60	12,45	48,03	1,33	33,09	82,39	1,15
	120	17,23	66,89	2,36	35,03	91,09	1,24
	240	20,97	81,95	3,44	33,41	91,66	1,38
	360	27,33	93,32	4,32	37,01	99,23	1,50



**Obr. 28** Graf porovnání vyluhovatelnosti hliníku za přídavku CaCl<sub>2</sub> v prostředí 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Počerady<sup>4</sup>

Z vysokoteplotního popílku je možné v prostředí 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vyseparovat až 93,3 % hliníku za přídavku 100 % CaCl<sub>2</sub>, při přídavku 80 % chloridu dosahuje vyluhovatelnost Al 83,5 %. Daná metoda je poměrně selektivní pro loužení hliníku, neboť dochází k rozpuštění max. 4,3 % Ti a max. 27,3 % přítomného Fe. Přídavek CaCl<sub>2</sub> může dosáhnout i dvojnásobné vyluhovatelnosti hliníku v porovnání s přídavkem 150 % CaO.

<sup>4</sup> hodnota značí množství přídavku CaCl<sub>2</sub>; DA je metoda přímého loužení surového materiálu.



**Obr. 29** Graf porovnání vyluhovatelnosti hliníku za přídavku  $\text{CaCl}_2$  v prostředí 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Ledvice filtr<sup>5</sup>

Vyluhovatelnost hliníku z fluidního popílku spékáním za užití  $\text{CaCl}_2$  rovněž předčila veškeré dříve provedené metody, včetně loužení v 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při refluxních podmínkách.

### Vliv koncentrace extrakčního média na účinnost separace

V rámci tohoto experimentu byly vybrané vzorky vysokoteplotního popílku Počerady spékané s  $\text{CaCl}_2$  podle předchozí kapitoly podrobeny jednostupňovým extrakcím v prostředí kyseliny sírové za laboratorní teploty. Cílem tohoto pokusu bylo stanovení vlivu koncentrace použité kyseliny a přídavku  $\text{CaCl}_2$  pro dosažení co nejvyšší účinnosti separace zvolených prvků. Tabulka 24 shrnuje vyluhovatelnosti Fe, Al a Ti do roztoku.

Experiment byl proveden taktéž při použití 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , avšak rozdíl ve vyluhovatelnosti zejména hliníku není podstatně vyšší než při užití roztoku téhož činidla o 20 %, a rovněž s rostoucí koncentrací extrakčního média roste i jeho cena, čímž by proces ztrácel na ekonomičnosti. Celkově vyluhovatelnost všech vybraných prvků stoupá s množstvím přídavku a koncentrací použitého extrakčního média. S rostoucí koncentrací použité kyseliny klesá selektivita vyluhování Al a dochází k rozpuštění až 31,8 % Fe (20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 %  $\text{CaCl}_2$ ) a až 5,1 % Ti (stejně podmínky).

<sup>5</sup> hodnota značí množství přídavku  $\text{CaCl}_2$ ; DA metoda přímého loužení neupraveného materiálu; reflux loužení za refluxních podmínek v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 %.

**Tabulka 24** Výtěžnost extrakce Fe, Al a Ti po spečení s CaCl<sub>2</sub> v prostředí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

přídavek CaCl <sub>2</sub> (%)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w (%)								
		5			10			20		
		v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)
60	60	6,46	27,00	0,71	8,75	30,77	1,04	11,68	47,82	1,68
	120	7,67	38,92	1,07	10,42	44,06	1,50	13,57	57,30	2,18
	240	9,92	49,24	1,25	13,33	57,40	2,03	14,98	68,03	2,82
	360	9,96	55,58	1,36	13,66	61,77	2,32	16,91	73,91	3,29
80	60	5,61	31,82	0,64	9,19	44,84	1,08	10,39	54,40	1,43
	120	7,28	45,38	0,89	10,31	59,52	1,43	13,75	72,76	2,01
	240	8,44	59,56	1,02	13,00	74,71	1,97	15,51	84,88	2,48
	360	9,46	64,77	1,14	15,08	83,51	2,26	16,77	92,08	3,12
100	60	6,18	38,48	0,76	12,45	48,03	1,33	15,51	60,35	1,54
	120	7,88	53,15	1,32	17,23	66,89	2,36	20,43	82,65	2,70
	240	9,94	66,38	1,49	20,97	81,95	3,44	24,66	90,01	3,86
	360	13,84	74,68	1,78	27,33	93,32	4,72	31,82	95,14	5,12

Výhoda rozpuštění minimálního obsahu Fe a Ti má kladný vliv na vysrážení iontu z roztoku následnými metodami. Při srážení úpravou pH je však možné jednotlivé prvky od sebe z roztoku odloučit selektivně bez potíží. S tímto ohledem se poté jeví jako neoptimalnější užití 20% kyseliny a 80 % přídavku chloridu, příp. 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 100 % přídavku CaCl<sub>2</sub>.

Modifikovaný vysokoteplotní i fluidní popílek byly dále podrobeny zkoušce stanovení volného vápna. Ta zachytila pouze neprůkazné množství volného CaO v obou typech vzorků. Z tohoto vyplývá, že v průběhu vysokoteplotní reakce popílku dochází k reakci mezi uvolňovaným plynem a volným vápnem ve fluidním popílku dle rovnice (59).



Znamená to tedy, že v systému probíhá následná reakce, jíž by bylo možné využít např. ke snížení hmotnosti použitého CaCl<sub>2</sub> nahrazením CaO, nebo lépe CaCO<sub>3</sub>, což by vedlo ke značnému snížení ceny procesu. Dalším pozitivem by byla možnost užití i znečištěných vápenců.

### Substituce CaCl<sub>2</sub> při spékacím procesu

S ohledem na výše zmíněnou možnost průběhu následné reakce byla vytvořena řada vzorků vysokoteplotního popílku Počerady, ve kterých byla část používaného CaCl<sub>2</sub> substituována přídavkem jemně mletého vápence o známém složení. Všechny směsi byly podrobeny vysokoteplotní reakci za shodných podmínek jako reakce bez přídavku vápence. U takto připravených materiálů byl sledován obsah volného vápna v závislosti na přídavku CaCl<sub>2</sub> a CaCO<sub>3</sub>. Výsledky stanovení jsou shrnuty do následující tabulky:

**Tabulka 25** Obsah volného vápna při přidavku  $\text{CaCO}_3$  ke směsi, uvedeny jsou hodnoty po spečení<sup>6</sup>

přídavek $\text{CaCl}_2$ (%)	přídavek $\text{CaCO}_3$ (%)											
	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05	0,24
90	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,01	0,09	0,30
80	–	–	–	–	–	–	–	–	0,02	0,08	0,22	0,39
70	–	–	–	–	–	–	–	0,02	0,06	0,18	0,31	0,45
60	–	–	–	–	–	0,01	0,07	0,23	0,37	0,55	0,78	0,99
50	–	–	–	–	–	0,09	0,15	0,36	0,58	0,81	1,14	1,56

Z těchto výsledků je zřejmé, že následná reakce za daných podmínek probíhá velmi výrazně. Přidavkem 100 %  $\text{CaCO}_3$  ke směsi pro spékání dochází rovněž ke zreagování téměř veškerého podílu. Důsledek nezreagování části vzniklého vápna lze přisoudit především dvěma činitelům. Prvním může být pozdější rozklad kalcitu spojený se vznikem otevřených pórů, kterými mohou plynné produkty reakcí (43)–(45) odcházet, aniž by byly volným vápnem zachyceny. Druhým vlivem může být nezreagování  $\text{CaO}$  při stěnách a dně nádoby a naopak přeměna veškerého volného  $\text{CaO}$  na chlorid ve svrchních vrstvách materiálu. Pravděpodobně se však jedná o kombinaci těchto dvou vlivů.

Vybrané vzorky z výše uvedené řady byly následně podrobeny extrakci do roztoků kyseliny sírové pro zjištění možnosti separace Al, Fe a Ti a porovnání s ostatními metodami. Výťažnosti vybraných prvků jsou shrnuty v tabulce 26. Z dosažených výsledků vyplývá, že přídavek  $\text{CaCO}_3$  do spékací směsi má skutečně kladný vliv na vyluhovatelnost vybraných prvků.

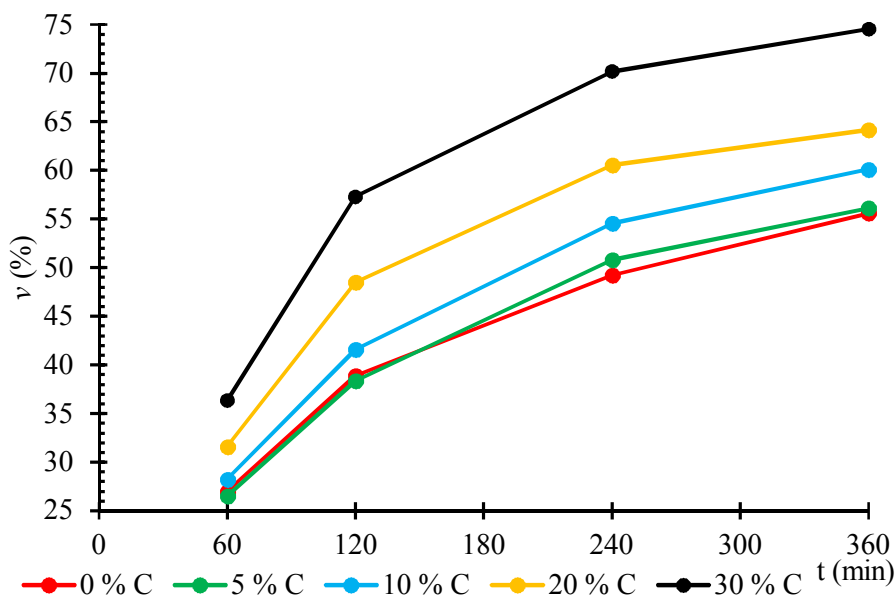
Přídavek vápence do směsi pro spékání má pozitivní vliv na vyluhovatelnosti všech vybraných prvků. Tyto se zvyšují s rostoucím obsahem  $\text{CaCO}_3$  ve směsi a dále rovněž s rostoucí koncentrací extrakčního média. K nejvyšším hodnotám vyluhovatelnosti nastalo při přidavku 30 %  $\text{CaCO}_3$  a loužení v prostředí 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pro zřejmější porovnání vyluhovatelností Al vysokoteplotního popílku upraveného vysokoteplotní reakcí přidavkem 60 %  $\text{CaCl}_2$  a 5–30 %  $\text{CaCO}_3$  s materiálem bez přidavku uhličitanu je pak vyobrazeno v grafech 30–32. Z hlediska predikce je pravděpodobné, že přidavky 40 a 50 %  $\text{CaCO}_3$  by vykazovaly vyšších vyluhovatelností. Touto problematikou se bude zabývat budoucí výzkum.

<sup>6</sup> Výsledky v tabulce jsou vždy průměrem 5 hodnot, přidavky  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{CaCO}_3$  jsou vztaženy k hmotnosti popílku, symbol (–) značí neprůkazné množství volného  $\text{CaO}$ .



