VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POROVNÁNÍ VYLUHOVATELNOSTI TĚŽKÝCH KOVŮ Z RŮZNÝCH TYPŮ ALKALICKY AKTIVOVANÝCH ALUMINO-SILIKÁTOVÝCH SYSTÉMŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE MIROSLAVA SMOLKOVÁ
AUTHOR

BRNO 2014

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE

POROVNÁNÍ VYLUHOVATELNOSTI TĚŽKÝCH KOVŮ Z RŮZNÝCH TYPŮ ALKALICKY AKTIVOVANÝCH ALUMINO-SILIKÁTOVÝCH SYSTÉMŮ

COMPARISION OF LEACHABILITY OF HEAVY METALS FROM VARIOUS TYPES OF ALKALI-ACTIVATED ALUMINO-SILICATE SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE MIROSLAVA SMOLKOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. JAN KOPLÍK, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	**FCH-BAK0770/2013**	Akademický rok: **2013/2014**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Miroslava Smolková**	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce:	**Ing. Jan Koplík, Ph.D.**	

Název bakalářské práce:

Porovnání vyluhovatelnosti těžkých kovů z různých typů alkalicky aktivovaných alumináto-silikátových systémů

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše
Vývoj matrice
Sledování vyluhovatelnosti těžkých kovů z alkalicky aktivovaných alumináto-silikátových systémů

Termín odevzdání bakalářské práce: 23. 5. 2014

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

- -	- -	- -
Miroslava Smolková Student(ka)	Ing. Jan Koplík, Ph.D.. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 31. 1. 2014

- -
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá stanovením a porovnáním vyluhovatelnosti těžkých kovů z různých typů alkalicky aktivovaných alumino-silikátových systémů (vysokoteplotního popílku, vysokopecní strusky). Tyto alkalicky aktivované materiály jsou schopné ve své struktuře účinně zapouzdřit těžké kovy, toxické látky nebo jiné kontaminanty, což může být přínosné pro životní prostředí. Náplní této práce je získat směs s přijatelnými mechanickými vlastnostmi, která by mohla být vhodnou pro inhibici těchto látek. Vyluhovatelnost byla testována dle normy ČSN EN – 12457-4 s následnou analýzou za použití ICP-OES. Struktura matrice byla zkoumána za použití metody SEM s detektorem EDS.

ABSTRACT

The work deals with the determination and comparison of leaching of heavy metals from various types of alkali-activated alumino-silicate systems (high-temperature fly ash, blast furnace slag). Such alkali activated materials are capable in their structure effectively encapsulate heavy metals, toxic chemicals or other contaminants, which can be beneficial for the environment. The aim of this work is to obtain a mixture with acceptable mechanical properties that could be useful for the inhibition of these substances. Leachability was tested according to norm ČSN EN - 12457-4, followed by analysis by ICP-OES. The structure of the matrix was investigated using SEM equipped with EDS.

KLÍČOVÁ SLOVA

alumino-silikátové systémy, imobilizace, vysokopecní struska, vysokoteplotní popílek

KEYWORDS

alumino-silicate systems, immobilization, blast furnace slag, high-temperature fly ash

Smolková, M. *Porovnání vyluhovatelnosti těžkých kovů z různých typů alkalicky aktivovaných alumino-silikátových systémů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, PhD.

PROHLÁŠENÍ

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

……
Miroslava Smolková

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Koplíkovi, PhD. za jeho pomoc, ochotu, čas a připomínky. Dále bych ráda poděkovala projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, CZ.1.05/2.1.00/01.0012, za jehož podpory tato bakalářská práce vznikla.

© Miroslava Smolková, 2014

OBSAH

1 ÚVOD 8

2 CÍL PRÁCE 9

3 TEORETICKÁ ČÁST 10

3.1 HISTORIE A VÝVOJ 10

3.2 ALKALICKY AKTIVOVANÉ ALUMINO-SILIKÁTOVÉ SYSTÉMY – GEOPOLYMERY 11

3.3 ALKALICKÁ AKTIVACE 11

3.4 SUROVINY 14

3.4.1 Vysokopecní struska 14

3.4.2 Alkalická aktivace strusky 15

3.4.3 Elektrárenský popílek 15

3.4.4 Vysokoteplotní popílky 16

3.4.5 Fluidní popílky 17

3.4.6 Alkalická aktivace popílku 17

3.4.7 Aplikace alkalicky aktivovaných popílků 17

3.4.8 Alkalické aktivátory 18

3.5 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE 18

3.5.1 Úprava odpadu před solidifikací 19

3.5.2 Technologie pro trvalé uložení odpadu 19

3.6 SOLIDIFIKACE/STABILIZACE POMOCÍ PORTLANDSKÉHO CEMENTU 20

3.7 SOLIDIFIKACE/STABILIZACE POMOCÍ GEOPOLYMERNÍCH MATERIÁLŮ 20

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 22

4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A SUROVINY 22

4.2 PŘÍPRAVA MATRIC 22

4.3 STANOVENÍ PEVNOSTI V TLAKU 22

4.4 VODNÉ VÝLUHY 22

4.5 PŘÍSTROJE 23

4.5.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES) 23

4.5.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) 24

5 VÝSLEDKY A DISKUZE 26

5.1 VLIV RŮZNÉHO HMOTNOSTNÍHO PŘÍDAVKU VODY NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI 27
5.2 VLIV RŮZNÉHO HMOTNOSTNÍHO PŘÍDAVKU ALKALICKÉHO AKTIVÁTORU (NaOH) NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI 29
5.3 VLIV RŮZNÉHO PROCENTUÁLNÍHO PŘÍDAVKU Mn NA pH A MECHANICKÉ VLASTNOSTI SMĚSI 31
5.3.1 Vliv procentuálního přídavku Mn na mechanické vlastnosti směsi s popílkem, pH a množství Mn uvolněného ve vodném výluhu 31
5.4 VLIV RŮZNÉHO PROCENTUÁLNÍHO PŘÍDAVKU Ni NA pH A MECHANICKÉ VLASTNOSTI SMĚSI 37
5.4.1 Vliv procentuálního přídavku Ni na mechanické vlastnosti směsi s popílkem, pH a množství Ni uvolněného ve vodném výluhu 37
5.4.2 Vliv procentuálního přídavku Ni na mechanické vlastnosti směsi se struskou, pH a množství Ni uvolněného ve vodném výluhu 40
6 ZÁVĚR 44
7 LITERATURA 46
8 PŘÍLOHY 51

ÚVOD

Stoupající problémy životního prostředí jsou alarmující. Opuštěné důlní odpady obsahující těžké kovy a kyselé roztoky mohou otrávit obrovské množství akrů kdysi nedotčené půdy. Řeky a podzemní vody jsou obecně ohroženy. V mnoha případech přesáhnou kontaminanty mnohonásobně normu kvality vody. Objem toxického popela, znečišťujících prachových látek získaných z průmyslových komínů, rapidně roste. Nezbytnou nutností je efektivně vyřešit problém se stovkami průmyslových odpadů pro zachování veřejného zdraví a ekosystému [1].

Průmyslové odpady musí být zhodnoceny a je potřeba vývoje nových technik pro výrobu druhotných surovin nebo imobilizaci nebezpečných prvků za účelem udržitelnosti daného průmyslového odvětví. Vysoce výkonné materiály pro stavebnictví, imobilizaci odpadů a stále rostoucí řady specializovaných aplikací jsou produkty známé jako „geopolymery“. Tyto materiály vykazují značnou chemickou a tepelnou stabilitu. Byly stanoveny vlastnosti gelu, konečná pevnost vyrobených vzorků a imobilizace těžkých kovů, s cílem prozkoumat potenciál v rozvoji geopolymerace a zapouzdření nebezpečných odpadů v matrici. V procesu geopolymerace reaguje alkalicky aktivovaný roztok s pevným zdrojem hlinitokřemičitanu, za vzniku geopolymeru tuhnoucího během několika minut s velmi rychlým nárůstem pevnosti.

Jako účinné pevné složky byly již dříve prokázány popílek i granulovaná vysokopecní struska. Výsledná energetická účinnost těchto materiálů přitahuje v současném, ekologicky uvědomělém světě, vzrůstající zájem. Geopolymerní materiály mohou být považovány za důležitý stavební materiál 21. století.

1 CÍL PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je stanovit a porovnat vyluhovatelnost těžkých kovů z různých typů alkalicky aktivovaných alumino-silikátových systémů (vysokoteplotního popílku, vysokopecní strusky). Budou připraveny dvě série směsí, kdy v první bude upravován vodní součinitel a v druhé množství alkalického aktivátoru NaOH.

Směs s nejlepšími mechanickými vlastnostmi bude vybrána pro další experimenty s různými procentuálními přídavky kovu (Mn, Ni). Tyto směsi budou podrobeny analýze rastrovací elektronové mikroskopii (SEM s detektorem EDS) a zkouškám stanovení pevnosti v tlaku. Vodné výluhy těchto vyzrálých směsí budou analyzovány pomocí metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES).

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie a vývoj

Hlavní podíl rozvoje alkalicky aktivovaných pojiv byl zaznamenán v roce 1940 zásluhou Purdona, kdy autor využíval vysokopecní strusku aktivovanou hydroxidem sodným. Podle něj byl proces vyvinut ve dvou krocích. Během prvního došlo k izolaci křemičitanu hlinitého a hydroxidu sodného. Poté nastala tvorba hydrátů křemičitanu a hlinitanu jakožto regenerace alkalického roztoku. Jeho výsledky jej vedly k závěru, že alkalické hydroxidy se chovají jako katalyzátory [2].

Nicméně Gluhkovsky (1959) [3], jako první autor zkoumal pojiva používaná ve stavbách starověkého Říma a Egypta. Došel k závěru, že byly složeny z hydrátů hlinitokřemičitanu vápenatého podobnému Portlandskému cementu a také krystalické fázi analcimu, přírodního kamene, který vysvětloval životnost těchto pojiv. Na základě výzkumu Gluhkovského, byl vyvinut nový druh pojiv, který byl pojmenován jako „soil-cement“, „soil“ protože se jeví jako kámen a „cement“, díky jeho hydraulickým vlastnostem. „Soil-cement“ byl získán z mletého hlinitokřemičitanu smícháním s louhy z průmyslových odpadů.

Gluhkovsky [4] rozděluje proces alkalické aktivace do tří fází: a) destrukce-kondenzace; b) koagulace-kondenzace a c) kondenzace-krystalizace. V poslední době několik autorů vypracovalo a rozšířilo Gluhkovského teorie s poznatky syntézy zeolitů k vysvětlení geopolymerizačního procesu jako celku.

Gluhkovsky [5] uskutečnil důležitý výzkum o aktivaci vysokopecní strusky, kdy identifikoval produkty hydratace skládající se z vápenato-křemičitých hydrátů a hydrátů vápenatých a hlinitokřemičitanových a všiml si také, že jílové materiály podrobené alkalické aktivaci tvoří hlinito-křemičité hydráty (zeolity).

Nové poznatky v oblasti alkalické aktivace byly získány výzkumem francouzského chemika Davidovitse [6], který vyvinul a patentoval pojivo alkalické aktivace metakaolinu, které získalo název „geopolymer“ v roce 1978.

Davidovits [6] definoval geopolymer jako materiál, který vznikl anorganickou poly-kondenzací (v důsledku alkalické aktivace hlinito-křemičitých materiálů).

Podle Davidovitse bylo nové pojivo vytvořeno úpravou procesu používaného Římany a Egypťany. Autor dokonce naznačuje, že pyramidy nebyly vytvořeny z přírodního kamene, ale namísto toho byly vyrobeny z pojiv. Po chemické a mineralogické stránce uvedl, že kameny pyramid byli směsi s vápenatým pískem, hydroxidem vápenatým, uhličitanem sodným a vodou [6].

Davidovits navrhl chemické označení pro geopolymery „polysilates“ [7], ve kterém zkratka „sialate“ značí oxid křemičitý. Sialátová síť se skládá z čtyřbokých aniontových hranolů $[SiO_4]^{4-}$ a $[AlO_4]^{5-}$ sdílející kyslík, která vyžaduje kladné kationty jako (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH^{4+}, H_3O^+) pro dorovnání elektrického náboje Al^{3+} v tetraedrické koordinaci.

Po dehydroxilaci hliníku dojde ke změně koordinačního čísla 6 (oktaedr) na koordinační číslo 4 (tetraedr).

Podle Davidosvitse patří geopolymery mezi polymery, vzhledem k jejich transformaci, schopnosti polymerovat a ztuhnout při nízké teplotě. Tvoří pevné a stabilní anorganické materiály, které jsou nehořlavé [7].

2.2 Alkalicky aktivované alumino-silikátové systémy – geopolymery

Strusky alkalických cementů [8], alkalicky aktivované bezsádrovcové cementy [9] nebo geopolymerní pojiva [10] jsou nové typy anorganických pojivových látek, jejichž společným znakem je alkalická aktivace slínku nebo látek s latentními hydraulickými vlastnostmi, jako jsou například struska nebo popílek. Účinek roztoků alkalických látek (např. NaOH, Na_2CO_3 nebo Na_2SiO_3) na hydraulicky aktivní látky je založeno na narušení vazeb Si-O-Si a vzniku hlinito-křemičitých hydrátů podobným zeolitům a hydráty typu C-S-H fáze. Alkalicky aktivovaná pojiva poskytují možnost využití sekundárních surovin, protože vlastnosti materiálů na bázi alkalicky aktivovaných pojiv jsou pro některé účely lepší než vlastnosti betonu a malty připravených ze standartního portlandského cementu. Přítomnost látky zeolitického typu, je odpovědná za modifikaci vlastností alkalicky aktivovaných pojiv, například tím, že zvyšuje jejich odolnost proti kyselinám [11], nebo za zlepšení jejich schopnosti k imobilizaci těžkých kovů [12], [13].

2.3 Alkalická aktivace

Princip alkalické aktivace je založen na schopnosti hydrolýzy vhodně modifikovaných hlinitokřemičitanů v alkalickém prostředí, která vede ke tvorbě základních stavebních jednotek orthosialátů, u kterých poté nastává jejich zesíťování a vytvoření 2D a 3D sítí [14].

Nejprve dojde k rozrušení Si-O-Si vazeb v silně alkalickém prostředí [15]:

$$\equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv + \mathrm{HOH} \xrightarrow{\mathrm{pH} > 12} 2 \equiv \mathrm{Si-OH}$$

Dalším krokem je neutralizace silanolátové skupiny:

$$\equiv \mathrm{Si-OH} + \mathrm{NaOH} \rightarrow \equiv \mathrm{Si-O-Na} + \mathrm{HOH}$$

Následně dochází ke vzniku fáze typu $(Na, K_n)\{(Si-O)_z-Al-O)_n\}.wH_2O)$

a současně fází $C-S-H$ a $C-A-H$.

Obsah povrchové vrstvy: $\equiv Al-OH \quad + Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}$

Obsah v roztoku: $Al(OH)_4^-$

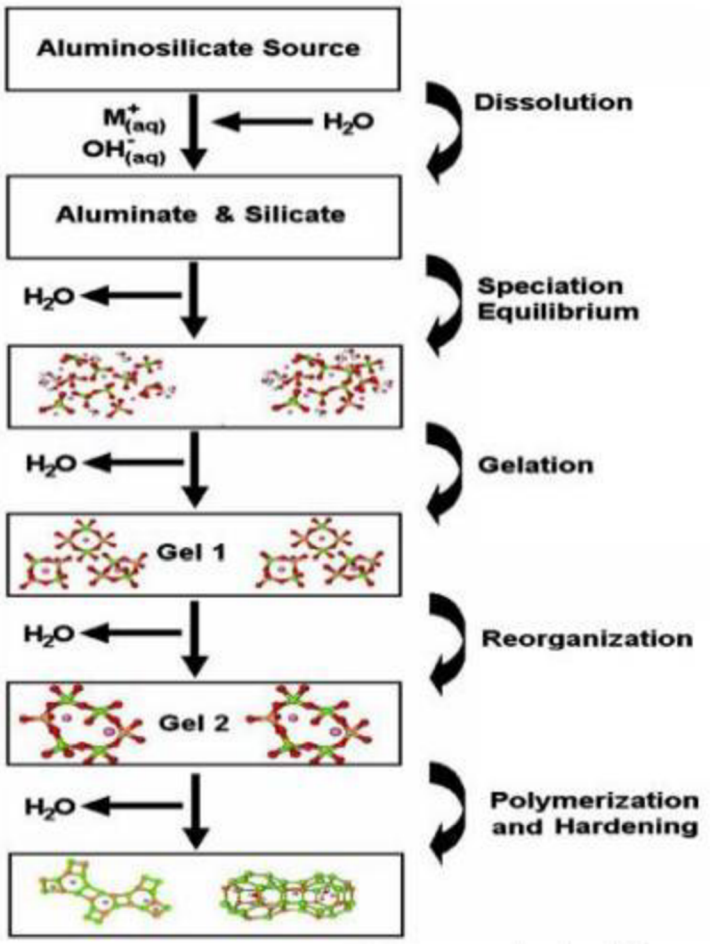
Velice zjednodušený diagram reakčního mechanismu alkalicky aktivovaných procesů [16] je ukázán na Obrázek 1, který nastiňuje klíčové procesy vyskytující se v transformaci pevného zdroje hlinito-křemičitanu do syntetického alkalického hlinitokřemičitanu [18].

Rozpouštění pevných částic a kontaminantů (pravděpodobně monomerů) hlinitanů a křemičitanů uvolňovaných do roztoku během alkalické aktivace je závislé na povrchu pevných částic. Po rozpuštění přechází uvolněné částice do vodné fáze, která může obsahovat oxid křemičitý, sloučeninu přítomnou v aktivovaném roztoku [18].

Rozpouštění amorfních hlinito-křemičitanů při vysokém pH je důsledkem rychlejší tvorby přesyceného roztoku. V koncentrovaných roztocích dochází ke tvorbě gelu, tudíž oligomery ve vodné fázi kondenzují do rozsáhlých sítí. Tento proces uvolňuje vodu spotřebovávanou během rozpouštění. Voda pak hraje roli reakčního média (prostředí), přičemž je uložena uvnitř gelových pórů. Tento typ struktury gelu je běžně označován jako dvoufázový – pojiva hlinitokřemičitanů a vody [18].

Doba potřebná k přesycení roztoků hlinitokřemičitanů a k vytvoření souvislého gelu se značně liší v závislosti na zpracování surovin, ve složení roztoku a v podmínkách syntézy [19].

Po vytvoření gelu dojde k přeskupení a reorganizaci pokračující v systému v rámci růstu gelové sítě. Konečným výsledkem je trojrozměrná hlinito-křemičitá síť obvykle přisouzena N-A-S-H gelům. To je znázorněno v Obrázek 1 ve formě několika „gelových“ etapách (fázích) [16].



Obrázek 1 Diagram reakčního mechanismu alkalicky aktivovaného procesu [17].

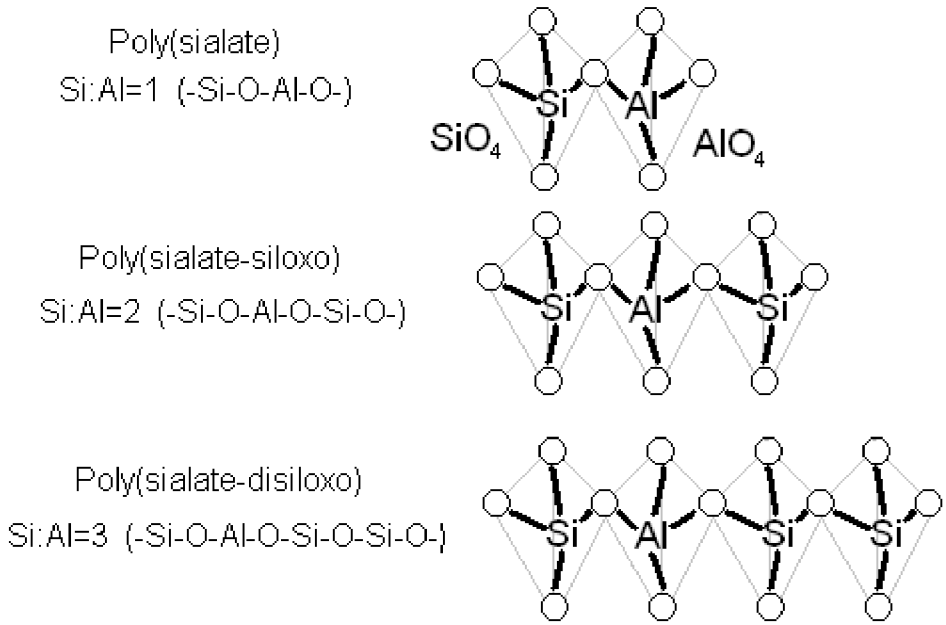
Složení vzniklé trojrozměrné sítě lze charakterizovat vzorcem:

$$M_n \{ (SiO_2)_z - AlO_2 \}_n wH_2O,$$

kde *n* je stupeň polymerace, *z* je (1,2 a 3) a *M* je alkalický kation, například sodík nebo draslík, vytváří různé poly(sialáty) [7].

Fáze C-S-H a C-A-H mohou rovněž vzniknout v závislosti na složení výchozích látek a podmínkách reakce. Dokonce i sekundární produkt H_2O může být vytvořen v průběhu těchto reakcí – polykondenzací. Amorfní (gel), nebo částečně amorfní nebo krystalické látky mohou vznikat v závislosti na charakteru výchozích surovin a na podmínkách reakce. Koncentrace pevných látek hraje významnou roli v procesu alkalické aktivace. Většina krystalických produktů (analcim, hydrosodalit a další) jsou tvořeny ve velmi zředěných suspenzích (w > 1…10). Převážně amorfní produkty vznikly při vyšších koncentracích pevných fází v suspenzi (w < 1) [20].

Pro výše popsané struktury navrhl Davidovits [21] terminologii poly(sialátů) s přihlédnutím na poměr Si:Al, viz. Obrázek 2.



Obrázek 2 Struktura poly(sialátů) podle Davidovitse [21].

2.4 Suroviny

2.4.1 Vysokopecní struska

Metalurgický průmysl produkuje velké množství vysokopecní strusky, nekovového vedlejšího produktu, kde je vápník hlavní složkou. Při aktivaci alkalickými sloučeninami, získá granulovaná vysokopecní struska hydraulické vlastnosti a tím bude působit jako pojivo, které je často označováno jako alkalicky-aktivovaná vysokopecní struska (AAGBS). AAGBS vysokopecní struska může být použita jako náhrada za běžný Portlandský cement (OPC). AAGBS je považována za ekologicky šetrnější alternativu, díky nižším emisím CO_2 do atmosféry, nižší spotřebě energie a oslabení zničení přírodních lomů. Kromě ekologických přínosů pro životní prostředí a úspory nákladů, výhoda AAGBS je také ve vyšší pevnosti [22] a vynikající žáruvzdorností [23] a celkové lepší živostností [24] v porovnání s OPC [25].

Vzhledem k výše popsaným výhodám byla alkalicky-aktivovaná vysokopecní struska (AAGBS) uvedena pro využití ve stavebnictví a konstrukčním průmyslu. Například v roce 1989, bývalé SSSR použilo 3 mil. m^3 AAGBS na výstavbu konstrukčních výškových budov, přehrad, vodních nádrží, zavlažovacích kanálů a železničních pražců [26].

Reaktivita a latentně hydraulické vlastnosti strusky jsou podmíněny jejím fázovým a chemickým složením. Obecně je struska tvořena z 30 – 50 % CaO, 28 – 40 % SiO_2, 8 – 24 % Al_2O_3 a 1 – 18 % MgO. Důležitým předpokladem hydraulických vlastností strusky je převažující zastoupení amorfní fáze. Její množství a kvalita závisí na rychlosti chlazení strusky, počáteční teplotě struskové taveniny a na zastoupení sklotvorných oxidů (SiO_2, Al_2O_3, oxidu Ti a Mn apod.). Struska patří k latentně hydraulickým látkám, které nejsou schopny hydratovat a tedy tuhnout jen působením vody [27]. Vhodnými aktivátory jsou hydroxidy, křemičitany nebo uhličitany sodné nebo draselné [28].
Obsah těžkých kovů ve vysokopecní strusce závisí na jejich obsahu ve vsázce (železné rudě) a na provozu pece. Kovy jako As, Cu, Ni, Co, Sb, Sn se ve vysoké peci úplně vyredukují a přecházejí do surového železa [29].

Hydratační reakce lze iniciovat vhodným aktivátorem. Ve směsných cementech slouží jako aktivátor hydratace vznikající $Ca(OH)_2$ nebo sádrovec, výsledný materiál má ale nižší počáteční pevnost a delší dobu tuhnutí [27] [28].

2.4.2 Alkalická aktivace strusky

Při hydrataci dochází nejprve k rozpouštění skelné fáze a poté k precipitaci hydratačních produktu, jejichž chemické složení závisí na zásaditosti strusky, měrném povrchu, zastoupení hlavních oxidů, druhu aktivátoru a způsobu a doby ošetřování směsi. Nejdříve se na povrchu zrn strusky vytváří vrstva vápenato-křemičitého hydrátu, tzv. C-S-H fáze, která je nepropustná pro vodu. Jedná se o hlavní produkt hydratace, jehož poměr C/S je nižší než u Portlandského slínku. Pokud nejsou přítomny alkalické aktivátory, dochází ke snížení difúze vody a zpomalení hydratace. Vlivem alkálií, které slouží jako katalyzátory reakcí, vznikají další hydratační produkty. Reakcí Al s Mg, Fe a SO_3 vzniká tzv. M-A fáze, tj. hydrotalcit $Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, dále vzniká hydrogarnet (bohatý na Fe) $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$ a ettringit $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26(H_2O)$ (při použití sádrovce). Zbytek Al nejdříve substituuje Si v C-S-H fázi a potom se podílí na vzniku amorfní fáze [30], [28].

2.4.3 Elektrárenský popílek

Popílek je nejjemnější frakce zbytku ze spalování uhlí o zrnitosti 0,1 mm. Je to heterogenní materiál s rozdílným chemickým složením a je v přímém kontaktu ke složení původního uhlí, z něhož vznikl [31].

Vzniká při spalování tuhých paliv, zejména uhlí a tuhého komunálního odpadu. Je zachycován z plynných spalin v kouřových odlučovačích. Hlavními složkami jsou oxidy: SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3 a MgO. Z ekotoxikologického hlediska je v popílcích významný zejména obsah stopových prvků (těžkých kovů) jako je Cr, Pb, Ba, Zn, Ag, Hg, a As [32]. Popílek je možné rozdělit na vysokoteplotní a fluidní.

Dělení popílku podle chemického složení nebo obsahu CaO:

- Popílky s vysokým obsahem CaO (15 – 40 hm. %) Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, vznikající ze spalování uhlí nižší kvality. Podle označení americké klasifikace ASTM C 618 patří uvedený popílek do třídy C [33].
- Popílky se zanedbatelným obsahem CaO (méně než 5 %) a s vysokým podílem SiO_2, vznikající spalováním antracitu nebo lignitu. Podle označení americké klasifikace ASTM C 618 patří uvedený popílek do třídy F [33].

2.4.4 Vysokoteplotní popílky

Vysokoteplotní popílky vznikají při klasickém spalování, kam lze zařadit roštová ohniště (palivo je spalováno v klidné vrstvě) a prášková ohniště (palivo je spalováno ve formě prášku v letu v prostoru nad ohništěm). Teplota spalování se pohybuje v rozmezí 1100 – 1500 °C [34].

Hlavními fázemi vysokoteplotního popílku jsou vysokoteplotní modifikace cristobalit, amorfní křemen SiO_2 a mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, z čehož vyplývá, že vysokoteplotní popílek vykazuje výhradně pucolanitu [35].

Pucolány lze definovat jako křemičité a hlinitokřemičité látky, mající omezené hydraulické schopnosti, ale s hydroxidem vápenatým a vodou reagují za běžných teplot za vzniku sloučenin, které tuhnou, tvrdnou a jsou stálé na vzduchu i pod vodou [36].

Tyto sloučeniny jsou odolnější vůči působení kyselého prostředí a vedou ke zlepšení mechanických vlastností a zvyšují odolnost vůči korozi [37].

Tabulka 1

Charakteristické chemické složení popílků vzniklých spalováním černého a hnědého uhlí [31].

Chemická složka	SiO_2	Al_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3
Černé uhlí [%]	50-57	25-30	3,5-8,0	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	3,0-6,0	1-7	4-6	0,2	0-2	0,5-1,0	0-5

2.4.5 Fluidní popílky

Fluidní spalování mletého uhlí (lignitu) s přídavkem vápence jako sorbentu probíhá při nižší teplotě v rozmezí 800 – 850 °C. Fluidní popílky jsou charakteristické vyšším obsahem Ca, který je přidáván do spalovacího procesu nejčastěji ve formě vápence kvůli odsíření [34].

Při uvedené teplotě tedy dochází k absorpci oxidu siřičitého aktivním CaO. Fluidní popílky a popely tuhnou a tvrdnou již při pouhém smísení s vodou bez jakýchkoliv dalších příměsí a přísad. Na hydraulických vlastnostech fluidního popílku se podílí především anhydrit ($CaSO_4$) a velmi reaktivní volné vápno, které je při dané teplotě měkce pálené [38].

Minerály tvořící krystalickou fázi: anhydrit $CaSO_4$, portlandit $Ca(OH)_2$, sádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kalcit $CaCO_3$, křemen SiO_2, hematit Fe_2O_3, magnetit Fe_3O_4, ettringit $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, hanebachit $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$, thaumazit $Ca_3Si(SO_4)(CO_3)(OH)_6 \cdot 12H_2O$, tobermorit $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot H_2O$ [31].