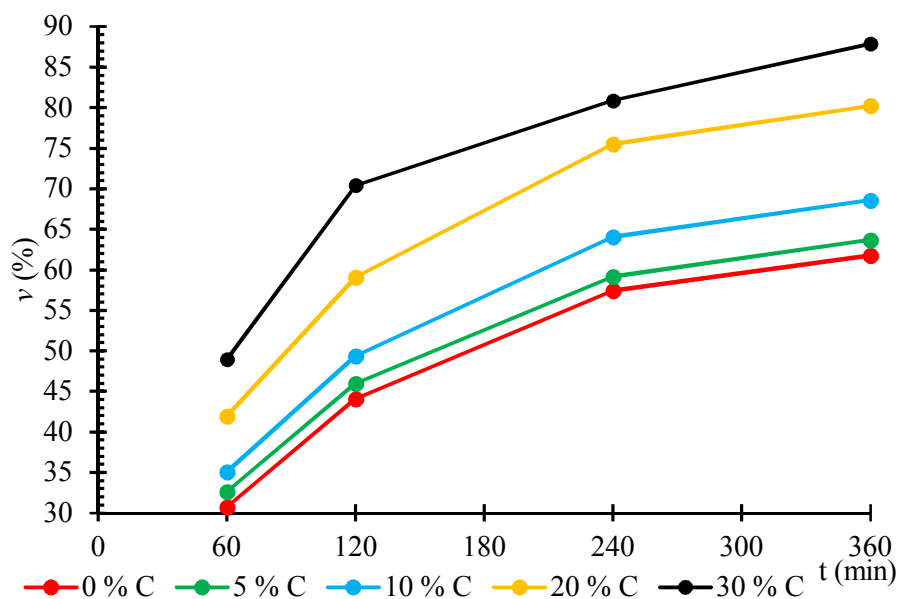
**Tabulka 26** Výtěžnost extrakce Fe, Al a Ti po spečení s 60 % CaCl<sub>2</sub> a přidavkem CaCO<sub>3</sub>

přídavek CaCO <sub>3</sub> (%)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w (%)								
		5			10			20		
		v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)
5	60	4,53	26,52	0,56	7,71	32,66	0,91	8,36	46,04	1,22
	120	5,83	38,34	0,81	9,65	46,00	1,27	10,94	58,45	1,58
	240	7,37	50,82	0,94	12,11	59,16	1,70	13,23	68,17	2,11
	360	9,21	56,12	1,02	13,27	63,70	1,83	13,97	74,94	2,34
10	60	4,89	28,25	0,66	8,31	35,07	1,01	9,01	47,74	1,34
	120	6,28	41,57	0,88	10,40	49,38	1,37	11,79	59,87	1,75
	240	7,94	54,58	0,96	13,05	64,10	1,81	14,27	73,09	2,25
	360	9,93	60,12	1,07	14,31	68,59	1,92	15,06	76,71	2,47
20	60	8,80	31,61	0,85	13,05	41,96	1,19	16,47	52,50	1,83
	120	12,61	48,48	1,03	17,85	59,12	1,95	21,01	70,08	2,56
	240	13,57	60,57	1,19	21,83	75,53	2,56	23,02	80,23	3,10
	360	14,41	64,18	1,25	24,78	80,24	2,65	24,73	84,57	3,41
30	60	14,58	36,33	0,89	21,73	48,94	1,50	23,85	57,54	1,64
	120	20,68	57,30	1,11	27,39	70,41	1,93	28,90	77,28	2,43
	240	22,03	70,19	1,29	32,35	80,86	2,43	33,80	84,97	2,89
	360	24,40	74,56	1,39	34,17	87,88	2,61	35,55	90,26	3,29

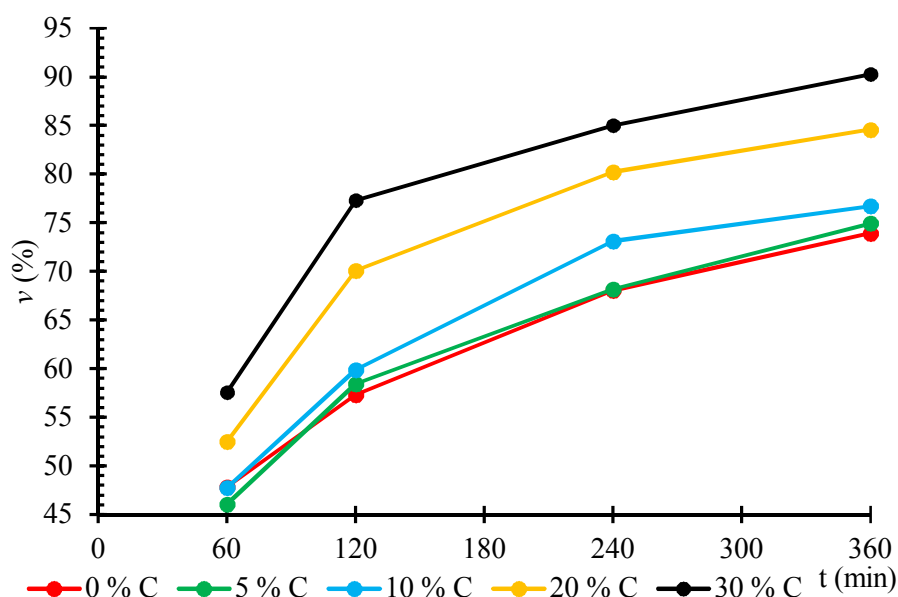


**Obr. 30** Graf vyluhovatelnost Al po spečení s 60 % CaCl<sub>2</sub> a CaCO<sub>3</sub> v prostředí 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>7</sup>

<sup>7</sup> C značí CaCO<sub>3</sub>; hodnota přídavek vztažený na hmotnost popílku v %.



**Obr. 31** Graf vyluhovatelnost Al po spékání s 60 % CaCl<sub>2</sub> a CaCO<sub>3</sub> v prostředí 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Obr. 32** Graf vyluhovatelnost Al po spékání s 60 % CaCl<sub>2</sub> a CaCO<sub>3</sub> v prostředí 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Z uvedených grafů vyplývá, že při přidavku 5 % CaCO<sub>3</sub> dochází ke zvýšení efektivity procesu extrakce. S postupným zvyšováním přidavku uhličitanu dochází rovněž k vyluhovatelnosti hliníku do roztoku. V prostředí 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lze rozpustit přibližně 75 % přítomného Al, v 10% kyselině až 88 % a užitím 30% kyseliny dokonce 90 %.

V rámci trendu snižování navážky CaCl<sub>2</sub> za substituce CaCO<sub>3</sub> byla vytvořena sada vzorků o přidavku 50 % CaCl<sub>2</sub> a 5–50 % CaCO<sub>3</sub>. Spečené materiály byly upraveny stejně jako produkty vysokoteplotní reakce výše a dále podstoupeny extrakci do prostředí kyseliny sírové.

Shodně s předchozími experimenty byla stanovena vyluhovatelnost jednotlivých prvků, která je shrnuta do tabulky 27.

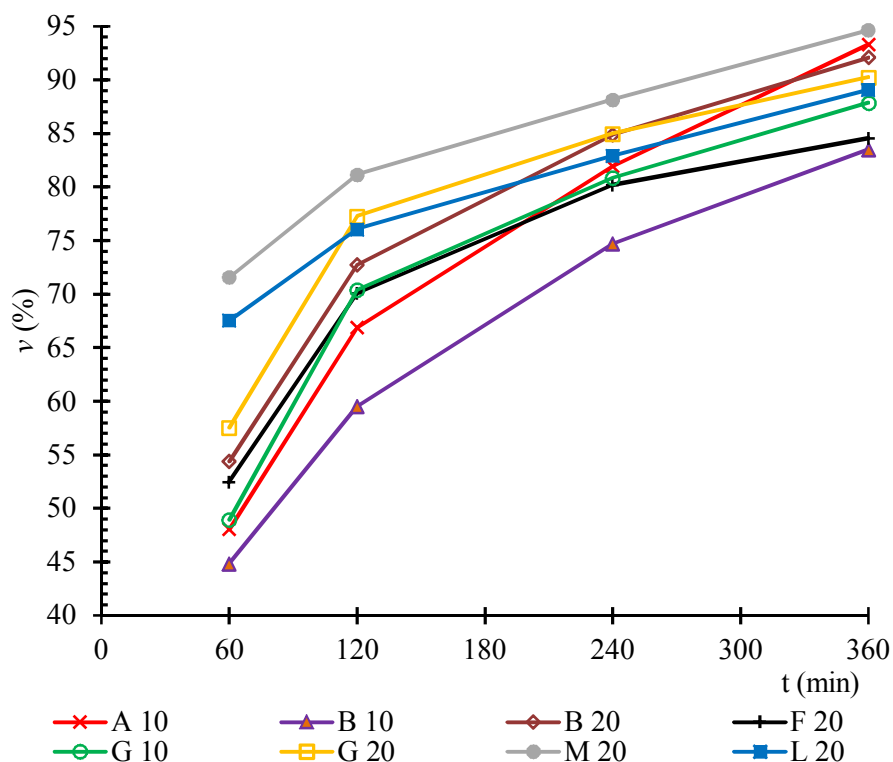
Vyluhovatelnost stoupá s množstvím dodaného CaCO<sub>3</sub> a velmi pozitivních hodnot dosahují přídavky i 50 % vápence. Z pozorovaného trendu vyplývá možnost dalšího snižování obsahu CaCl<sub>2</sub> nahrazením vyšším množstvím CaCO<sub>3</sub> stejně jako u předchozí série vzorků. Shodně s předchozími výsledky ve všech vzorcích dále stoupá vyluhovatelnost všech vybraných prvků s rostoucí koncentrací extrakčního média.

**Tabulka 27** Výtěžnost extrakce Fe, Al a Ti po spečení s 50 % CaCl<sub>2</sub> a přídavkem CaCO<sub>3</sub>

přídavek CaCO <sub>3</sub> (%)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w (%)								
		5			10			20		
		v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)	v Fe (%)	v Al (%)	v Ti (%)
5	60	3,63	15,62	0,64	5,35	24,1	0,82	6,87	33,67	1,09
	120	6,23	30,64	0,68	7,32	37,28	1,02	8,53	47,17	1,41
	240	8,09	42,89	0,89	9,73	51,95	1,48	10,61	56,58	1,68
	360	8,38	46,92	0,98	10,48	55,40	1,64	12,85	63,48	2,11
10	60	3,95	18,22	0,68	5,81	27,42	0,89	7,45	38,61	1,16
	120	6,74	35,03	0,83	7,89	42,67	1,11	9,54	53,86	1,45
	240	8,81	47,94	0,92	10,54	59,22	1,54	11,54	64,32	1,83
	360	9,13	53,69	1,01	11,37	63,37	1,71	14,16	72,75	2,27
20	60	7,46	27,19	0,74	10,74	33,51	1,06	13,72	44,46	1,57
	120	9,56	39,67	0,82	14,62	49,9	1,54	16,05	56,58	2,02
	240	10,38	49,59	0,93	16,11	64,55	2,04	20,36	68,99	2,66
	360	11,09	55,82	1,09	19,03	71,52	2,31	23,21	75,19	2,98
30	60	6,91	29,12	0,76	17,87	41,4	1,16	19,12	49,03	1,47
	120	12,86	42,33	0,83	21,29	54,56	1,51	22,62	62,64	1,87
	240	14,37	51,90	0,98	23,08	65,78	2,20	25,92	71,19	2,82
	360	15,43	57,42	1,16	24,95	72,73	2,51	27,83	78,70	3,02
40	60	10,92	32,81	0,76	19,5	51,95	1,13	29,01	67,55	1,86
	120	13,09	45,92	0,91	23,42	63,36	1,45	30,32	76,06	2,01
	240	14,43	57,24	1,07	27,76	71,68	1,64	32,75	82,91	2,45
	360	16,63	60,16	1,22	30,65	75,30	2,01	36,07	89,08	2,96
50	60	12,47	33,43	0,91	19,86	58,17	1,13	29,88	71,57	1,73
	120	14,94	48,77	1,09	23,85	70,78	1,44	31,23	81,15	1,84
	240	16,59	59,29	1,27	28,28	77,67	1,72	33,91	88,14	2,25
	360	19,17	62,57	1,42	31,22	82,96	2,25	37,15	94,62	2,71

Ze zkoumaných vzorků lze jako nejoptimálnější podmínky označit spékání s přídavkem 50 % CaCl<sub>2</sub> a 50 % CaCO<sub>3</sub> spojených s extrakcí v prostředí 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kdy je možné z popílku vyluhovat až 94,6 % Al za současného rozpuštění 37,1 % Fe. Při přídavku 40 % CaCO<sub>3</sub> pak vyluhovatelnost Al dosahuje hodnoty 89,1 %, Fe 36,1 %. Shodně se všemi

předchozími experimenty za těchto podmínek dochází k rozpuštění pouze velmi malého množství Ti (max. 3 %). Výsledky vyluhovatelnosti hliníku jsou dále k porovnání s vybranými vzorky z předchozích pokusů v grafu 33.



**Obr. 33** Graf výtěžnosti Al nejúčinnějších experimentálně provedených metod; Počerady<sup>8</sup>

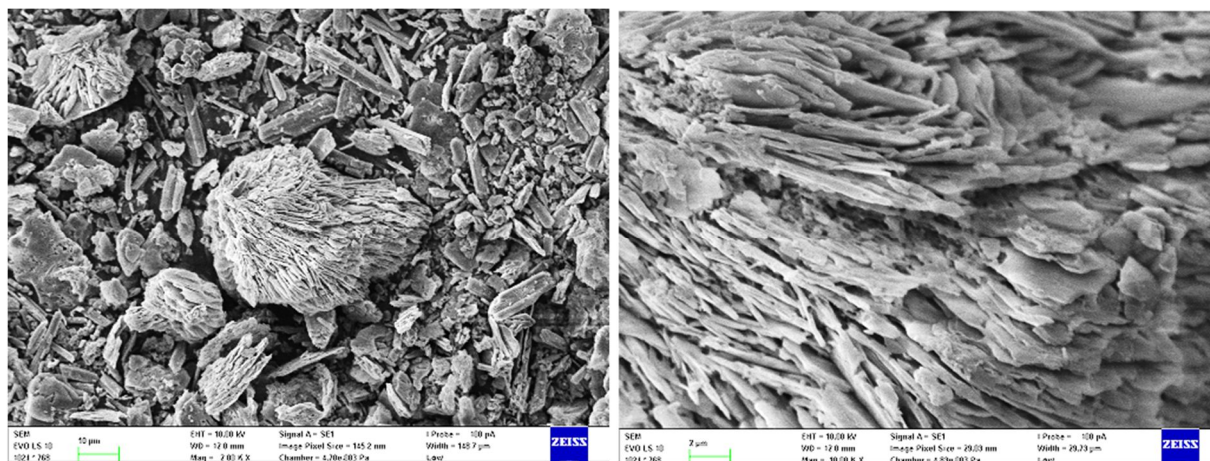
Z grafu je dále patrné, že k dosažení maximální vyluhovatelnosti Al vede několik tímto experimentem ověřených způsobů, které lze ovšem dále modifikovat a rozvíjet s ohledem na ekonomiku procesu. Při vyluhování okolo 95 % Al do roztoku je možné z vysokoteplotního popílku Počerady získat až 260 kg  $Al_2O_3$  z jedné tuny materiálu (při obsahu oxidu 27,1 hm. %).

Jako námět pro další výzkum může posloužit trend zvyšování přídatku  $CaCO_3$  na úkor chloridu. Ze současných poznatků by bylo možné dosáhnout optimalizace poměru minimálního přídatku  $CaCl_2$  a maximálního množství  $CaCO_3$  pro maximální účinnost extrakce v prostředí 10 či 20%  $H_2SO_4$ . Z hlediska výsledků dosažených v předchozí práci je možné přispět k úspěšnému vyluhování zejména hliníku užitím vyšší teploty extrakce při nízké koncentraci kyseliny sírové. Na tento vliv by bylo vhodné se v dalším výzkumu rovněž zaměřit. Zároveň by bylo vhodné se dále zabývat možností násobné extrakce pro dosažení maximální

<sup>8</sup> A značí směs popílku Počerady a přídatek 100 %  $CaCl_2$ ; B přídatek 80 %  $CaCl_2$ ; F přídatek 60 %  $CaCl_2$  a 20 %  $CaCO_3$ ; G přídatek 60 %  $CaCl_2$  a 30 %  $CaCO_3$ ; L přídatek 50 %  $CaCl_2$  a 40 %  $CaCO_3$ ; M přídatek 50 %  $CaCl_2$  a 50 %  $CaCO_3$ ; hodnota koncentraci  $H_2SO_4$  v hm. %.

vyluhovatelnosti Fe a Ti z popílkové matrice kombinací koncentrace extrakčního média a zvýšení teploty.

Na obr. 34 lze pak pozorovat strukturu modifikovaného vysokoteplotního popílku po ukončení extrakce. Jako vedlejší produkt rozkladu vzniká podle rovnic (46) a (47) anhydrit, který v daném prostředí může dále reagovat na hemihydrát až dihydrát a krystalizovat z roztoku ve formě destiček.



**Obr. 34** Struktura modifikovaného vysokoteplotního popílku po ukončení procesu extrakce

Vliv sádrových produktů na proces extrakce byl diskutován v kapitole 5.2.1. S ohledem na fázové složení modifikovaných materiálů, kdy vzniká jen velmi malý podíl kalcium-aluminátových fází a dochází především k tvorbě rozličných fází živcových minerálů, se v budoucím výzkumu lze zabývat spékáním popílku s chloridy sodným či draselným nebo jejich směsí. Ty mohly vést k efektivnější tvorbě taveniny již při nižších teplotách a podporovat tak vznik a krystalizaci sodných, draselných, sodnodraselných, sodnovápenatých či draselno-vápenatých živců. Vedlejšími produkty loužení by byly sírany sodný a draselný, které jsou v daných podmínkách rozpustné lépe než vznikající  $\text{CaSO}_4$ . Při pozitivním vlivu přídavku těchto chloridů na vyluhovatelnost hliníku a dalších prvků z matrice by bylo možné jako spékacího činidla použít další druhotný produkt – cementářské bypassové odprašky, které obsahují vysoký podíl těchto chloridů.

## 5.4 Ověření možností selektivního srážení vybraných iontů z roztoku

U vybraných kapalných fází po extrakci do prostředí kyseliny sírové byla ověřována možnost selektivního rozdělení rozpuštěných iontů úpravou pH pomocí přísadků roztoků amoniaku a hydroxidu sodného. K odečítání hodnoty pH bylo použito digitálního přístroje.

Vzhledem k nízkému obsahu Ti ve výluhu nebylo možné zcela rozlišit jednotlivě vznikající frakce tohoto iontu v rozmezí pH 2,0–2,5. Jednalo se o velmi jemné bílo-žluté vločky.

Následným zvýšením hodnoty na 3,0–3,3 začíná nastávat srážení komplexů Al, jež je možné dále rozlišit do několika frakcí. První vznikající v rozmezí pH 3,0–4,0 lze popsat jako žlutý komplex jemných shluků jemných částic. V této fázi dochází k oddělení přibližně 35–45 % přítomného Al a tato frakce se poté ukázala metodou XRF jako nejčistší s minimálním obsahem Fe a Si (max. 0,2 % dle XRF). Druhá frakce hliníku vysrážitelná při pH 4,5 se vyznačuje mírným znečištěním ionty Fe a Si (max. 0,7 % Fe a 3 % Si). V této frakci dochází k odloučení pouze cca 5–10 % přítomného Al. Zbylý podíl Al se sráží kontinuálně do křovité formy do pH 6,5 a je již více znečištěn. Odloučení zbylého Fe od roztoku nastává při změně pH nad 7,5–8,0 ve formě rezavě hnědého komplexu.

Bylo prokázáno, že při srážení amoniakem dochází k tvorbě hutnějších vloček se snahou aglomerovat než v případě roztoku NaOH. Srážení 5M roztokem NaOH vyvolává tvorbu velmi jemných vloček, které je nutné od roztoku oddělit pomocí centrifugy. Srážení z roztoku je vysoce účinné. Po zvýšení pH nad 2,5 nevykazují roztoky přítomnost Ti, nad přítomnost pH 6,5 Al a nad pH 8,0 pak i Fe. Koncentrace jednotlivých analytů v roztoku byla stanovena metodou ICP-OES.

Vzniklé frakce nestechiometrických komplexů byly následně vysušeny 24 hod při 105 °C. Vysušené produkty srážení byly podrobeny XRD analýze fázového složení, jež prokázala přítomnost zejména velkého množství amorfni fáze ve všech frakcích za tvorby hlavního krystalického podílu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  či  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Rozložení amorfniho podílu za tvorby oxidických forem Al, Fe a Ti lze dosáhnout žiháním v oxidační atmosféře při teplotě 1 000–1 200 °C s následným pozvolným chlazením.

## 6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo navržení a laboratorní otestování možných metod vedoucích k separaci především hliníku a dále železa a titanu z velkoobjemového odpadního materiálu – fluidních a vysokoteplotních popílků. Literární rešerše shrnuje některé pokročilé metody separace užitím chemických či slinovacích procesů.

Z hlediska fluidních popílků lze dosáhnout vyšší efektivity extrakčního procesu do kyseliny sírové (kyselina sírová by byla spotřebována na reakci s CaO) předúpravou odvápněním vstupního materiálu. To lze provést promytím popílku zředěným roztokem HCl (1 %). Vyluhovatelnosti hliníku za laboratorní teploty do prostředí 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byly tímto postupem zvýšeny u fluidních filtrových popílků z 37 % (v případě surového materiálu) na 49 % (materiálu předlouženého) a z 12 % na 34 % u fluidního ložového popílku. Zároveň bylo touto metodou získáno více než 80 % přítomného železa. Rozpuštění titanu za laboratorní teploty není v takto upraveném materiálu více podporováno.

V rámci zvýšení vyluhovatelnosti vybraných prvků z vysokoteplotních popílků pak byly v laboratorním měřítku zhodnoceny některé způsoby chemické modifikace fázového složení spékáním popílku s různými činidly podporujícími vznik taveniny a tvorbu nových fází v systému popílku. Modifikací složení popílku užitím CaO při vysokoteplotní reakci prováděné za teploty 1 250 °C je možné vyluhovat do 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> až 45 % přítomného hliníku. Při modifikaci složení přídavkem CaCl<sub>2</sub> je možné odseparovat až 99,3 % Al.

Dále byla prokázána následná reakce CaO s plynnými produkty spékání popílků s CaCl<sub>2</sub>. Tento fakt umožňuje substituci až 50 % přidaného chloridu vápenatého kalcitem (možno i vápencem) za dosažení vyluhovatelnosti Al až 95 %. V trendu snižování poměru CaCl<sub>2</sub> a zvyšování obsahu CaCO<sub>3</sub> ve spékací směsi však lze pravděpodobně dále pokračovat. Zároveň vysokoteplotní reakce popílku se směsí chloridu a uhličitanu vápenatého umožňuje vyluhování až 99,5 % Al taktéž z popílků fluidních. Tuto metodu lze tedy označit za univerzální a značně variabilní. Vyluhovatelnosti hliníku lze z předchozích výzkumů rovněž dále podpořit zvýšením teploty extrakce v prostředí zředěného média. Extrahované složky popílku do roztoku kyseliny sírové lze následně selektivně odloučit např. pomocí úpravy pH roztoku přídavkem amoniaku nebo hydroxidu sodného.

Na základě výsledků dosažených v této práci lze velmi pozitivně hodnotit některé metody chemické modifikace fázového složení spékáním popílků, které by bylo možné v budoucnosti uplatnit v průmyslovém měřítku při získávání vybraných komodit z těchto vedlejších energetických produktů.