2.4.6 Alkalická aktivace popílku

Zdroj hlinitokřemičitanů v popílku je nejčastěji příměs jílů nebo kaolínu v uhlí, která prošla během procesu spalování uhlí tepelnou modifikací. Modifikace popílku je závislá na teplotě a použité technologii spalování. Důležitým faktorem pro alkalizaci popílku je krystalická a nekrystalická povaha přítomných hlinitokřemičitanů, která je dána parametry spalovacího procesu a rozhoduje o schopnosti hydrolýzy přítomných hlinitokřemičitanů [34].

2.4.7 Aplikace alkalicky aktivovaných popílků

Hloubka pochopení mechanismů řídící tvorbu cementových produktů během alkalické aktivace popílku, je zřejmým předpokladem pro stanovení vzájemných vztahů mezi počátečním složením, vytvrzovacími podmínkami, nanostrukturami a vlastnostmi. [18]

Nejnovější výsledky výzkumu potvrdily následující:

- betony vyrobené z těchto materiálů, mohou být navrženy tak, aby dosáhly za krátkou dobu tepelného vytvrzování pevnosti více než 40 MPa [39]
- beton vyrobený s alkalicky-aktivovaným popílkem (bez OPC) vystupuje stejně jako tradiční beton, v některých ohledech dokonce lépe vykazuje menší smrštění a pevnější vazby mezi matricí a betonářskou ocelí [39]
- kromě vynikajících mechanických vlastností, aktivovaný popílek má vysokou životnost a vysokou odolnost vůči agresivním kyselinám, alkalickým reakcí a má protipožární vlastnosti [40]
- tyto materiály fixují velmi účinně toxické a nebezpečné látky. [41]

2.4.8 Alkalické aktivátory

Alkalické aktivátory Gluhkovsky (1980) rozdělil do šesti skupin podle jejich chemického složení, kde M je alkalický ion:

1. Alkalické hydroxidy: MOH;
2. Soli slabých kyselin: M_2CO_3, M_2SO_3,M_3PO_4, MF, atd.
3. Křemičitany: M_2O . $nSiO_2$;
4. Hlinitany: M_2O . nAl_2O_3;
5. Hlinitokřemičitany: M_2O . Al_2O_3 . (2-6)SiO_2;
6. Soli silných kyselin: M_2SO_4 [42].

2.5 Stabilizace/solidifikace

Stabilizace je proces založený na omezení rizika vyvolaného odpady, přeměněním přítomných kontaminantů do méně rozpustné, méně pohyblivé a tím méně toxické formy. Solidifikace se týká procesů, které uzavírají stabilizované odpady do monolitického a vysoce pevného tvaru. Stabilizační/solidifikační technologie je považována za dostatečně účinnou k zadržování těžkých kovů a jiných anorganických látek materiálů v pevné matrici.

Stabilizace je fyzikálně-chemická úprava odpadů, kdy dochází k jeho převedení na nerozpustný produkt pomocí chemických procesů nebo zachycením (imobilizací) na vhodný sorbent. V tomto případě jsou chemické látky vázány (fixovány) pomocí přísad, jakými mohou být hydraulická nebo organická pojiva, speciální aditiva a aktivátory.

Solidifikace je proces založený na zpevnění odpadu, který má původně plynné, kapalné nebo pevné skupenství pomocí matrice vytvořené anorganickou nebo organickou látkou.

Fixace je případ solidifikace, kdy malé částečky odpadu reagují se složkami solidifikačního média chemicky nebo s nimi vytvářejí směsi.

Enkapsulace je solidifikační proces, kdy složky odpadu nejsou schopny vytvářet sloučeniny nebo se mísit se solidifikujícím médiem, ale solidifikující médium obaluje malé částečky odpadu a tím je izoluje od životního prostředí [43].

2.5.1 Úprava odpadu před solidifikací

V přítomnosti těžkých kovů nebo jiných anorganických látek jsou nebezpečné složky odpadu převáděny do málo rozpustné formy. Při následné aplikaci fixačních metod s rizikem pěnění založených na inkorporaci odpadu do roztavené hmoty (síra, asfalt), je nezbytné odstranit vlhkost či těkavé složek z odpadu. Dalšími úpravami odpadů jsou např. odstranění velmi toxických složek od méně nebezpečných látek, převedení pastovitých, kapalných či prachových nebezpečných odpadů do granulované formy [43].

2.5.2 Technologie pro trvalé uložení odpadu

Pro trvalé uložení odpadů je využíváno zpevňování odpadů hydraulickými pojivy nebo zpevňování odpadů v tuhnoucích taveninách.

Hydraulickými pojivy použitelnými pro zpevňování odpadů mohou být například portlandské cementy vyšších pevnostních tříd, struskoportlandské a struskové cementy s vysokými sorpčními vlastnostmi nebo speciální urychlovací cementy (jemně mleté portlandské cementy, bezsádrovcové cementy, hlinitanové cementy).

Používanou metodou je cementace, kdy dochází k mísení odpadu nebo vodné suspenze kalů nebo zahuštěného koncentrátu z odparek, za přídavku písku a retardačních činidel s cementem. Metoda je vhodná především pro anorganické materiály (například popílek nebo kaly z čistíren) a je prováděna za normálních teplot. Nevýhodou je zvýšení původního objemu až o dvojnásobek.

Při zpevňování odpadů v tuhnoucích taveninách je vyžívána bitumenace a vitrifikace. Při bitumenaci dochází k smísení odpadu s roztavenou hmotou (bitumenová (asfaltová) živice, kamenouhelný dehet, síra atd.) vyžadující předchozí odvodnění. Vysušený odpadový materiál je vnášen do roztavených hmot, zhomogenizován a po vypuštění do vhodné nádoby přirozeným ochlazováním ztuhne. Předností této metody je dokonalé obalení částice a tím zamezení kontaktu s okolím, hydraulická odolnost a dosáhnutí většího naplnění matrice

odpadem. Metoda je vhodná především pro fixaci kalů a kapalných koncentrátů. Provádí se za zvýšených teplot a vzniklý produkt je značně odolný proti vyluhování.

Při vitrifikaci dochází k vytavení odpadu se sklotvornými látkami, například s odpadovým sklem. Metoda je využitelná i pro spalování organických materiálů za vzniku inertního skla. Při vitrifikaci popílku při 1200 °C lze získat po kondenzaci par chlazených vzduchem koncentrát obsahující Zn, Pb a Cu, Ag, Cd, který lze dále hutnicky zpracovávat [43].

2.6 Solidifikace/stabilizace pomocí Portlandského cementu

Portlandský cement (OPC) nachází uplatnění k immobilizaci nebezpečných odpadů, pro snadnou dostupnost, univerzálnost a nízké náklady. Zejména imobilizací těžkých kovů soldifikací/stabilizací (S/S) lze efektivně snížit nebezpečí pro životní prostředí [44] Začlenění odpadních materiálů do hydratovaného cementu je uskutečňováno prostřednictvím různých mechanismů. Jedním z nejdůležitějších je fyzikální zapouzdření [45].

Nečistoty obsažené v cementu mohou být převedeny ze stabilizované matrice do kapalného prostředí, jako je voda nebo jiné roztoky, procesem známým jako vyluhování. Laboratorní vyluhovací testy jsou důležité pro získání informací o chemickém složení a mobilitě kontaminujících látek v S/S procesu prokazující případná rizika [45].

Hydratace cementových malt je ovlivněna přítomností těžkých kovů, což může mít za následek ohrožení některých reologických vlastností [46]. Mechanické vlastnosti, jako je například pevnost v tlaku, mohou být ovlivněny přídavkem toxických kovů [47].

U cementových malt zatížených těžkými kovy může docházet ke změně vlastností a dlouhodobé stability a tím ke snížení použitelnosti. Minimalizaci těchto nepříznivých účinků na vlastnosti cementu lze uskutečnit pomocí přísad, kterými jsou například kaolin, metakaolin nebo popílek [48].

2.7 Solidifikace/stabilizace pomocí geopolymerních materiálů

Syntéza geopolymerů může být možností chemické imobilizace Ba, Ca, Cu, Cd, Fe, Ni, P, Pb, Sr, Sn a Zn v odpadech. Některé z těchto prvků může vykazovat určité zadržování geopolymerní síti a mohou být částečně přizpůsobeny geopolymerní struktuře [49].

Avšak za předpokladu geopolymerní syntézy za alkalických podmínek mohou výrazně přispět k inhibici pohyblivosti kovu. Toto chování může být považováno za silnou chemickou retenci spolu s přídavkem mikro-zapouzdřovacího mechanismu [49].

V tomto ohledu může být vyvozeno, že po geopolymeraci kovových odapadů může dojít ke značnému zlepšení životního prostředí. Tato chemická retenční účinnost je v souladu s dalšími studiemi imobilizace těžkých kovů, zejména pro Cd, Cu, Cr (III) a Pb [50].

Naproti tomu vysoká rozpustnost As, V, Mo, Se a W poskytuje důkazy o slabé chemické imobilizaci. Pokud není zajištěné silné a dlouhotrvající fyzikální zapouzdření nemusí být geopolymerace úspěšná pro tyto prvky. Účinnost chemické retence závisí na faktorech: obsahu kovu, přípravě materiálu a vyluhovacích podmínkách (zejména pH) [51].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části této práce jsou popsány suroviny a chemikálie pro přípravu jednotlivých vzorků. Dále jsou uvedeny metody a přístroje využité pro jejich hodnocení.

3.1 Použité chemikálie a suroviny

- NaOH granulovaný
- Destilovaná voda
- Vysokopecní struska Štramberk
- Vysokoteplotní popílek Počerady

3.2 Příprava matric

V této práci byly připravovány série směsí popílku nebo strusky s různým přídavkem NaOH nebo destilované vody. Pro první sérii bylo naváženo 240 g popílku (strusky), 10 g NaOH a byl upravován vodní součinitel w: 0,3; 0,35; 0,4 a 0,45. Pro další sérii bylo naváženo 240 g popílku (strusky), 84 g destilované vody a NaOH byl přidáván v množství: 2,08 %; 3,13 %; 4,17 %; 6,25 %; 8,33 %; 10,42 %; 12,50 %; 14,58 % a 16,67 %. Vztaženo na hmotnost pevné látky.

Vzniklé směsi byly míchány na míchačce po dobu cca 3 minuty. Poté byly připraveny směsi a nality do vymazaných ocelových forem, kde byly ponechány při laboratorní teplotě 24 hodin. Po uplynutí stanovené doby byly trámečky o rozměrech 20x20x100 mm odformovány.

3.3 Stanovení pevnosti v tlaku

Zkoušky připravených trámečků byly prováděny na přístroji DESTEST 3310 od společnosti Beton System. Pro stanovení pevnosti v tlaku byl použit lis BS-300. Pevnost byla měřena po 7 a 28 dnech zrání.

3.4 Vodné výluhy

Vodné výluhy byly prováděny podle normy ČSN EN – 12457-4 po 28 dnech zrání u směsí s obsahem 240 g popílku (strusky), 84 g destilované vody a 25 g NaOH. Nejprve byla zjištěna hmotnost trámečku, který byl následně vložen do nádoby s přídavkem desetinásobku destilované vody. Láhev byla umístěna do třepačky po dobu 24 ± 0,5 hodiny. Otáčení nádoby

probíhalo plynule způsobem „hlava-pata“ na nejnižší stupeň otáček. Po uplynulé době byly láhve se vzorky vyjmuty a částice byly nechány po dobu 15 ± 5 minut sedimentovat. Následně byla provedena filtrace na filtru o pórovitostí 0,45 μm a měření pH filtrátu. Zfiltrovaný výluh byl podroben analýze na emisním spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES).

3.5 Přístroje

3.5.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES)

Metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP OES) je využívána v laboratořích s širokou škálou stanovovaných prvků v jednom vzorku a při analýze velkého počtu vzorků. Využití nachází například v geologii, zemědělství, při tvorbě a kontrole životního prostředí, v chemickém, petrochemické a metalurgickém průmyslu.
Nejrozšířenější aplikací ICP-OES zůstává analýza roztoků, která vyžaduje předchozí převedení pevných vzorků do roztoku. ICP-OES je aplikovatelná při analýze biologických kapalin, tělních tekutin, vod, nafty, olejů půdních výluhů, extraktů a eluátů [52].

Plazmové zdroje využívají stejnosměrných plazmových trysek stabilizovaných stěnami a proudem plynu. Přenos energie do plazmatu je uskutečňován pomocí vysokofrekvenčních polí. Dochází k získání plazmy s vysokou hustotou a teplotou, vytékající z anodových prostorů ke stabilizované katodě. Do místa střetu obou anodových oblastí plazmatu se zavádí aerosol analyzovaného roztoku. Dostatečně vysoká teplota umožňuje excitaci atomových i iontových čar. Komerční přístroje s vysokofrekvenčním buzením využívají pro přenos energie do plazmatu induktivní vazbu.

Výboj ICP vzniká za atmosférického tlaku v proudu plynu, nejčastěji argonu, v soustavě koncentricky uspořádaných žárupevných trubic, umístěných koaxiálně v indukční cívce tvořené dvěma až pěti nejčastěji vodou chlazenými závity. Do cívky je dodávána energie z vysokofrekvenčního generátoru. Výboj je iniciován ionizací vysokofrekvenčním jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru nebo indukčně zahřátým uhlíkem. Vytvořené elektrony jsou urychleny vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem a ionizují nárazem další atomy Ar. Dochází ke vzniku lavinové ionizace ustavující nepřetržitý výboj. Energie je dodávána vysokofrekvenčními proudy indukovanými v povrchové vrstvě plazmatu v toku plazmového plynu plazmovou trubicí v prostoru indukční cívky [52].

Výboj ICP má dvě zásadně odlišné oblasti, a to indukční zónu a analytický kanál. V indukční zóně dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu a v analytickém kanálu je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem [52].

Metoda ICP-OES byla v této práci prováděna pomocí přístroje Ultima 2 od výrobce Horiba Jobin Yvone. Tento přístroj umožňuje pořízení spekter v rozsahu 120 až 80 nm a analýzu až 30 % rozpuštěných látek [53].

Při analýze byl průtok argonu 1 l/min s použitým kónickým zmlžovačem zapojeným do cyklonové mlžné komory.

3.5.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie (SEM) je metoda určena pro pozorování povrchů vzorků. Pod povrchem vzorku se vyskytuje tzv. excitační objem, kde dochází k brzdění primárních elektronů a tím ke vzniku jednotlivých signálů.