## 7 SEZNAMY

### 7.1 Použitá literatura

- 1 FEČKO, Peter. *Fly ash*. Ostrava: VŠB-Technical University of Ostrava, 2005. ISBN 978-802-4808-369.
- 2 ROUBÍČEK, Václav. *Uhlí: zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002, 173 s. Odborné publikace. ISBN 80-722-5063-9.
- 3 BALÁŠ, Marek, Martin LIŠÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle – 2. část. *TZB-info* [online]. 2012 [cit. 2017-12-14]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>.
- 4 OKA, S. a E. J. ANTHONY. *Fluidized bed combustion*. New York: M. Dekker, c2004. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 162. ISBN 08-247-4699-6.
- 5 Fluidní spalování. In: *ČEZ* [online]. 1999 [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: [https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/vykladovy-slovník-energetiky/hesla/fluid\\_spal.html](https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/vykladovy-slovník-energetiky/hesla/fluid_spal.html).
- 6 NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0204-X.
- 7 NOLAN, Paul S. Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants. In: *Coal-Tech 2000 International Conference* [online]. Jakarta, 2000, s. 148–160 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: [http://plainsjustice.org/files/ElkRun/Elk\\_Run\\_References/Flue%20Gas%20Desulfurization%20Technologies%20for%20Coal-fired%20Power%20Plants.pdf](http://plainsjustice.org/files/ElkRun/Elk_Run_References/Flue%20Gas%20Desulfurization%20Technologies%20for%20Coal-fired%20Power%20Plants.pdf).
- 8 IBLER, Zdeněk. *Technický průvodce energetika*. Praha: BEN – technická literatura, 2002. ISBN 80-730-0026-1.
- 9 Mokrý vápencová vypírka spalin. In: *ČEZ* [online]. Praha [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: [https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka\\_5.html](https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html).
- 10 *Odsiřování spalin v elektrárnách skupiny ČEZ*. Praha, 2006. Dostupné také z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>.
- 11 SOKOL, Pavel. *Vedlejší energetické produkty a jejich využití*. Praha, 2012. Dostupné také z: [http://www.top-expo.cz/domain/top-expo/files/spsb-2012/prednasky/sokol\\_pavel.pdf](http://www.top-expo.cz/domain/top-expo/files/spsb-2012/prednasky/sokol_pavel.pdf).
- 12 PAGE, A. L., Ahmed A. ELSEEWI a I. R. STRAUGHAN. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental



- impacts. *Residue Reviews* [online]. New York, NY: Springer New York, 1979, 1979, 83–120 [cit. 2018-01-06]. DOI: 10.1007/978-1-4612-6185-8\_2. ISBN 978-1-4612-6187-2. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-6185-8\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-1-4612-6185-8_2).
- 13 Chapter 2: Fly Ash. RAMEZANIANPOUR, A. A. *Cement replacement materials*. New York: Springer, 2014, s. 47–156. ISBN 978-3-642-36720-5.
- 14 MALHOTRA, V a P MEHTA. *High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories*. 2nd ed. Ottawa: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, 2005, xi, 120 s. ISBN 09-731-5072-6.
- 15 *Výzkum a vývoj ekologického pojiva na bázi geopolymerních struktur se schopností imobilizace potenciálně nebezpečných látek z velkoobjemově produkováných průmyslových odpadů a jeho následné aplikace ve stavebnictví: VSTUPNÍ ANALÝZY SUROVIN*. Brno, 2008.
- 16 SCHEETZ, Barry E a Russell EARLE. Utilization of fly ash. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 1998, **5**(3), 510–520 [cit. 2017-10-24]. DOI: 10.1016/S1359-0286(98)80017-X. ISSN 1359-0286. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135902869880017X>.
- 17 AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2010, **3**(36), 327–363 [cit. 2017-10-20]. DOI: 10.1016/J.PECS.2009.11.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000604>.
- 18 PELLANT, Chris. *Horniny a minerály*. 1. vyd. Martin: Osveta, 1992, 256 s. ISBN 80-217-0563-9.
- 19 MEJEOUMOV, Gleb G., Chang-Seon SHON, Don SAYLAK a Cindy K. ESTAKHRI. Beneficiation of stockpiled fluidized bed coal ash in road base course construction. *Construction and Building Materials* [online]. 2010, **24**(11), 2072–2078 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.055. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810001765>.
- 20 D. LUTZE. [EDS.]. *Handbook on fly ash in concrete: principles of production and use*. 2. ed. Düsseldorf: Bau Technik, 2010. ISBN 978-376-4005-276.
- 21 BIBORA, Petr. Energosádovec, anhydrit a možnosti jejich využití. *Odpadové fórum* [online]. 2010, (4), 27–28 [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/4-2010-pdf.pdf>.

- 22 VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0517-X.
- 23 Production and Use of Coal Combustion Products in the U.S. In: *American Coal Ash Association* [online]. 2015 [cit. 2017-10-31]. Dostupné z: <https://www.aaa-usa.org/Portals/9/Files/PDFs/ReferenceLibrary/ARTBA-final-forecast.compressed.pdf>.
- 24 ČSN EN 197-1 *Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- 25 PACHECO-TORGAL, Fernando, João CASTRO-GOMES a Said JALALI. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials* [online]. 2008, 7(22), 1305–1314 [cit. 2017-11-02]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002462>.
- 26 PACHECO-TORGAL, Fernando, João CASTRO-GOMES a Said JALALI. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials* [online]. 2008, 7(22), 1315–1322 [cit. 2017-11-02]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807000918>.
- 27 LUO, Yang, Shuhua MA, Shili ZHENG, Chunli LIU, Dajie HAN a Xiaohui WANG. Mullite-based ceramic tiles produced solely from high-alumina fly ash: Preparation and sintering mechanism. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.179. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817332280>.
- 28 O, Y. Preparation of ceramic membrane filters, from waste fly ash, suitable for hot gas cleaning. *Waste Management* [online]. 1996, 14(3), 281–295 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1006/wmre.1996.0027. ISSN 0734242x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734242X96900270>.
- 29 SALAH, Numan, Attieh A. AL-GHAMDI, Adnan MEMIC, Sami S. HABIB a Zishan H. KHAN. Formation of Carbon Nanotubes from Carbon-Rich Fly Ash: Growth Parameters and Mechanism. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. 2015, 2(31), 146–156 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1080/10426914.2015.1025975. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426914.2015.1025975>.

- 30 What is the difference between single walled and multi walled carbon nanotubes?  
In: *Quora* [online]. 2016 [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-single-walled-and-multi-walled-carbon-nanotubes>.
- 31 ROVATTI, M., A. PELOSO a G. FERRAILOLO. Susceptibility to regeneration of fly ash as an adsorbent material. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 1988, **2**(1), 137–143 [cit. 2017-10-20]. DOI: 10.1016/0921-3449(88)90050-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092134498890050X>.
- 32 BAYAT, Belgin. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2002, (95), 251–273 [cit. 2017-10-20]. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00140-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389402001401>.
- 33 GREENWOOD, N. N. (Norman Neill) a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 1-793. ISBN 80-85427-38-9.
- 34 FRANK, William B., Warren E. HAUPIN, Helmut VOGT, Marshall BRUNO, Jomar THONSTAD, Robert K. DAWLESS, Halvor KVANDE a Oyebo A. TAIWO. Aluminum. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. 2009 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1002/14356007.a01\_459.pub2. Dostupné z: [http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a01\\_459.pub2](http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a01_459.pub2).
- 35 HIND, Andrew R., Suresh K. BHARGAVA a Stephen C. GROCOTT. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[online]. 1999, 146(1-3), 359-374 [cit. 2017-11-24]. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00798-5. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775798007985>.
- 36 GÁZQUEZ, Manuel Jesús, Juan Pedro BOLÍVAR, Rafael GARCIA-TENORIO a Federico VACA. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications* [online]. 2014, **05**(07), 441–458 [cit. 2018-01-04]. DOI: 10.4236/msa.2014.57048. ISSN 2153-117x. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msa.2014.57048>.
- 37 KUNDRÁT, Ladislav. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby*. Pardubice, 2003. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Prof. Ing. Miroslav Trojan DrSc.
- 38 YAO, Z.T., M.S. XIA, P.K. SARKER a T. CHEN. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel*[online]. 2014, 120), 74–85 [cit. 2017-11-

- 22]. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.003. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623611301140X>.
- 39 DING, Jian, Shuhua MA, Shirley SHEN, Zongli XIE, Shili ZHENG a Yi ZHANG. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review. *Waste management* [online]. 2017, (60), 375–387 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.06.009. ISSN 0956-053X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X16303142>.
- 40 WANG, Xiao Huan, Bao Dong WANG, Yong Feng XIAO, Xiao Ting LIU, Li Jun ZHAO, Geng Zhi YU a Qi SUN. The Optimization of Sintering Process for Alumina Extraction from Fly Ash. *Advanced Materials Research* [online]. 2014, (878), 264–270 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.878.264. ISSN 1662-8985. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AMR.878.264>.
- 41 CALCIUM CHLORIDE. *Toxnet* [online]. 2012 [cit. 2017-11-30]. Dostupné z: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?/temp/~gzcuiP:3>.
- 42 SUN, Yinglong, Zhenkai LIANG a Fangyan SUN. Recovery of Alumina from Coal Fly Ash by CaCl<sub>2</sub> Calcination Followed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Leaching. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* [online]. 2017, 7(427) [cit. 2017-11-30]. DOI: 10.4172/2161-0525.1000427. ISSN 2161-0525. Dostupné z: <https://www.omicsonline.org/open-access/recovery-of-alumina-from-coal-fly-ash-by-cacl2-calcination-followed-byh2so4-leaching-2161-0525-1000427.php?aid=84655>.
- 43 Extraction of Alumina from Coal Fly Ash with Sulfuric Acid Leaching Method. *The Chinese Journal of Process Engineering*[online]. 2011, 11(2), 254–258 [cit. 2018-01-03]. DOI: 1009-606x. ISSN 1009-606X. Dostupné z: <http://www.citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.472.6625&rep=rep1&type=pdf>.
- 44 Marko, M. *Vedlejší energetické produkty jako surovinová základna budoucnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 77 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- 45 BAI, Guang-hui, Wei TENG, Xiang-gang WANG, Jin-guo QIN, Peng XU a Peng-cheng LI. Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2010, 1(20), 169–175 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60034-9. ISSN 1003-6326. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632610600349>.

- 46 WANG, Ming Wei, Jing YANG, Hong Wen MA, Jie SHEN, Jin Hong LI a Feng GUO. Extraction of Aluminum Hydroxide from Coal Fly Ash by Pre-Desilication and Calcination Methods. *Advanced Materials Research* [online]. 2011, (396–398), 706–710 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.706. ISSN 1662-8985. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AMR.396-398.706>.
- 47 NOWAK, B., A. PESSL, P. ASCHENBRENNER, P. SZENTANNAI, H. MATTENBERGER, H. RECHBERGER, L. HERMANN a F. WINTER. Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, (179), 323–331 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.008. ISSN 0304-3894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410003146>.
- 48 L., Krejčířik a Zahradník K. Ziskávání titanu z elektrárenských popelů. *Chemický průmysl*. 1966, (9).
- 49 SHABTAI, Yossef a Igor MUKMENEV. A combined chemical-biotechnological treatment of coal fly ash (CFA). *Journal of Biotechnology*. 1996, 51(3): 209–217 [cit. 2016-12-06] DOI: 10.1016/S0168-1656(96)01598-2. ISSN 01681656. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168165696015982>.
- 50 ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ a Halina SZKLORZOVÁ. *Instrumentation in materials engineering*. Brno University of Technology, 2015.
- 51 KOPLÍK, Jan. Rentgenová fluorescenční spektrometrie. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2018-02-07]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>.
- 52 NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
- 53 ECKERTOVÁ, Ludmila a Luděk FRANK. *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1996, 379 s. ISBN 80-200-0329-0.
- 54 NOSKOVÁ, Magdaléna. Využití simultánní TG-DTA v silikátové technologii. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2018-02-07]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-simultanni-tg-dta-v-silikatove-technologie>.
- 55 Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer. *RoHS Testing laboratory* [online]. 2014 [cit. 2018-02-11]. Dostupné z <http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>.
- 56 Sympatec's Laser Diffraction: Overview and Concept. Sympatec [online]. [cit. 2018-02-03]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>.

- 57 ČSN 72 2080. Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely – Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, 2011.
- 58 ČSN 72 2071. Popílek pro stavební účely: Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení. Praha: Český normalizační institut, 2011.
- 59 PTÁČEK, Petr, Tomáš OPRAVIL, František ŠOUKAL a Jaromír HAVLICA. *Praktikum z preparativních a testovacích metod I.: soubor návodu pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod stavebních a technických poživ – cementu, vápna, sádry a vodního skla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4392-1.

## 7.2 Použité zkratky a symboly

Zkratka	Vysvětlivka	Jednotka
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
A <sub>c</sub>	adsorpční kapacita	(mg·g <sup>-1</sup> )
c	molární koncentrace	(g·mol <sup>-1</sup> )
C	CaO	–
Č	CaCl <sub>2</sub>	
CA	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>	–
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
f	faktor titrace	(l)
m	hmotnost	(g)
M	molární hmotnost	(g mol <sup>-1</sup> )
MWCNT	více vrstvé uhlíkové nanotrubičky „multi wall carbon nanotubes“	–
N	Na <sub>2</sub> O	–
S	SiO <sub>2</sub>	–
S <sub>m</sub>	měrný povrch	(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
SV	stanovení vlhkosti	(%)
SWCNT	jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky „single wall carbon nanotubes“	–
t	čas	(min)
T	teplota	(°C)

$V$	objem	( $\text{dm}^3$ )
$v$	vyluhovatelnost	(%)
$w$	hmotnostní zlomek	(1)
$W$	hmotnostní procento	(%)
$z$	zředění	(1)
$Z\check{Z}$	ztráta žiháním	(%)
$\rho_b$	setřesená hmotnost	( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\rho_m$	měrná hmotnost	( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\rho_s$	sypaná hmotnost	( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

### 7.3 Seznam obrázků

Obr. 1 Fáze spalování paliva v roštovém ohništi [3].....	10
Obr. 2 Konstrukce roštových kotlů [3].....	10
Obr. 3 Schéma fluidního spalování [5] .....	12
Obr. 4 Schéma mokré vápencové vypírky [9] .....	13
Obr. 5 Snímek zrna vysokoteplotního popílku (vlevo) a struktury popílku fluidního (vpravo); (SEM).....	15
Obr. 6 Současné aplikace pro využití popílku v USA v roce 2015 [23].....	18
Obr. 7 Model SWCNT a MWCNT [30].....	22
Obr. 8 Schéma Bayerovy metody výroby oxidu hlinitého [35] .....	26
Obr. 9 Schéma sulfátového způsobu výroby $\text{TiO}_2$ [37].....	28
Obr. 10 Schéma procesu spékání popílku s vápencem [39] .....	31
Obr. 11 Schéma přímého loužení [39] .....	33
Obr. 12 Schéma procesu alkalické desilikace popílku [45] .....	34
Obr. 13 Interakce záření $X$ s elektrony atomu [50] .....	38
Obr. 14 Schéma WDS XRF [52] .....	39
Obr. 15 Schéma principu XRD [50] .....	40
Obr. 16 Interakce elektronů v SEM; a) produkce sekundárních elektronů, b) zpětně odražené elektrony, c) vznik záření $X$ a Augerových elektronů [50] .....	41
Obr. 17 Schéma stavby SEM [53] .....	41
Obr. 18 Schéma ICP-OES [55].....	43
Obr. 19 Záznam TG-DTA analýzy vysokoteplotního popílku Počerady .....	52
Obr. 20 Záznam TG-DTA analýzy fluidního popílku Ledvice filtr .....	53
Obr. 21 Vyluhovatelnost Ca v prostředí 1% HCl, vlevo pro filtrové, vpravo pro ložové popílky .....	56
Obr. 22 Grafické porovnání vyluhovatelnosti železa (vlevo) a hliníku (vpravo) předlouženého a surového materiálu; Ledvice lože .....	59
Obr. 23 Grafické porovnání vyluhovatelnosti železa (vlevo) a hliníku (vpravo) předlouženého a surového materiálu; Ledvice filtr.....	59
Obr. 24 Grafické porovnání vyluhovatelnosti železa (vlevo) a hliníku (vpravo) předlouženého a surového materiálu; Tisová filtr separovaný .....	60

Obr. 25 Graf vyluhovatelnosti hliníku v 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> při přidavku CaO .....	64
Obr. 26 Graf vyluhovatelnosti hliníku v 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> při přidavku CaCO <sub>3</sub> .....	64
Obr. 27 Struktura popílku po průběhu vysokoteplotní reakce s CaCl <sub>2</sub> .....	66
Obr. 28 Graf porovnání vyluhovatelnosti hliníku za přidavku CaCl <sub>2</sub> v prostředí 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Počerady.....	68
Obr. 29 Graf porovnání vyluhovatelnosti hliníku za přidavku CaCl <sub>2</sub> v prostředí 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Ledvice filtr.....	69
Obr. 30 Graf vyluhovatelnost Al po spékání s 60 % CaCl <sub>2</sub> a CaCO <sub>3</sub> v prostředí 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	72
Obr. 31 Graf vyluhovatelnost Al po spékání s 60 % CaCl <sub>2</sub> a CaCO <sub>3</sub> v prostředí 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	73
Obr. 32 Graf vyluhovatelnost Al po spékání s 60 % CaCl <sub>2</sub> a CaCO <sub>3</sub> v prostředí 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	73
Obr. 33 Graf výtěžnosti Al nejúčinnějších experimentálně provedených metod; Počerady .....	75
Obr. 34 Struktura modifikovaného vysokoteplotního popílku po ukončení procesu extrakce .....	76
Obr. 35 Záznam z měření velikosti částic; Ledvice filtr.....	90
Obr. 36 Záznam z měření velikosti částic; Ledvice lože .....	90
Obr. 37 Záznam z měření velikosti částic; Poříčí filtr.....	91
Obr. 38 Záznam z měření velikosti částic; Poříčí lože .....	91
Obr. 39 Záznam z měření velikosti částic; Tisová filtr separovaný .....	92
Obr. 40 Záznam z měření velikosti částic; Tisová lože separovaný.....	92
Obr. 41 Záznam z měření velikosti částic; Tisová lože.....	93
Obr. 42 Záznam z měření velikosti částic; Počerady .....	93
Obr. 43 Záznam z měření velikosti částic; Pruněrov .....	94
Obr. 44 Záznam z měření velikosti částic; Tušimice I .....	94
Obr. 45 Záznam z měření velikosti částic; Tušimice II.....	95

## 7.4 Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled hlavních příměsových minerálů vyskytujících se v ložiscích uhlí (č. 1.) [1] .....	8
Tabulka 2 Přehled hlavních příměsových minerálů vyskytujících se v ložiscích uhlí (č. 2.) [1] .....	9
Tabulka 3 Charakteristické složení popílků z černého a hnědého uhlí [1] .....	15
Tabulka 4 Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků uvedené ve výzkumné zprávě projektu NPV II, 2B08024 MŠMT (majoritní složky) [15].....	16
Tabulka 5 Experimentálně stanovené složení hnědouhelných popílků uvedené ve výzkumné zprávě projektu NPV II, 2B08024 MŠMT (minoritní složky) [15].....	16
Tabulka 6 Požadavky na energosádrovec pro sádrové výrobky [22] .....	18
Tabulka 7 Shrnutí adsorpčních kapacit pro jednotlivé kovy [17] .....	23
Tabulka 8 Fyzikální vlastnosti hnědouhelných popílků .....	48
Tabulka 9 Výsledky semikvantitativní analýzy fázového složení fluidních popílků .....	49
Tabulka 10 Výsledky semikvantitativní analýzy fázového složení vysokoteplotních popílků .....	50
Tabulka 11 Chemické složení hnědouhelných popílků, přepočtené na oxidy .....	51
Tabulka 12 Výsledky stanovení ztráty sušením a žháním .....	52
Tabulka 13 Obsahu volného oxidu vápenatého v popílku.....	54
Tabulka 14 Účinnost vyluhování vápníku ze vzorků popílku.....	55
Tabulka 15 Účinnost vyluhování vápníku ze vzorků popílku.....	56

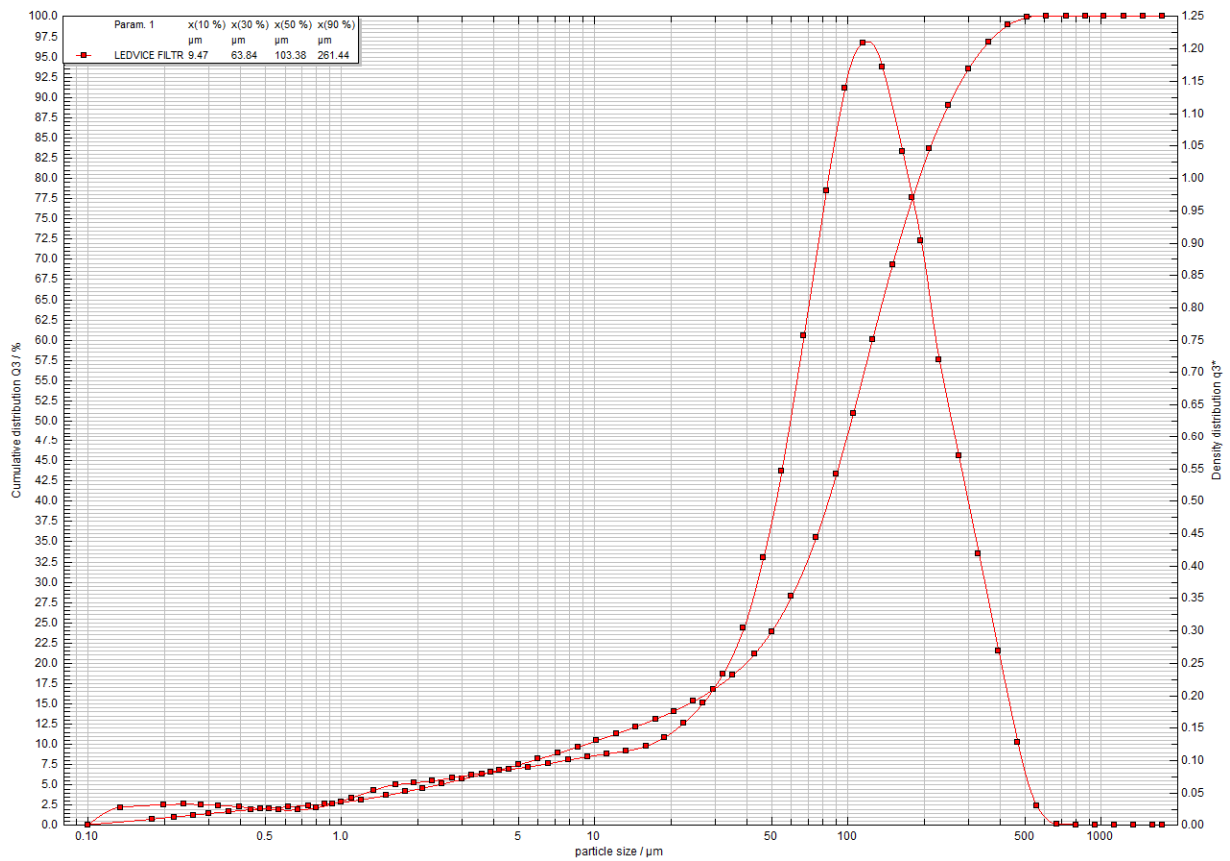


Tabulka 16 Chemické složení předloužených popílků (XRF; přepočteno na oxidy) .....	57
Tabulka 17 Vyluhovatelnosti Al, Fe a Ti z předloužených popílků .....	58
Tabulka 18 Výtěžnost Fe, Al a Ti po spékání s $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	61
Tabulka 19 Stanovení konverze spékací reakce s CaO a $\text{CaCO}_3$ .....	62
Tabulka 20 Výtěžnost Fe, Al a Ti v 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ po spékání s CaO a $\text{CaCO}_3$ .....	63
Tabulka 21 Stanovení zreagovaného podílu $\text{CaCl}_2$ .....	66
Tabulka 22 Porovnání výtěžnosti Fe, Al a Ti v 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ vodou promytého a nepromytého vzorku po spékání vysokoteplotního popílku s přídavkem 100 % $\text{CaCl}_2$ .....	67
Tabulka 23 Porovnání výtěžnosti Fe, Al a Ti v 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ vysokoteplotního a fluidního popílku .....	68
Tabulka 24 Výtěžnost extrakce Fe, Al a Ti po spečení s $\text{CaCl}_2$ v prostředí $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	70
Tabulka 25 Obsah volného vápna při přídavku $\text{CaCO}_3$ ke směsi, uvedeny jsou hodnoty po spečení .....	71
Tabulka 26 Výtěžnost extrakce Fe, Al a Ti po spečení s 60 % $\text{CaCl}_2$ a přídavkem $\text{CaCO}_3$ .....	72
Tabulka 27 Výtěžnost extrakce Fe, Al a Ti po spečení s 50 % $\text{CaCl}_2$ a přídavkem $\text{CaCO}_3$ .....	74
Tabulka 28 Tabulka ředění $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	89