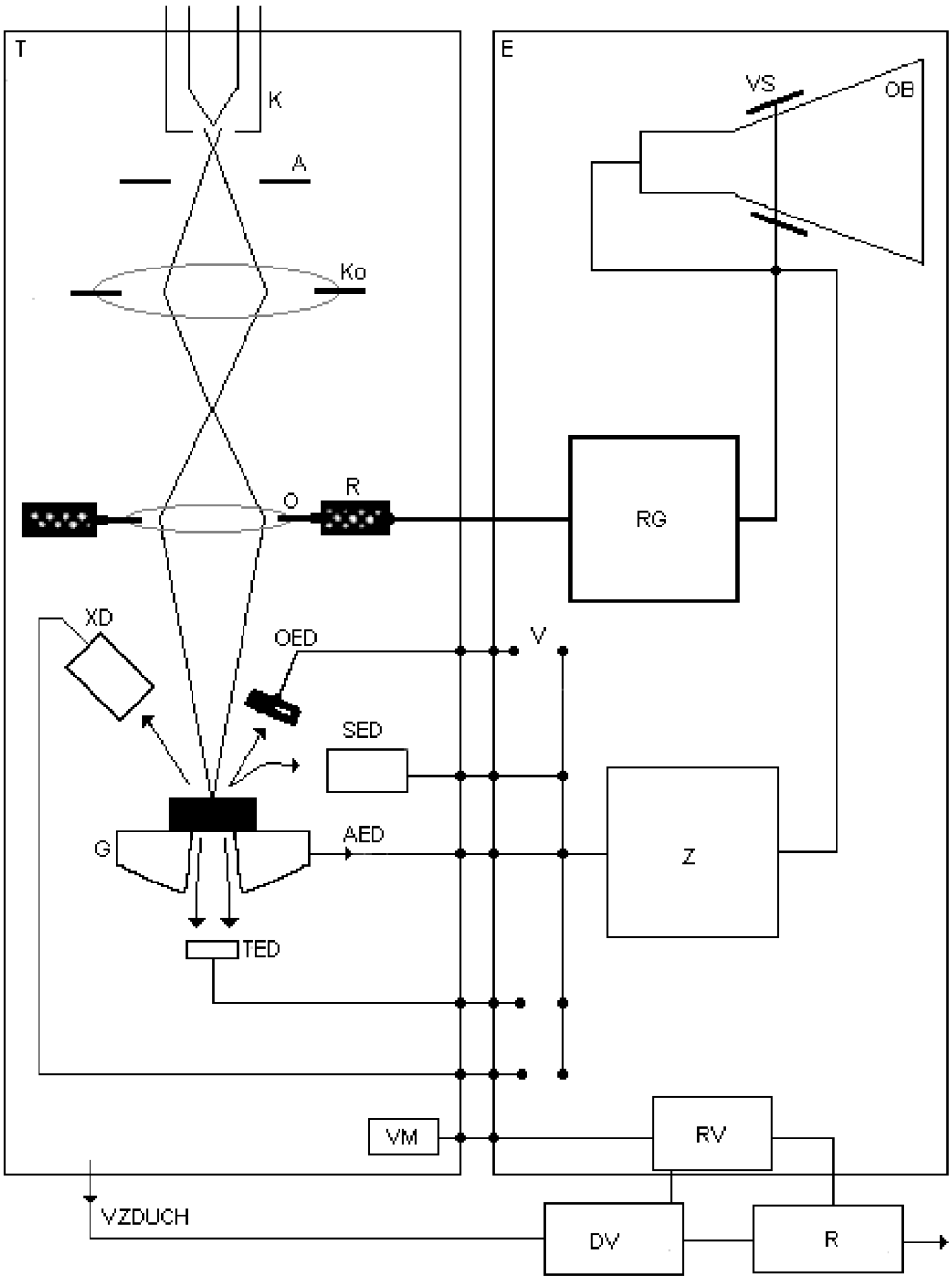
Interakce mezi primárními elektrony a atomy preparátu jsou rozděleny do dvou skupin. První jsou elastické kolize, které zapříčiňují vznik zpětně odražených elektronů a druhé neelastické, při kterých dochází k předávání energie primárních elektronů atomům vzorku a následně uvolnění sekundárních a Augerových elektronů, rentgenového záření a katodoluminiscence.

Výsledný obraz je tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených nebo dopadajících elektronů. V důsledku velké ostrosti při pozorování se světelným mikroskopem, lze v dvojrozměrných fotografiích nalézt trojrozměrný aspekt. Při jejich detekci je možné určit prvkové složení vzorku v dané oblasti nebo v porovnání se standardem určit kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků.

Nejčastěji používaným zdrojem elektronů je žhavené wolframové vlákno. Rozlišovací schopnost u SEM do značné míry závisí na průměru zfokusovaného (zaostřeného) svazku primárních elektronů dopadajících na povrch preparátu a hodnota tohoto průměru je zase výrazně ovlivněna průměrem katody. Proto se její hodnota pohybuje mezi 10 až 15 nm. Přístroje vybaveny autoemisní tryskou, kdy hrot katody má menší průměr a dochází tak k vysoké emisi, mají rozlišovací schopnost pod 5 nm.

Primární elektrony jsou urychleny potenciálem mezi katodou a anodou, která má ve svém středu kruhový otvor, kudy prolétají primární elektrony do soustavy elektromagnetických čoček. Používaná hodnota urychlovacího napětí je do 25 kV. Hlavním úkolem soustavy elektromagnetických čoček v SEM je co nejvíce zmenšit průměr svazku elektronů, které dopadají na povrch preparátu. Soustava čoček je obvykle tvořena jednou nebo dvěma

kondenzorovými čočkami a objektivovou čočkou s proměnou zmenšovací výkonností, která se pohybuje v rozsahu 0 – 10 000x. Elektromagnetickými čočkami zkoncentrovaný paprsek primárních elektronů je před dopadem na povrch preparátů rozpohybován vychylovacími cívkami tak, že pokryje řádky - rastruje - malou plošku [54].



Obrázek 3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) [54]. K– katody, A – anoda, Ko – kondenzor, O – objektiv, R – skenovací cívky, P – preparát, G – goniometrický stolek, TED – detektor transmitovaných elektronů, AED – detektor absorbovaných elektronů, SED – detektor sekundárních elektronů, OED – detektor odtržených elektronů, XD – detektor rentgenového záření, VM – vakuová měrka, VS – vychylovací systém obrazovky, OB –

obrazovka, RG – rastrovací generátor, V – přepínač, Z – zesilovač, RV – regulátor vakua, DV – difúzní vývěva, R – rotační vývěva.

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) je využívám ke zkoumání objemových vzorků, kdy zaostřený elektronový svazek zaostřuje pouze jeden bod vzorku. Zaostřeným svazkem současně s elektronovým svazkem televizní obrazovky dochází k rastrování povrchu vzorku. Intenzita televizní obrazovky je modelována signálem, vzniklým interakcí elektronového svazku a vzorku. Signály silně absorbované ve vzorku, jako jsou například sekundární elektrony o energii několika eV, se jen odrazí z tenké povrchové vrstvy. V tomto případě je rozlišení určeno průměrem osvětlovacího svazku, který má běžně kolem několika nanometrů. V případě signálů s velkou penetrační hloubkou, jako je například rentgenové záření, jsou elektrony detekovatelné z celého objemu vzorku, viz. Obrázek 3 [54].

V této práci byla SEM analýza prováděna za pomoci přístroje ZEISS EVO LS 10 s EDS detektorem, který umožňuje rozlišení až 3 nm a zvětšení v rozsahu 7x – 1000000x. Mikroskop je vybaven nejpřesnějším komerčně vyráběným energo disperzním analyzátorem rentgenového záření (EDS) pro rychlou a vysoce přesnou prvkovou analýzu a prvkové mapování [55].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou popsány výsledky získané v průběhu vytváření dvou sérií směsí složených z vody, alkalického aktivátoru NaOH a práškových pojiv - popílku nebo strusky. V první sérii byl upravován hmotnostní podíl přídavku vody a v druhé sérii přídavek alkalického aktivátoru, zbytek surovin měl stálou hmotnost. Takto připravené směsi (čerstvé i vyzrálé) byly podrobeny zkouškám (pevnosti v tlaku) pro určení jejich mechanických vlastností.

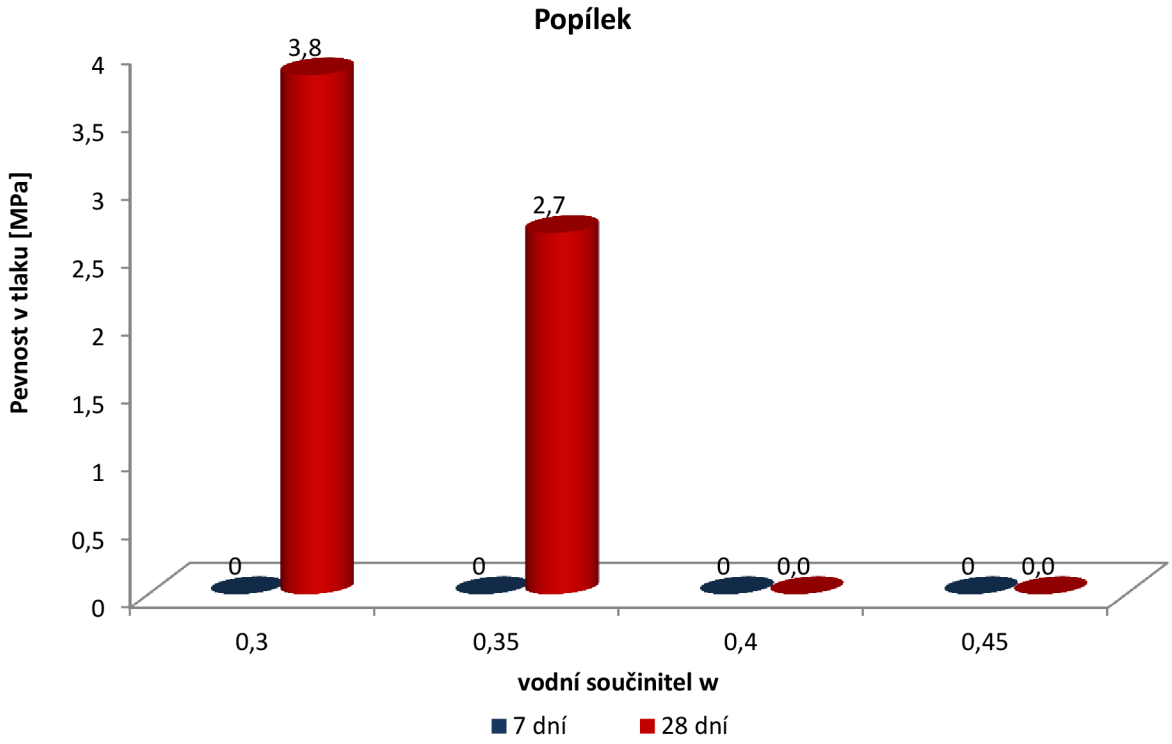
Pro další experimenty, kde byl přidáván mangan nebo nikl, byl vybrán poměr surovin s nejlepšími hodnotami pevností. Po stanovené době 28 dní byly zjištěny a pevnosti v tlaku, také bylo provedeno vyluhování a následně analýza obsahu zkoumaného kovu ve výluhu pomocí metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou OES-ICP. Struktura směsí byla analyzována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie SEM.

4.1 Vliv různého hmotnostního přídavku vody na mechanické vlastnosti

V této části kapitoly jsou uvedeny výsledky z experimentů, kde byla připravována série s různým poměrem vody ke stálé hmotnosti alkalického aktivátoru NaOH a vedlejšího elektrárenského produktu, a to popílku nebo strusky. Po vytvoření jednotlivých směsí byly měřeny pevnosti v tlaku po 7 a 28 dnech.

Tabulka 2 Přehled vývoje pevnosti první série v tlaku s popílkem v závislosti na vodním součiniteli. Složení (popílek 240 g, NaOH 10 g).

Vodní součinitel w	pevnost v tlaku [MPa]	
	7 dní	28 dní
0,30	0	3,8
0,35	0	2,7
0,40	0	0
0,45	0	0



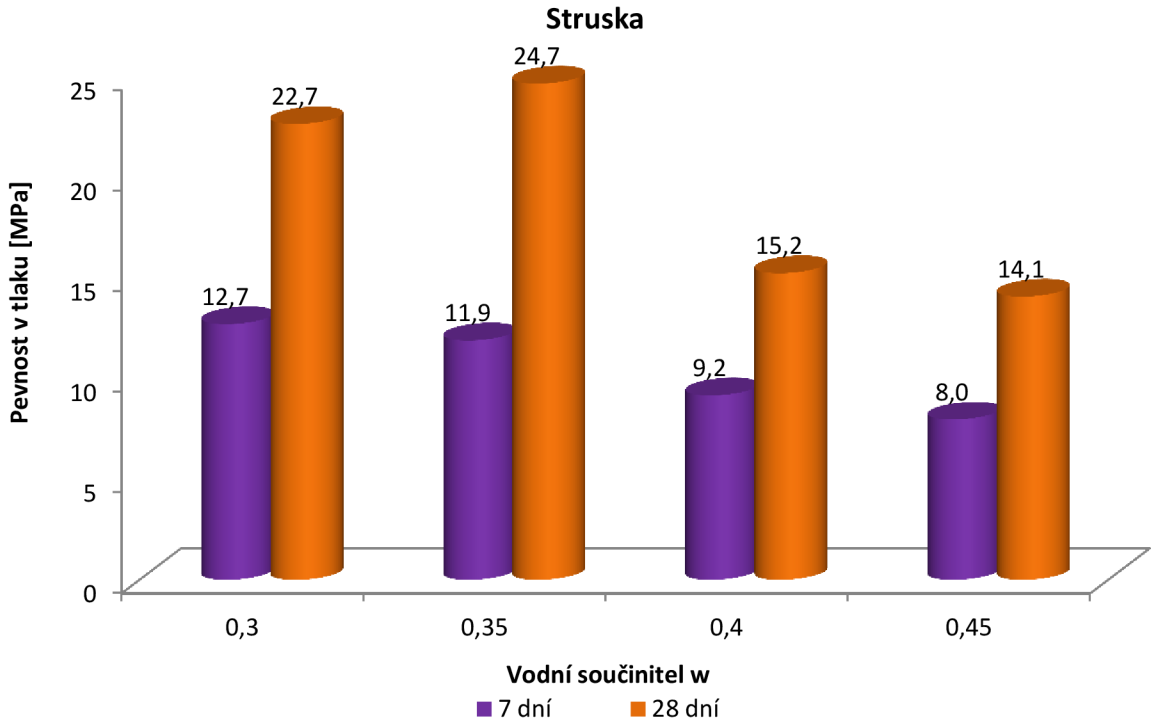
Obrázek 4 *Vývoj pevnosti v tlaku u vzorků s popílkem v závislost na měnícím se vodním součiniteli*

Pevnosti v tlaku byly po 7 dnech nulové, po 28 dnech se nacházely v rozmezí 0 až 3,8 MPa. Nejnižších pevností dosáhly směsi s vodním součinitelem 0,4 a 0,45 s hodnotou 0 MPa a nejvyšší pevnosti byly naměřeny u směsi s vodním součinitelem 0,3 a to 3,8 MPa.

U směsi popílku vyzrálých směsí docházelo s vyššími součiniteli vody k postupnému snižování pevností v tlaku.

Tabulka 3 Přehled vývoje pevnosti první série v tlaku se struskou v závislosti na vodním součiniteli. Složení (struska 240 g, NaOH 10 g).

Vodní součinitel w	pevnost v tlaku [MPa]	
	7 dní	28 dní
0,30	12,7	22,7
0,35	11,9	24,7
0,40	9,2	15,2
0,45	8,0	14,1



Obrázek 5 *Vývoj pevnosti v tlaku u vzorků se struskou v závislost na měnícím se vodním součiniteli*

Pevnosti v tlaku po 7 dnech se pohybovaly v rozmezí 8 až 12,7 MPa, po 28 dnech v rozmezí 14,1 až 24,7 MPa. Nejvyšších pevností po 7 dnech dosáhla směs s vodním součinitelem 0,3, která měla hodnotu 12,7 MPa a po 28 dnech směs s vodním součinitelem 0,35 s hodnotou 24,7 MPa.

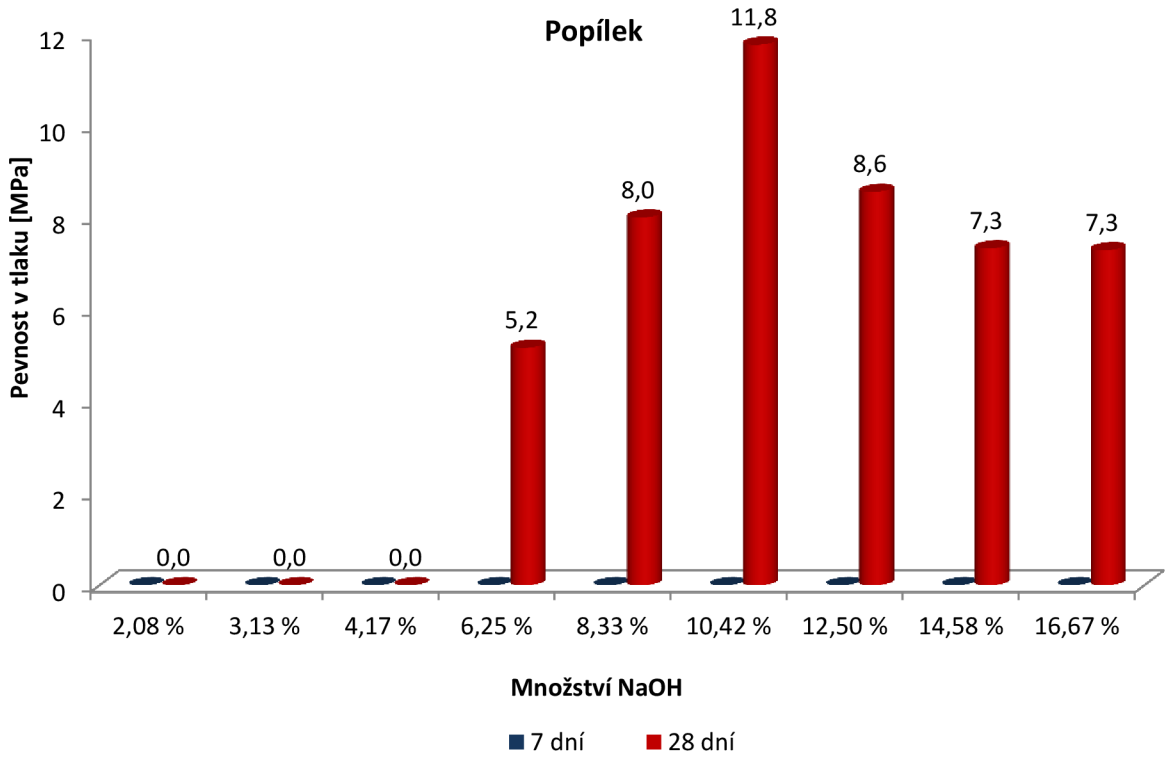
U směsi strusky docházelo s vyššími součiniteli vody k postupnému snižování pevností v tlaku, a to jak u čerstvých tak vyzrálých směsí. Odchylka se nachází u vyzrálé směsi s vodním součinitelem 0,35, kdy směs dosáhla vyšší hodnoty pevnosti v tlaku než se součinitelem 0,3.

4.2 Vliv různého hmotnostního přídavku alkalického aktivátoru (NaOH) na mechanické vlastnosti

V této části kapitoly jsou uvedeny výsledky z experimentů, kde byla připravována série s různým poměrem množství alkalického aktivátoru NaOH ke stálé hmotnosti druhotné energetické suroviny (popílku nebo strusky). Po vytvoření jednotlivých směsí byly měřeny po 7 a 28 dnech pevnosti v tlaku.

Tabulka 4 Přehled vývoje pevnosti druhé série v tlaku s popílkem v závislosti na množství NaOH. Složení (popílek 240 g, voda 84 g).

NaOH [%]	pevnost v tlaku [MPa]	
	7 dní	28 dní
2,08	0	0
3,13	0	0
4,17	0	0
6,25	0	5,2
8,33	0	8,0
10,42	0	11,8
12,50	0	8,6
14,58	0	7,3
16,67	0	7,3



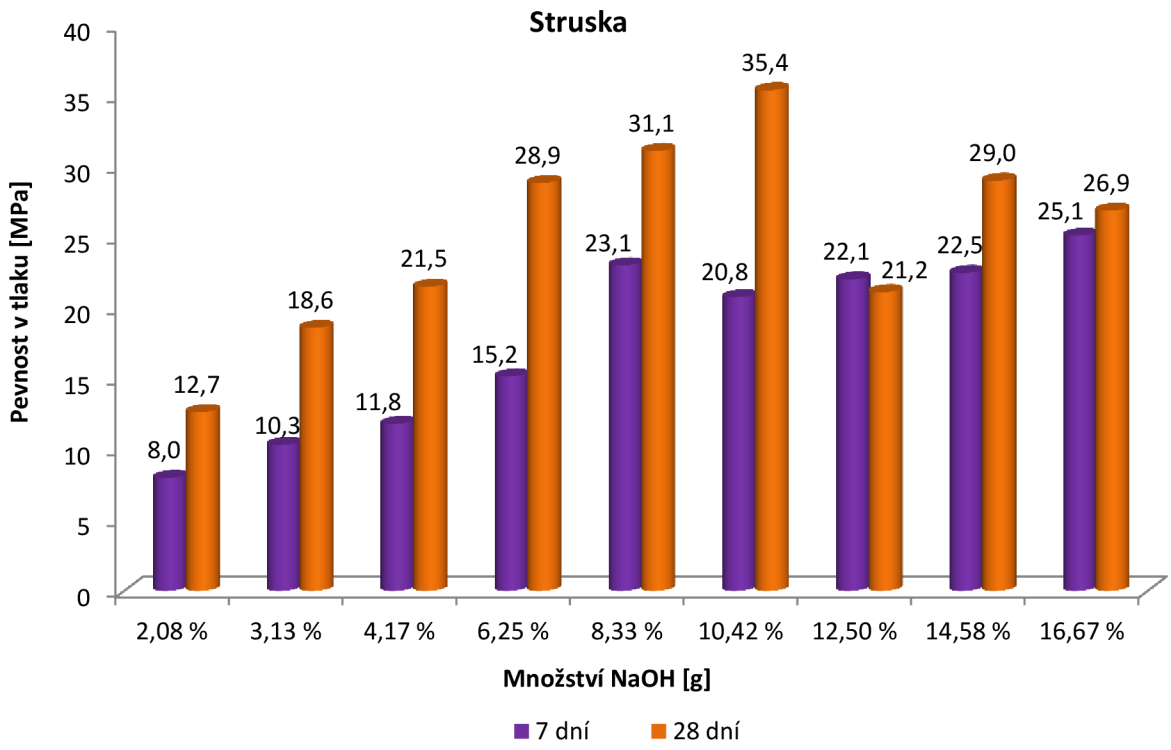
Obrázek 6 *Vývoj pevnosti v tlaku u vzorků s popílkem v závislost na měnícím se množství NaOH*.

Pevnosti v tlaku po 7 dnech byly nulové, po 28 dnech se pohybovaly v rozmezí 0 až 11,8 MPa, kde nejlepších pevností dosáhla směs s množstvím 10,42 % (25 g) NaOH. Tato směs dosáhla nulové počáteční pevnosti, ale poměrně vysoké dlouhodobé pevnosti. Stala se tak vhodnou směsí pro další experimenty s přídavkem kovu.

Při zvyšování přídavků NaOH u vyzrálých směsí docházelo k zvyšování pevností až do hodnoty 11,8 MPa u směsi s 10,42 % (25 g) NaOH, poté s každým vyšším přídavkem NaOH pevnosti v tlaku klesaly.

Tabulka 5 Přehled vývoje pevnosti druhé série v tlaku se struskou v závislosti na množství NaOH. Složení (struska 240 g, voda 84 g).

NaOH [%]	pevnost v tlaku [MPa]	
	7 dní	28 dní
2,08	8	12,7
3,13	10,3	18,6
4,17	11,8	21,5
6,25	15,2	28,9
8,33	23,1	31,1
10,42	20,8	35,4
12,50	22,1	21,2
14,58	22,5	29,0
16,67	25,1	26,9



Obrázek 7 *Vývoj pevnosti v tlaku u vzorků se struskou v závislost na měnícím se množství NaOH*

Pevnosti v tlaku po 7 dnech se pohybovaly v rozmezí 8 až 25,1 MPa, kde nejvyšší pevnosti dosáhla směs s množstvím 16,67 % (40 g) NaOH.

Pevnosti v tlaku čerstvých směsí s každým zvyšujícím se přídavkem NaOH stoupaly až do hodnoty 23,1 MPa u směsi s 8,33 % (20 g) NaOH. Poté pevnosti mírně klesaly až na poslední, která dosáhla nejvyšší pevnosti z celé série.

Po 28 dnech se pevnosti nacházely v rozmezí 12,7 až 35,4 MPa. Pevnosti v tlaku vyzrálých se zvyšujícími se přídavky NaOH stoupaly až do hodnoty 35,4 MPa u směsi 10,42 % (25 g) NaOH. Tato směs dosáhla nejvyšších pevností z celé série a stala se tak vhodnou pro další experimenty s přídavkem kovu. Při dalších přídavcích docházelo k postupnému snižování pevností.

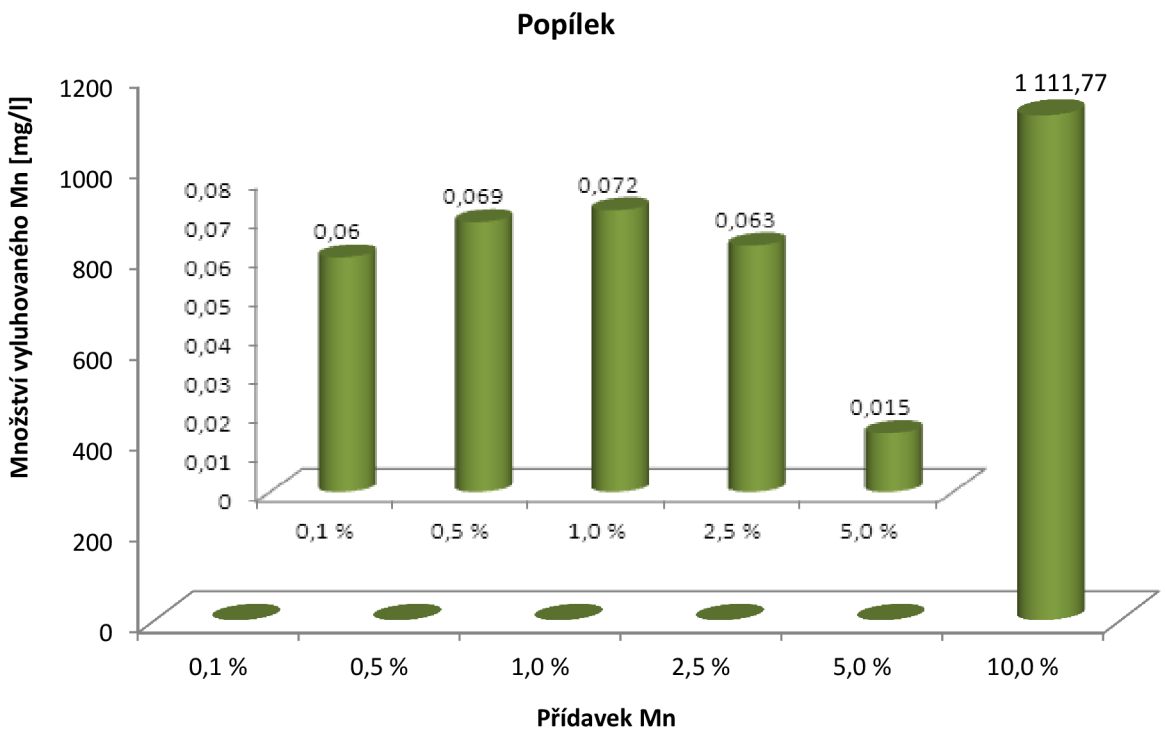
4.3 Vliv různého procentuálního přídavku Mn na pH a mechanické vlastnosti směsi

V této části kapitoly jsou uvedeny výsledky z experimentů, pro které byla vybrána směs s nejlepšími hodnotami pevností v tlaku. Směs obsahovala 240 g popílku nebo strusky, 84 g (w = 0,35) vody a 25 g alkalického aktivátoru NaOH. Do směsi bylo přidáváno různé procentuální množství Mn: 0,1 %; 0,5 %, 1 %, 2,5 %, 5 % a 10 %. Vyzrálé směsí byly podrobeny vyluhování a také byly sledovány mechanické vlastnosti (pevnosti v tlaku). Vodné výluhy byly podstoupeny analýze pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES) a také byla zjištěna hodnota jejich pH. Struktura matrice byla zkoumána pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM).