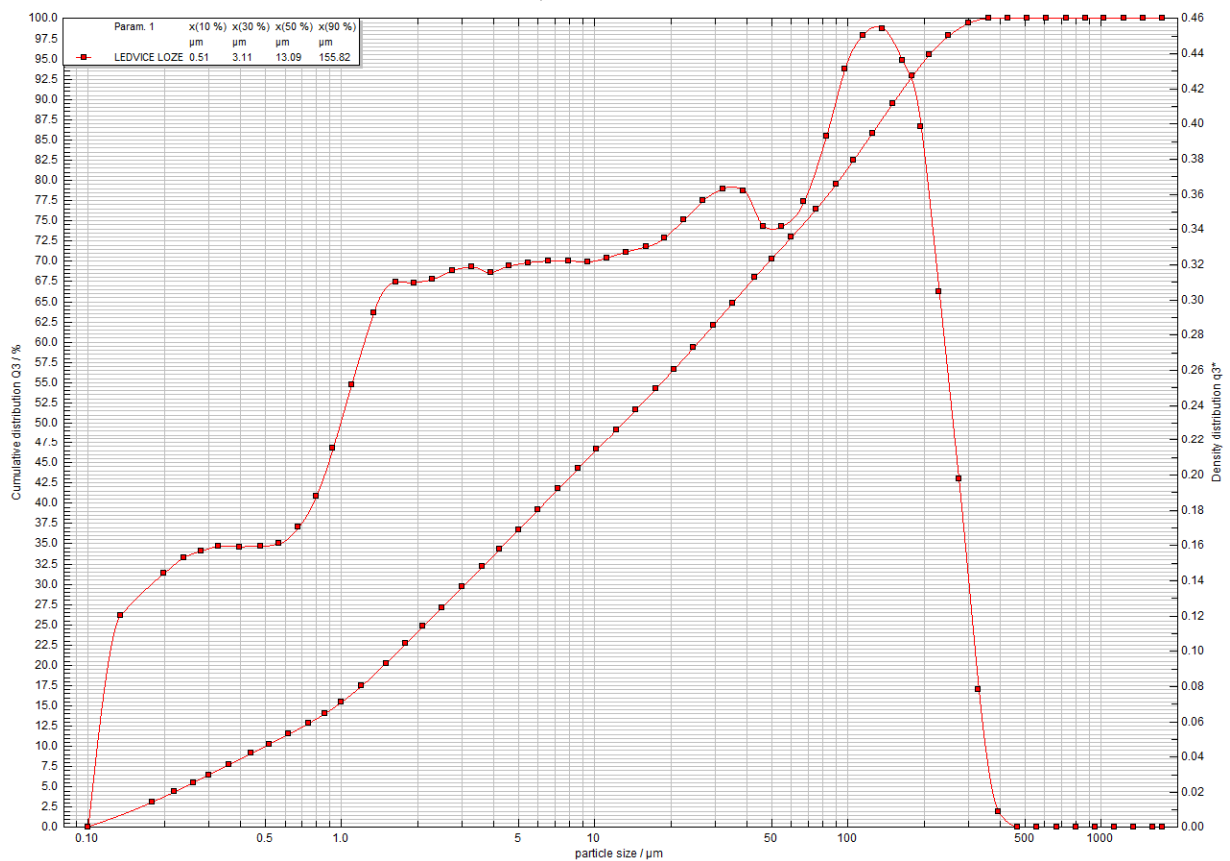
## 8 PŘÍLOHY

**Tabulka 28** Tabulka ředění H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

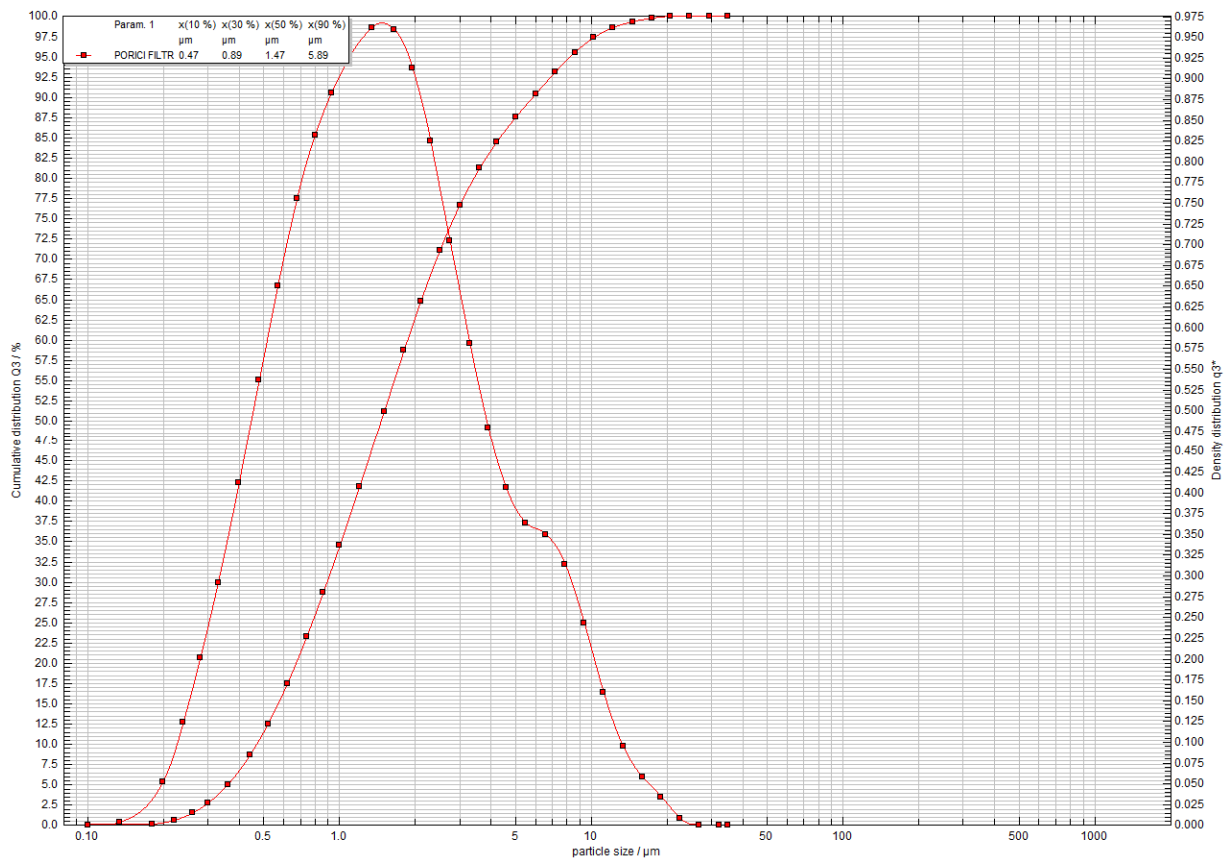
Přibližná koncentrace (hm. %)	Hustota (g·cm <sup>-3</sup> )	Objem vody (ml)	Objem konc. kyseliny (ml)	Výsledný objem roztoku (ml)	Přesná koncentrace (hm. %)	Přesná koncentrace (mol·dm <sup>-3</sup> )
0	0,998 2	100	0	100	0,000 0	0,000 0
5	1,031 7	100	3	102	5,123 8	0,561 4
10	1,066 1	95	6	99	9,917 0	1,122 9
15	1,102 0	89	9	96	14,390 9	1,684 3
20	1,139 4	91	13	101	20,104 5	2,432 9
25	1,178 3	89	17	102	25,422 5	3,181 5
30	1,218 5	85	21	101	30,368 2	3,930 0
35	1,259 9	80	25	100	34,964 7	4,678 6
40	1,302 8	77	30	101	40,576 0	5,614 4
45	1,347 7	71	34	99	44,454 0	6,362 9
50	1,395 1	68	40	101	50,522 0	7,485 8
55	1,445 4	62	45	100	54,859 3	8,421 5
60	1,498 3	56	51	100	59,978 7	9,544 4
65	1,553 4	50	57	99	64,657 2	10,667 3
70	1,610 5	44	64	100	70,023 7	11,977 3
75	1,669 2	37	71	100	74,950 7	13,287 3
80	1,727 2	29	78	100	79,575 2	14,597 3
85	1,778 3	20	86	100	85,215 6	16,094 5
90	1,814 4	11	93	100	90,318 3	17,404 5
96	1,835 5	0	100	100	96,000 0	18,714 5



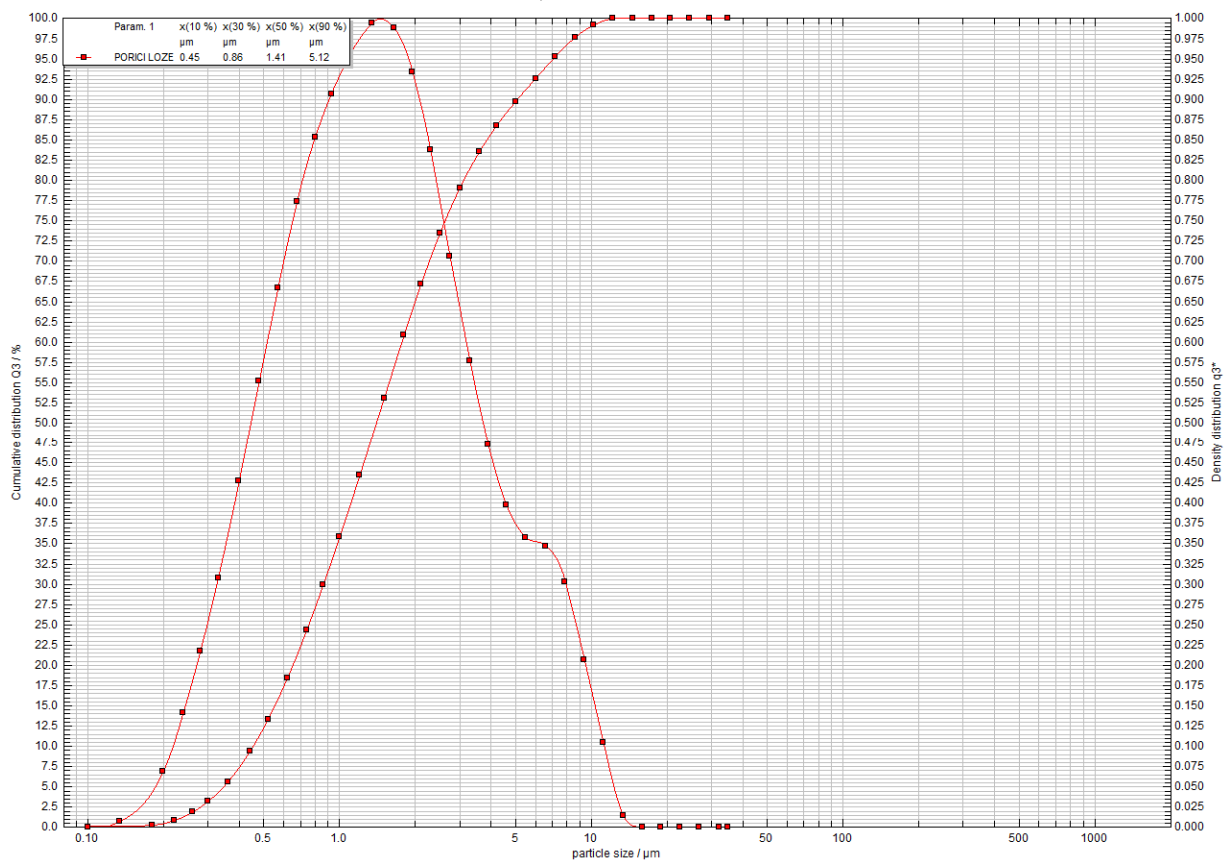
**Obr. 35** Záznam z měření velikosti částic; Ledvice filtr