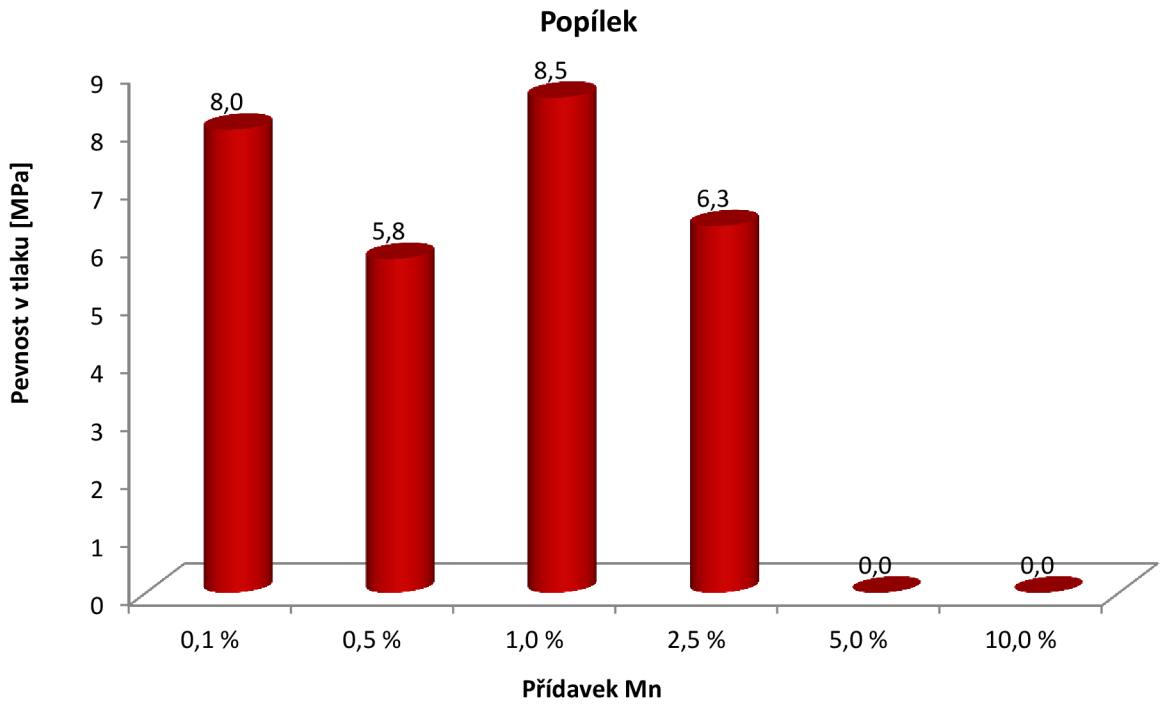
4.3.1 Vliv procentuálního přídavku Mn na mechanické vlastnosti směsi s popílkem, pH a množství Mn uvolněného ve vodném výluhu

Tabulka 6 Přehled uvolněného množství Mn do výluhu, pH vodného výluhu a pevnosti v tlaku u směsí s popílkem.

Přídavek Mn [%]	Množství vyluhovaného Mn [mg/l] - popílek	pH	pevnost v tlaku [MPa]
0,1	0,060	11,19	8,0
0,5	0,069	10,79	5,8
1,0	0,072	10,71	8,5
2,0	0,063	10,83	6,3
5,0	0,015	9,99	0,0
10	1 111,77	7,73	0,0



Obrázek 8 *Množství Mn uvolněné do výluhu v závislosti na měnícím se přídavku Mn.*



Obrázek 9 *Pevnosti v tlaku vyzrálých směsí v závislosti na měnícím se přídavku Mn.*

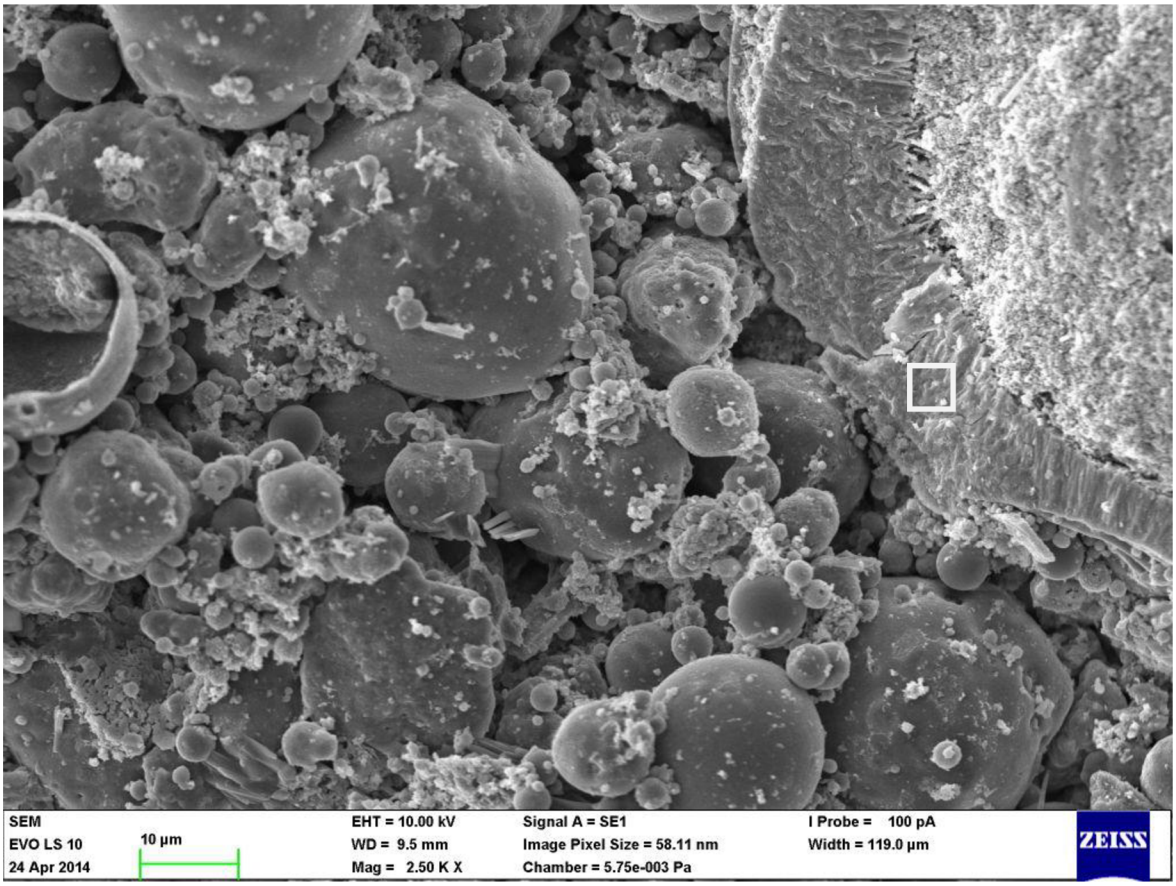
U směsí s přídavky kovu 0,1 %, 0,5 % 1 % byly zjištěny hodnoty pevností v rozmezí 5,8 až 8,5 MPa, z nichž nejvyšší dosáhla směs s přídavkem 1 % kovu. Obsah kovů ve výluhu u těchto směsí se pohybuje v rozmezí 0,060 až 0,072 mg/l, z nichž největší množství je

obsaženo ve výluhu směsi s přídavkem 1 % Mn. Z těchto hodnot lze usoudit, že při nejvyšší hodnotě pevnosti v tlaku nedochází k účinnému zapouzdření kovu.

Ve směsi s 2,5% přídavkem Mn došlo ke snížení obsahu kovu ve vodném výluhu na 0,063 mg/l Mn. V porovnání s předchozími třemi směsmi došlo k lepšímu zapouzdření v matrici.

V případě směsi s přídavkem 5 % kovu, kde vodný výluh obsahoval 0,015 mg/l Mn, došlo k nejúčinnějšímu zapouzdření kovu v matrici. V případě přídavku 10 % kovu byla zjištěna hodnota množství Mn ve výluhu až 1 111,77 mg/l. U těchto směsí byly naměřeny nejnižší hodnoty pevností v tlaku (0 MPa). Matrice byla schopna zadržet přídavek 5 % kovu, vyšší přídavek již nebyl vhodný z důvodu velmi vysokého obsahu kovu ve výluhu. Mechanické vlastnosti obou směsí nejsou vhodné k dalšímu použití.

Hodnoty pH vodných výluhů se pohybovaly v rozmezí 7,73 až 11,19. Nejvyšší hodnoty pH dosáhla směs s 0,1% přídavkem Mn. Z naměřených hodnot lze usoudit, že s každým dalším přídavkem kovu Mn docházelo k postupnému snižování pH. Výjimky tvoří směsi s přídavky 0,1 % a 2,5 % Mn, kdy byla zjištěná hodnota vyšší než hodnota předcházející s nižším přídavkem Mn.



Obrázek 10 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici popílku s přídavkem 2,5 % Mn*

Tabulka 7 Přehled prvkového zastoupení u vzorku popílku s přídavkem 2,5 % Mn

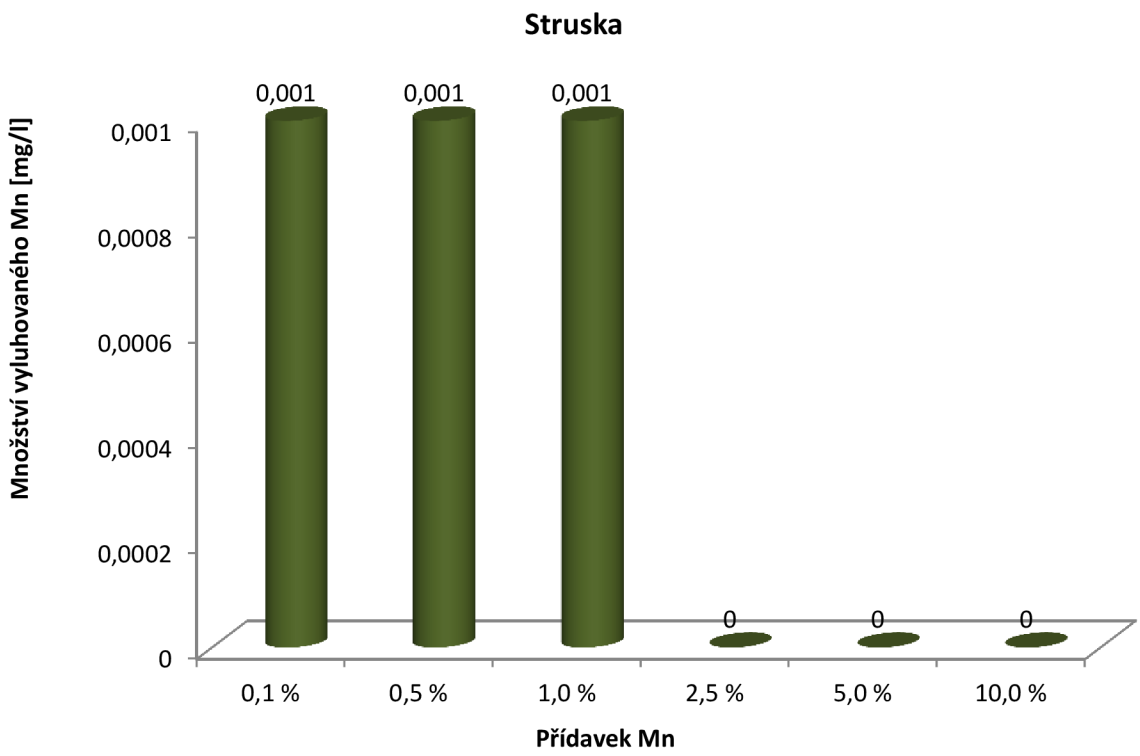
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	7,21	12,56
O	50,26	65,78
Na	3,58	3,26
Mg	0,09	0,08
Al	2,97	2,30
Si	6,13	4,57
K	0,34	0,18
Ca	0,35	0,19
Ti	0,11	0,05
Mn	28,36	10,81
Fe	0,59	0,22
celkově	100	100

Jako reprezentativní snímek ze SEM analýzy bylo vybráno místo s vysokou kumulací přidaného kovu Mn, jehož hmotnostní zastoupení činí v daném místě 28,36 % a atomové 10,81 %.

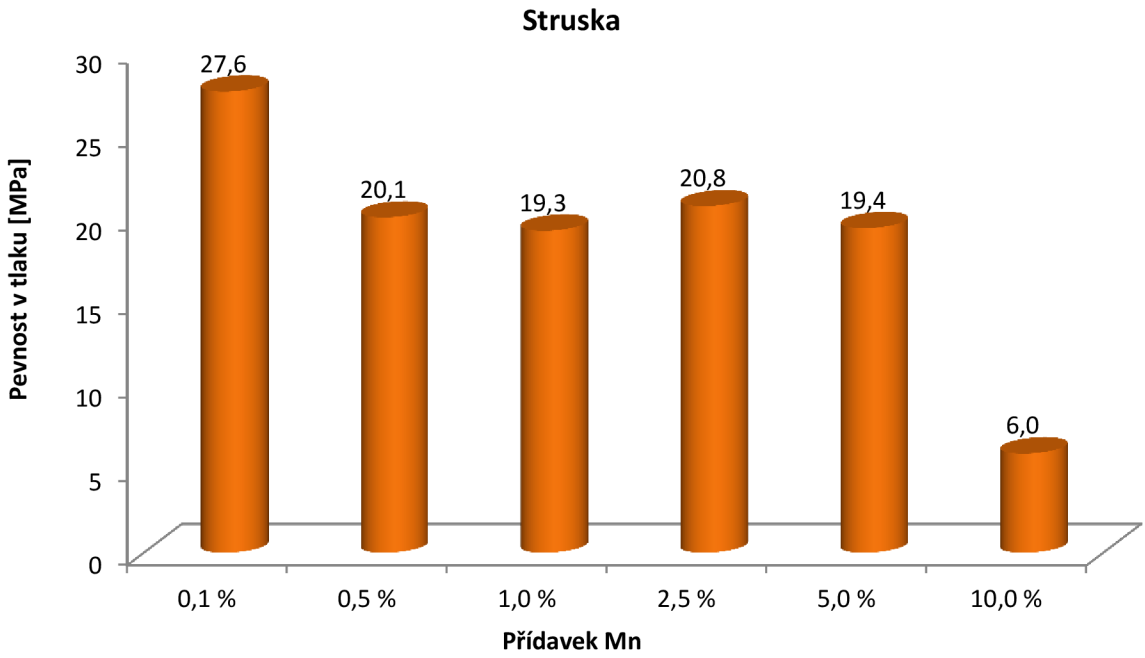
V daném vzorku se také nachází vysoké množství uhlíku a kyslíku. Hmotnostní zastoupení uhlíku činí v daném místě 7,21 % a atomové 12,56 %. V případě kyslíku je to 50,26 % hmotnostních a 65,78 % atomových. SEM analýza není schopna detekovat vodík. Z tohoto důvodu by se dalo předpokládat, že mangan spolu s kyslíkem (popř. vodíkem) vytváří nerozpustné oxidy nebo hydroxidy.

Tabulka 8 Přehled uvolněného množství Mn do výluhu, pH vodného výluhu a pevnosti v tlaku u směsí se struskou.

Přídavek Mn [%]	Množství vyluhovaného Mn [mg/l] - popílek	pH	pevnost v tlaku [MPa]
0,1	0,001	12,13	27,6
0,5	0,001	12,09	20,1
1,0	0,001	11,97	19,3
2,0	0,000	11,84	20,8
5,0	0,000	11,59	19,4
10	0,000	10,12	6,0



Obrázek 11 *Množství Mn uvolněné do výluhu v závislosti na měnícím se přídavku Mn.*

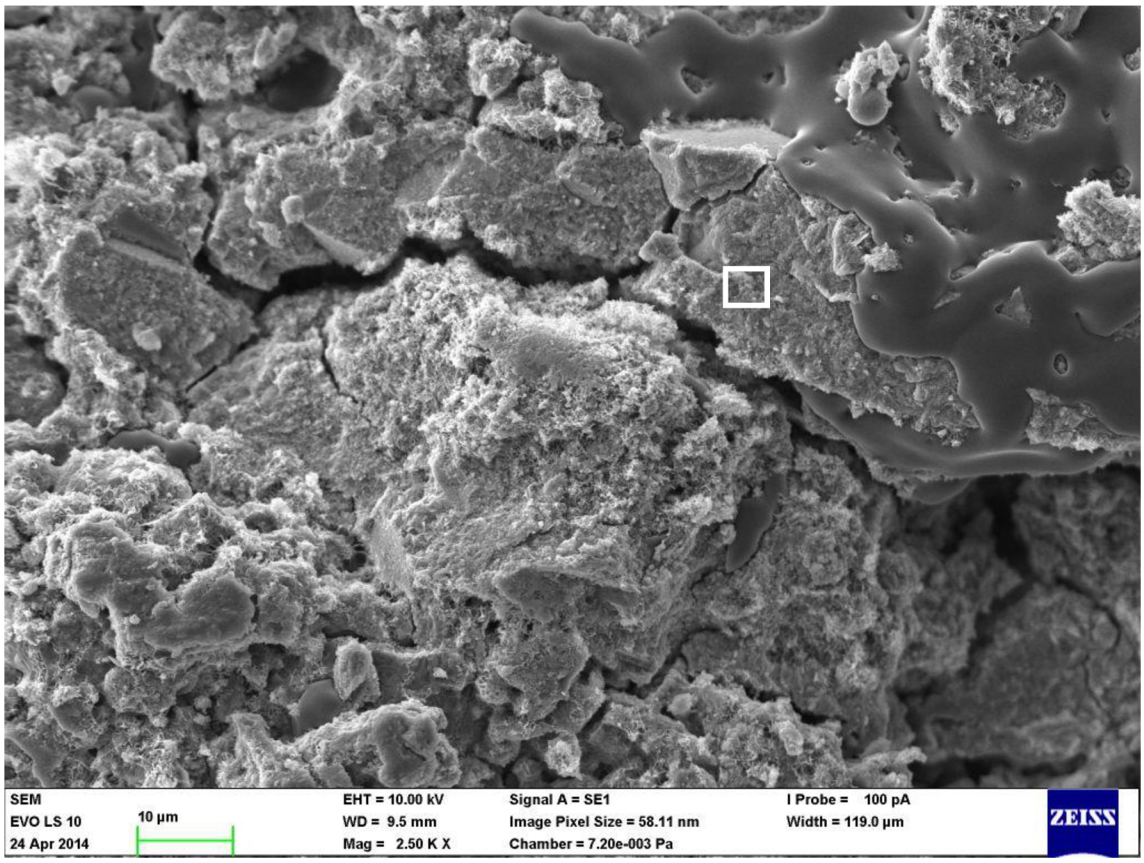


Obrázek 12 *Pevnosti v tlaku vyzrálých směsí v závislosti na měnícím se přídavku Mn.*

U směsí s přídavky kovu 0,1 %, 0,5 % a 1 % bylo zjištěno stejné množství obsahu Mn ve výluhu (0,001 mg/l Mn). Pevnosti v tlaku byly dosaženy v rozmezí 19,3 až 27,6 MPa.

Výluhy směsí s obsahem kovu 2,5 %, 5 % a 10 % neobsahovaly žádné množství uvolněného Mn a došlo tak k dokonalému zadržení kovu v matrici. Mechanické vlastnosti těchto směsí se nacházely v rozmezí 6 až 20,8 MPa. Z grafu lze usoudit, že s každým dalším přídavkem kovu docházelo ke snižování hodnot pevností v tlaku.

Hodnoty pH vodných výluhů se pohybovaly v rozmezí 10,12 až 12,13. Nejvyšší hodnoty měla s 0,1 % přídavkem Mn. Při zvyšujícím se přídavku kovu docházelo k postupnému snižování hodnot pH.



Obrázek 13 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici strusky s přídavkem 2,5 % Mn*

Tabulka 9 Přehled prvkového zastoupení u vzorku strusky s přídavkem 2,5 % Mn

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	5,92	11,09
O	43,55	61,23
Na	9,09	8,89
Mg	0,21	0,20
Al	0,34	0,29
Si	2,27	1,82
K	0,66	0,38
Ca	3,73	2,09
Mn	34,22	14,01
celkově	100	100

Jako reprezentativní snímek ze SEM analýzy bylo vybráno místo s vysokou kumulací přidaného kovu Mn, kdy hmotnostní zastoupení přidaného kovu Mn činí 34,22 % a atomové 14,01 %. Ve výrazně vyšším množství se v daném místě nachází kyslík, jehož hmotnostní zastoupení činí 43,55 % a atomové 61,23 %. Z výsledků lze usoudit, že kyslík s manganem (popř. vodíkem) tvoří nerozpustné oxidy nebo hydroxidy.

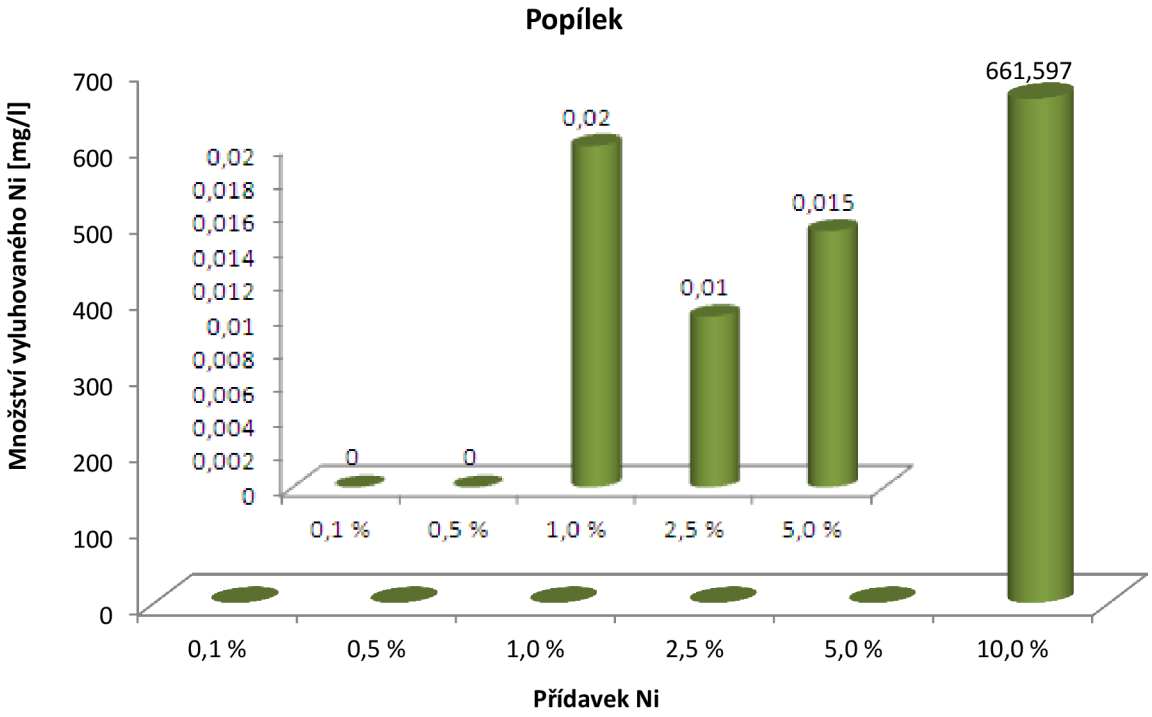
4.4 Vliv různého procentuálního přídavku Ni na pH a mechanické vlastnosti směsi

V této části kapitoly jsou uvedeny výsledky z experimentů, pro které byla vybrána směs s nejlepšími hodnotami pevností v tlaku. Směs obsahovala 240 g popílku nebo strusky, 84 g vody a 25 g alkalického aktivátoru NaOH. Do směsi bylo přidáváno různé procentuální množství Ni. Vyzrálé směsí byly podrobeny vyluhování a také byly sledovány mechanické vlastnosti (pevnosti v tlaku). Vodné výluhy byly podstoupeny analýze pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES) a také byla zjištěna hodnota jejich pH. Struktura matrice byla zkoumána pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM).

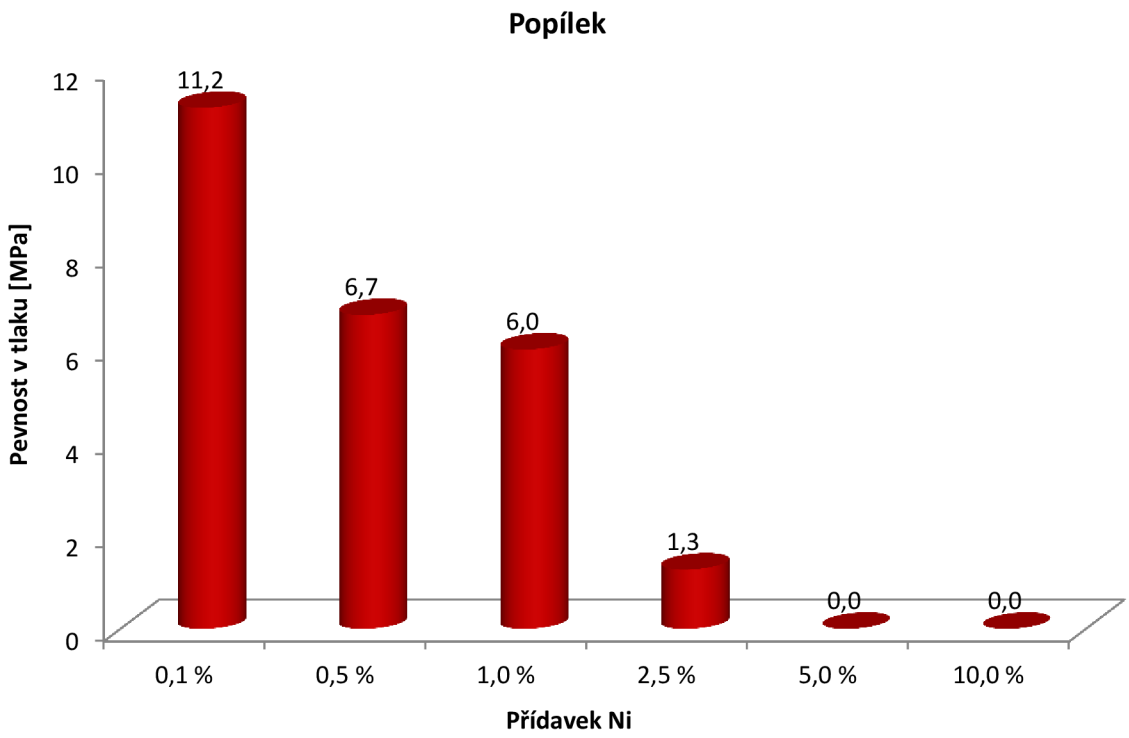
4.4.1 Vliv procentuálního přídavku Ni na mechanické vlastnosti směsi s popílkem, pH a množství Ni uvolněného ve vodném výluhu

Tabulka 10 Přehled uvolněného množství Ni do výluhu, pH vodného výluhu a pevnosti v tlaku u směsí s popílkem.

Přídavek Ni [%]	Množství vyluhovaného Ni [mg/l] - popílek	pH	pevnost v tlaku [MPa]
0,1	0	11,26	11,2
0,5	0	10,08	6,7
1,0	0,02	10,79	6
2,0	0,01	10,37	1,3
5,0	0,015	10,08	0
10	661,597	7,38	0



Obrázek 14 *Množství Ni uvolněné do výluhu v závislosti na měnícím se přídavku Ni.*



Obrázek 15 *Pevnosti v tlaku vyzrálých směsí popílku v závislosti na měnícím se přídavku Ni.*

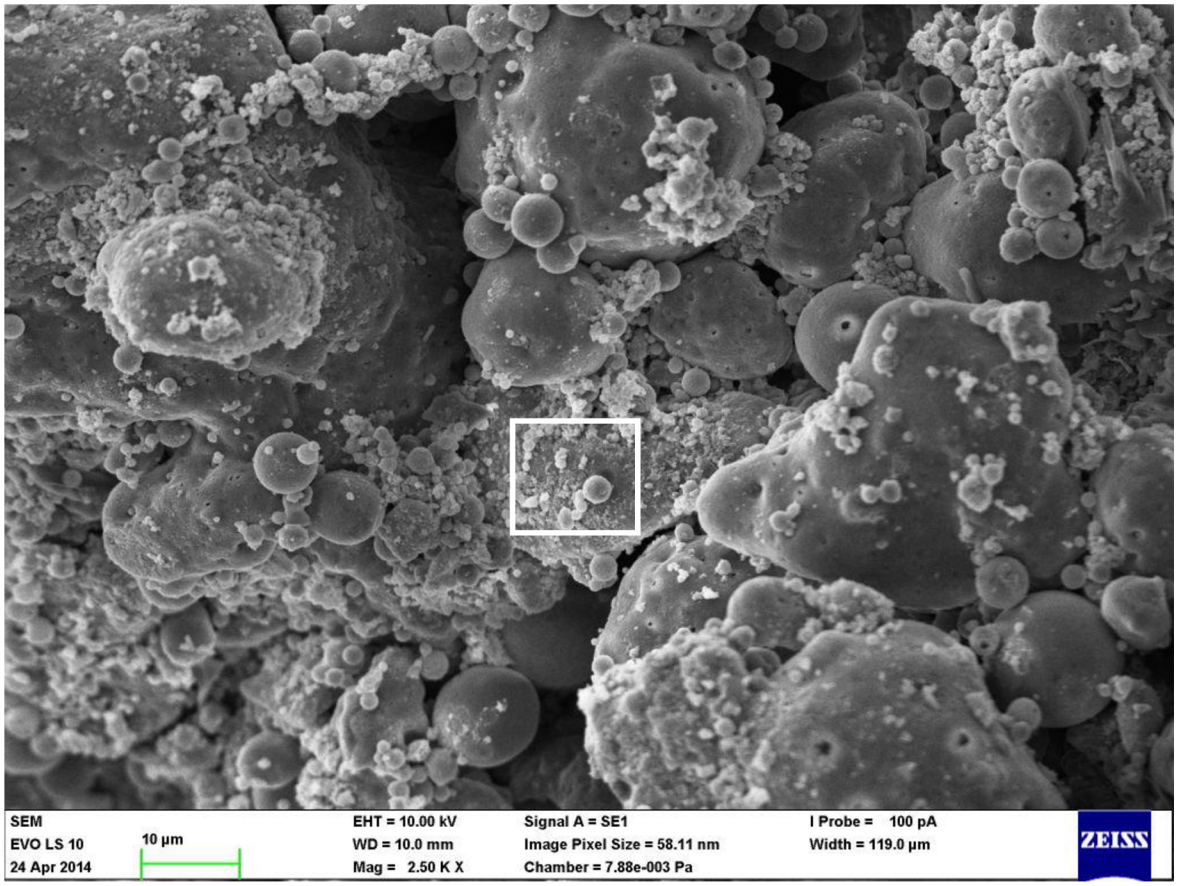
Ve směsi s přídavkem 0,1 % a 0,5 % Ni nebyl zjištěn obsah Ni ve vodném výluhu, došlo tak k dokonalému zapouzdření v matrici. Směs s 0,1 % Ni také vykazovala nejvyšší hodnotu pevnosti v tlaku a to 11,2 MPa a také nejvyšší hodnotu pH 11,26. V případě nejmenšího

přídavku 0,1 % došlo ke zvýšení pevností v tlaku ve srovnání se směsí bez přídavku kovu. V případě přídavku 0,5 % Ni došlo k podstatnému snížení pevnosti v tlaku až na hodnotu 6,7 MPa. Důsledkem přídavku malého množství Ni byl kov matricí nejlépe zadržen.