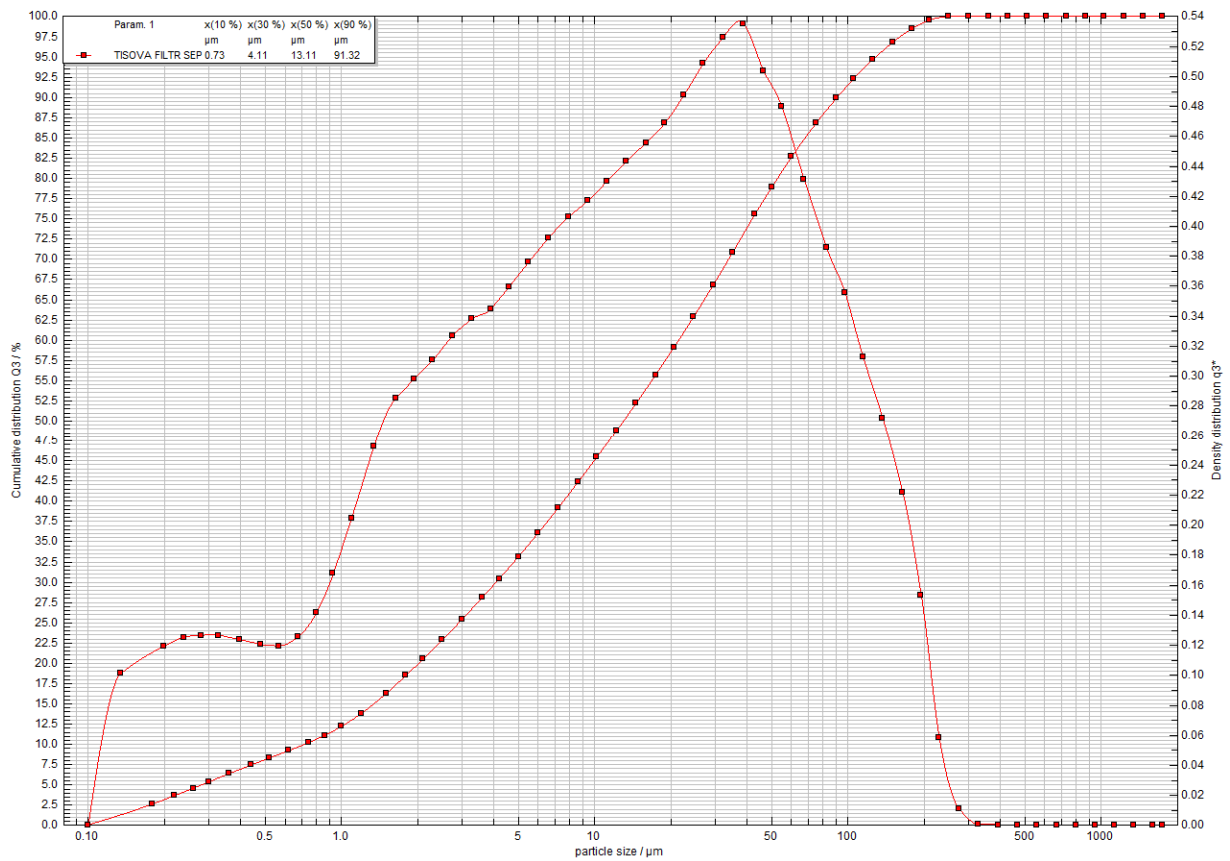
**Obr. 36** Záznam z měření velikosti částic; Ledvice lože



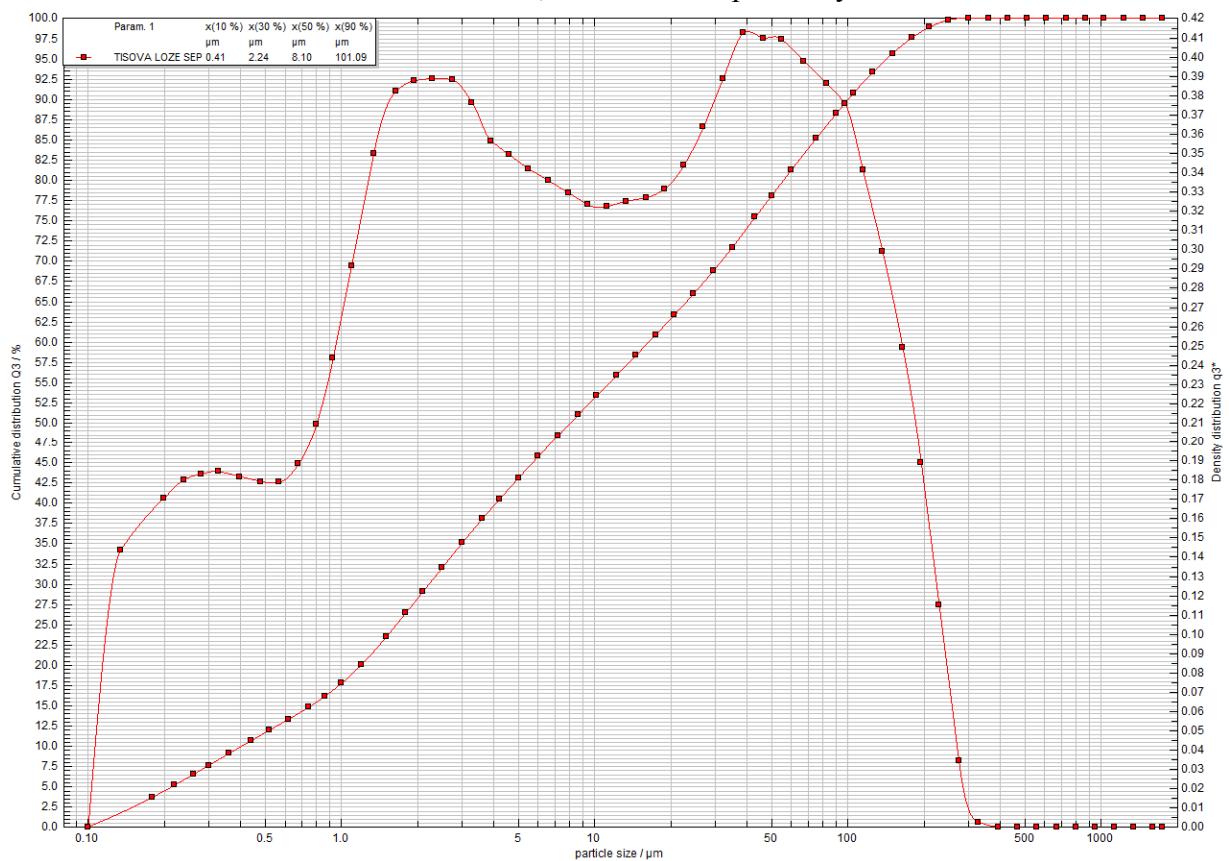
**Obr. 37** Záznam z měření velikosti částic; Pořící filtr



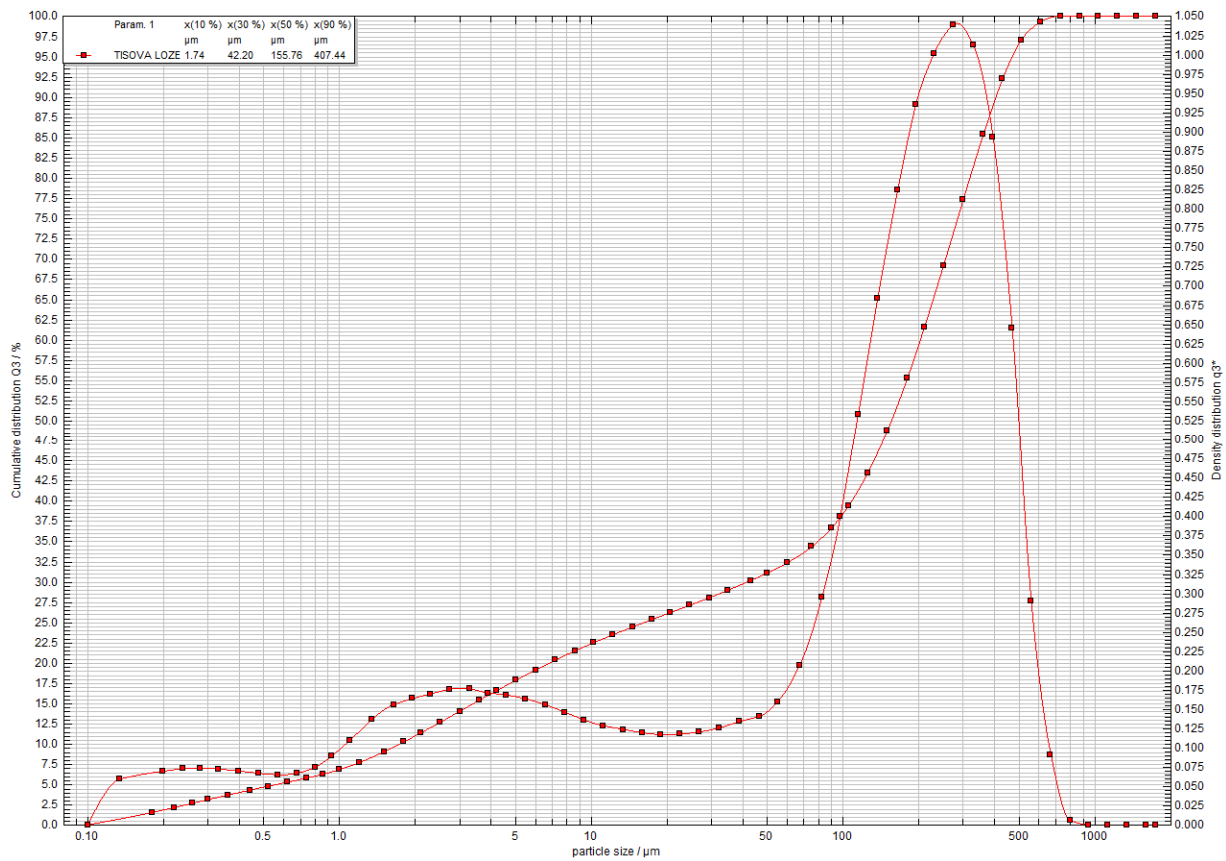
**Obr. 38** Záznam z měření velikosti částic; Pořící lože



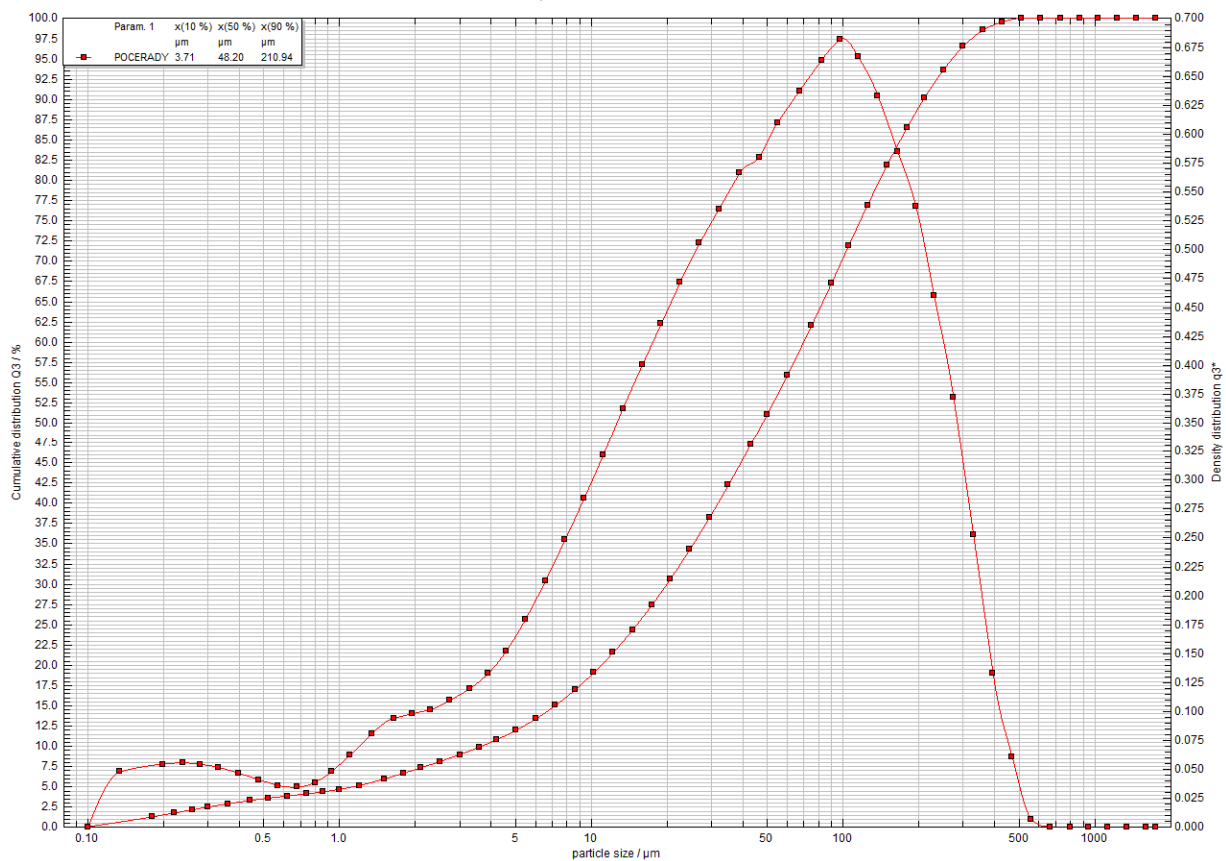
**Obr. 39** Záznam z měření velikosti částic; Tisová filtr separovaný



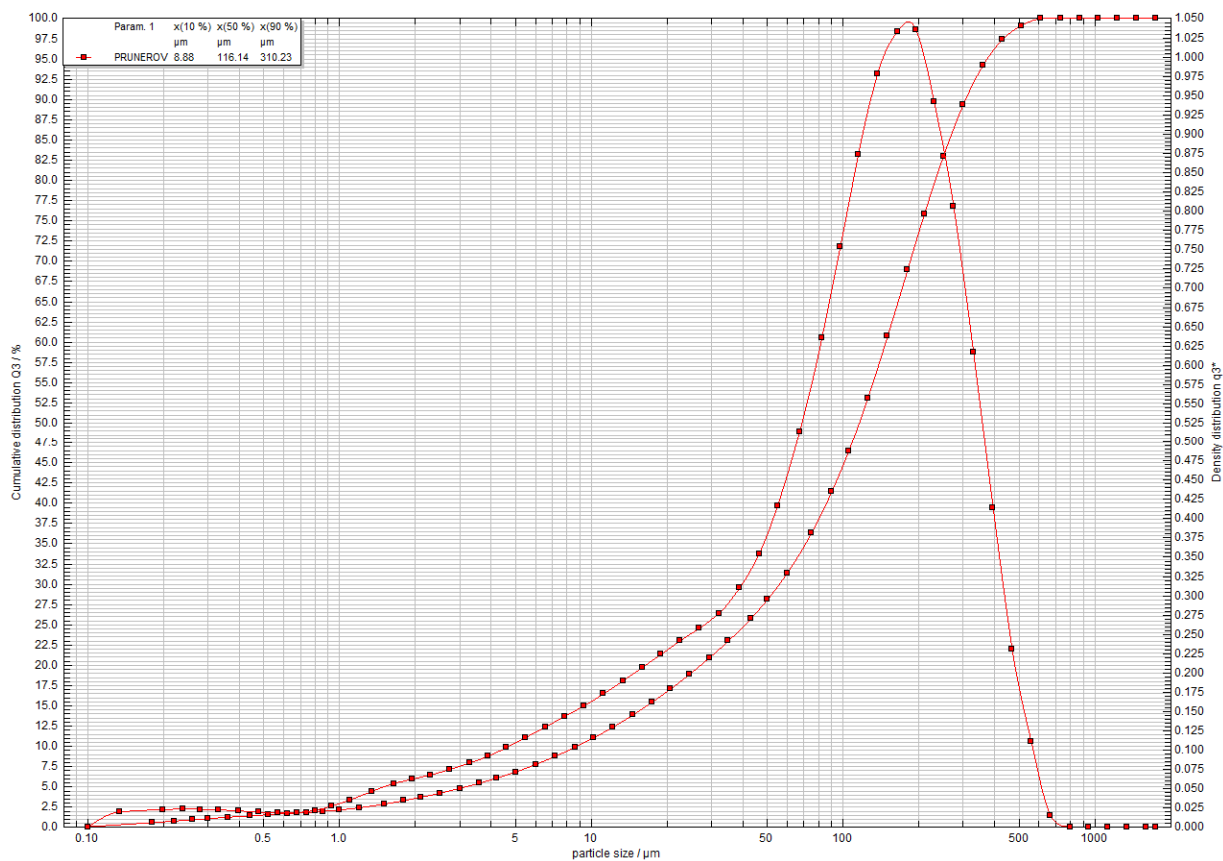
**Obr. 40** Záznam z měření velikosti částic; Tisová lože separovaný



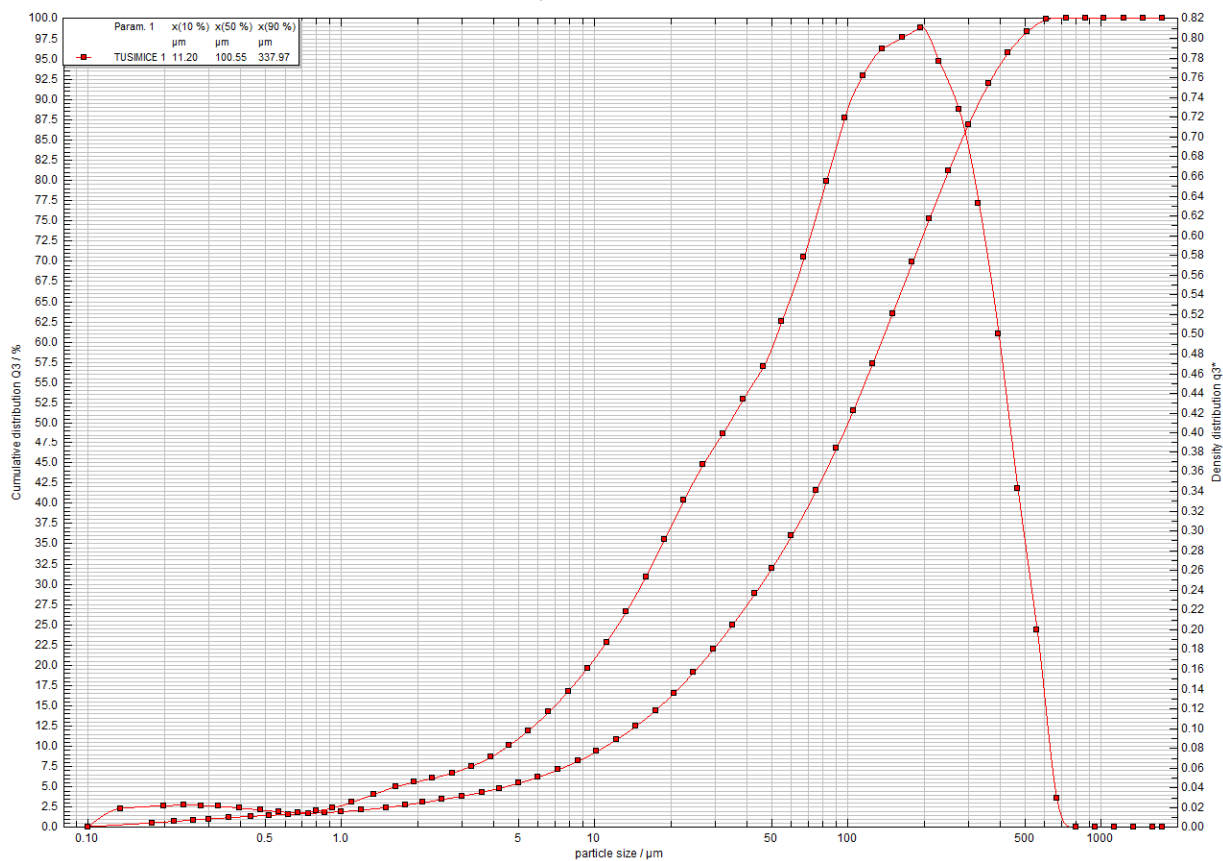
**Obr. 41** Záznam z měření velikosti částic; Tisová lože



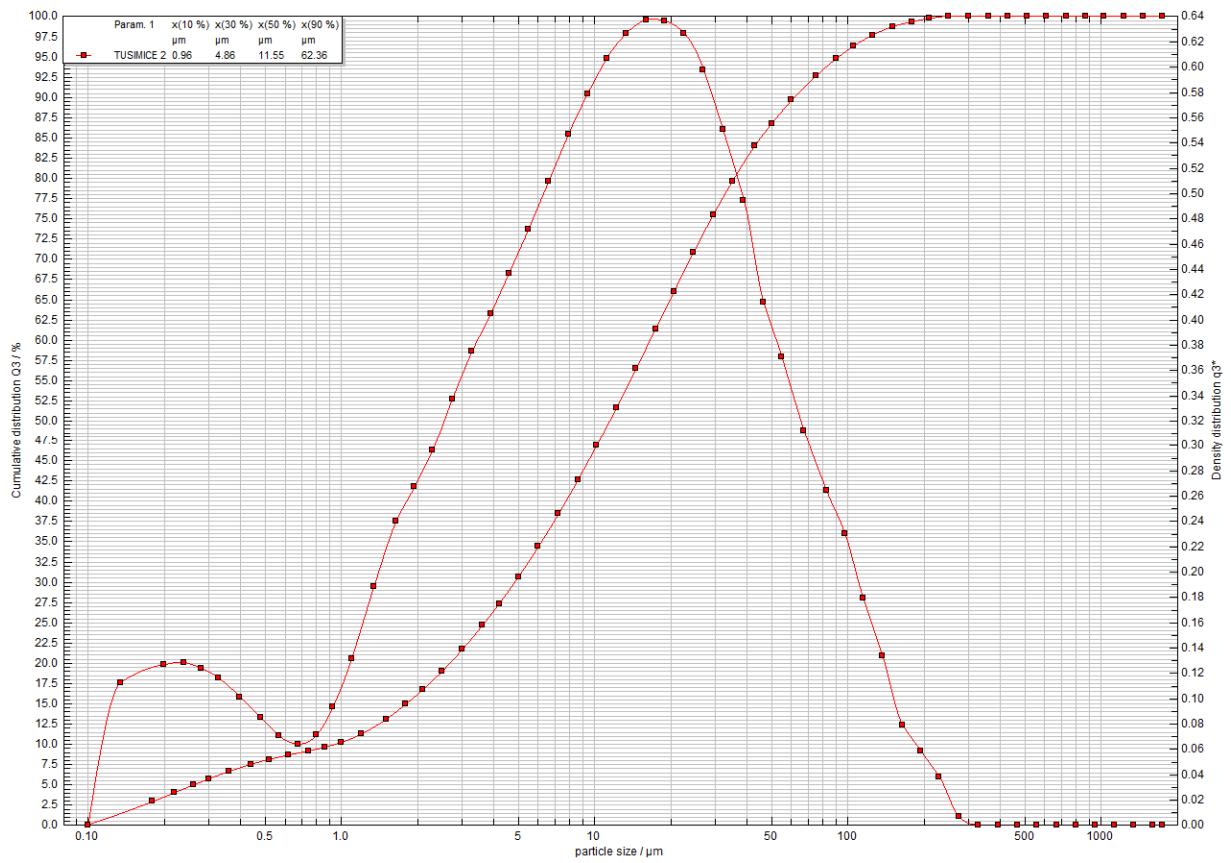
**Obr. 42** Záznam z měření velikosti částic; Počerady



**Obr. 43** Záznam z měření velikosti částic; Pruněrov



**Obr. 44** Záznam z měření velikosti částic; Tušimice I



**Obr. 45** Záznam z měření velikosti částic; Tušimice II