Při dalších přídavcích kovu docházelo ke snižování mechanických vlastností. V případě přídavku 1 % Ni byl obsah kovu ve výluhu 0,02 mg/l, při přídavku 2,5 % Ni byl obsah kovu 0,01 mg/l a při přídavku 5 % byl obsah kovu 0,015 mg/l. Z uvedených tří směsí byl nejlépe zapouzdřen 2,5% přídavek kovu. Tato směs vykazovala nízké pevnosti v tlaku 1,3 MPa, hodnota pH vodného výluhu byla 10,37.

V posledním případě bylo přidáno 10 % Ni. Obsah ve vodném výluhu byl až 661,597 mg/l. Došlo tak k nejméně dokonalému zapouzdření v matrici. Mechanické vlastnosti byly nulové. Vodný výluh směsi také vykazoval nejnižší hodnotu pH.

Z grafů lze vyčíst, že s každým přídavkem Ni docházelo ke snižování mechanických vlastností – pevností v tlaku a také k postupnému snižování pH.



Obrázek 16 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici popílku s přídavkem 2,5 % Ni*

Tabulka 11 Přehled prvkového zastoupení u vzorku popílku s přídavkem 2,5 % Ni

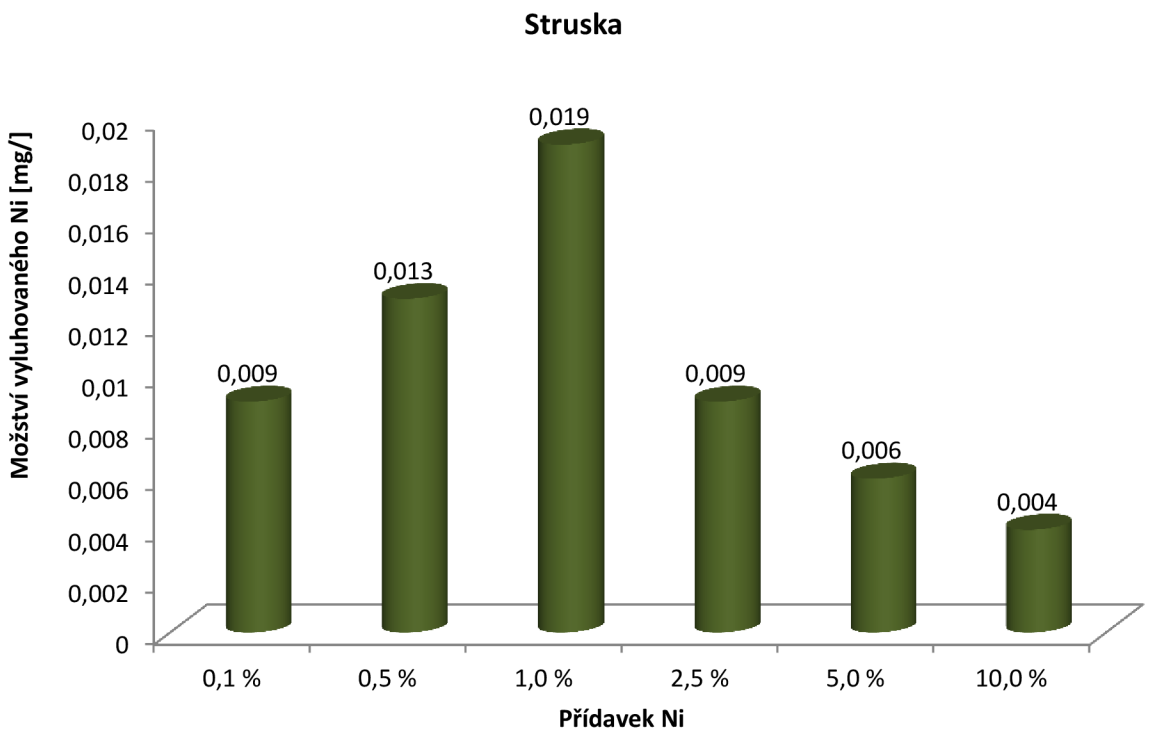
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	9,40	15,20
O	49,77	60,42
Na	7,04	5,94
Mg	0,42	0,33
Al	5,42	3,90
Si	12,84	8,88
K	0,70	0,35
Ca	0,97	0,47
Ti	0,43	0,17
Fe	1,35	0,47
Ni	11,66	3,86
celkově	100	100

Jako reprezentativní snímek ze SEM analýzy byl vybrán v místě s vysokou kumulací přidaného kovu Ni, která činí v daném místě 11,66 % hmotnostních a 3,86 % atomových. Další výrazné prvkové zastoupení činí uhlík a kyslík. Hmotnostní zastoupení uhlíku je v daném místě 9,40 % a atomové 15,20 %. Hmotnostní zastoupení kyslíku činí 49,77 % a atomové 60,42 %. Z výsledků lze usoudit, že nikl s kyslíkem (popř. s vodíkem) tvoří v matrici nerozpustné hydroxidy nebo oxidy.

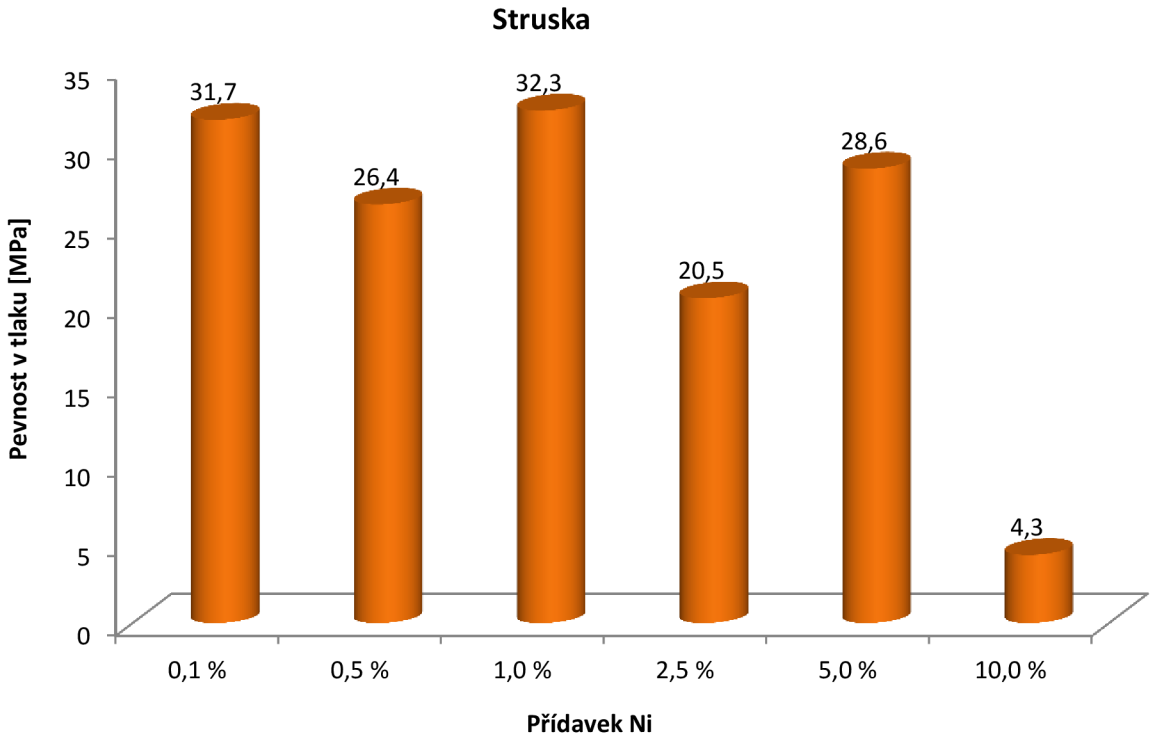
4.4.2 Vliv procentuálního přídavku Ni na mechanické vlastnosti směsi se struskou, pH a množství Ni uvolněného ve vodném výluhu

Tabulka 12 Přehled uvolněného množství Ni do výluhu, pH vodného výluhu a pevnosti v tlaku u směsí se struskou.

Přídavek Ni [%]	Množství vyluhovaného Ni [mg/l] - struska	pH	pevnost v tlaku [MPa]
0,1	0,009	12,17	31,7
0,5	0,013	12,18	26,4
1,0	0,019	12,45	32,3
2,0	0,009	12,09	20,5
5,0	0,006	11,82	28,6
10	0,004	10,95	4,3



Obrázek 17 *Množství Ni uvolněné do výluhu v závislosti na měnícím se přídavku Ni.*



Obrázek 18 *Pevnosti v tlaku vyzrálých směsí strusky v závislosti na měnícím se přídavku Ni.*

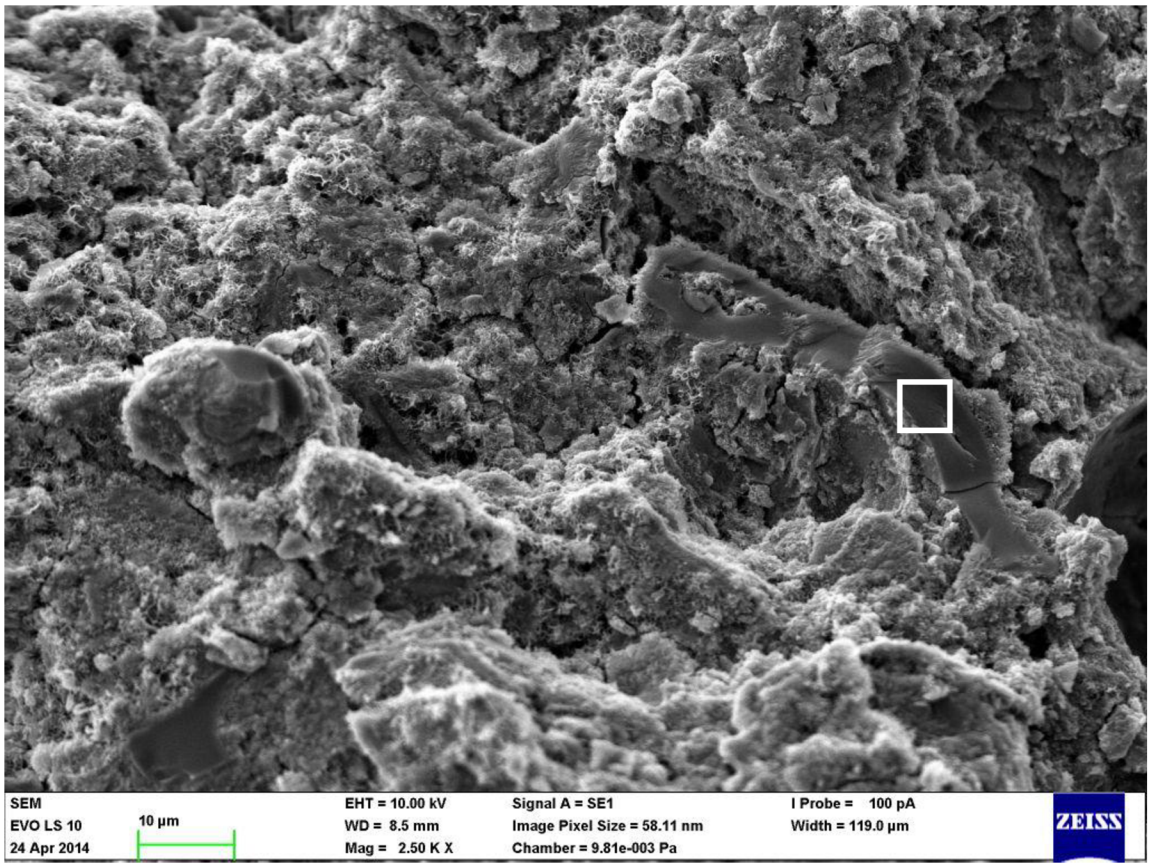
V případě přídavku 0,1 % Ni byl obsah kovu ve výluhu 0,009 mg/l Ni. Při přídavku 0,5 % Ni bylo ve vodném výluhu zjištěno 0,013 mg/l a při přídavku 1 % Ni vodný výluh

obsahoval 0,019 mg/l. Vodné výluhy všech tří směsí (0 %, 0,1 % a 0,5 % Ni) měly přibližně stejnou hodnotu pH (12,18). Pevnosti v tlaku se pohybovaly v rozmezí 26,4 až 31,7 MPa, z nichž směs s přídavkem 0,1 % Ni měla hodnotu pevnosti nejvyšší.

V případě přídavku 1 % Ni vodný výluh obsahoval 0,019 mg/l, což bylo nejvíce z celé série. Hodnota pH výluhu 12,45 a pevnosti v tlaku 32,3 MPa vyzrálé směsi byly taktéž z celé série nejvyšší. V tomto případě došlo k nejméně účinnému zapouzdření Ni v matrici i přes vysokou hodnotu pH.

Při dalších přídavcích Ni docházelo k postupnému snižování obsahu kovu ve vodném výluhu a také hodnota pH postupně klesala. Směs s přídavkem 2,5 % kovu obsahoval ve výluhu 0,009 mg/l, hodnota pH výluhu byla 12,09 a pevnost v tlaku 20,5 MPa. Při přídavku 5 % kovu byl obsah Ni ve výluhu 0,006 mg/l, hodnota pH 11,82 a pevnost v tlaku 28,64 byla třetí nejvyšší z celé série. Vodný výluh při přídavku 10 % kovu obsahoval 0,004 mg/l Ni, hodnoty pH 10,95 a pevnosti v tlaku 4,3 MPa byly z celé série nejnižší.

Z grafů lze usoudit, že při dosažení vysokých pevností vyzrálé směsi nedocházelo k účinnému zapouzdření, při nižších pevnostech tomu bylo naopak.



Obrázek 19 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici strusky s přídavkem 2,5 % Ni*

Tabulka 13 Přehled prvkového zastoupení u vzorku strusky s přídavkem 2,5 % Ni

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	7,43	16,18
O	29,69	48,56
Na	4,59	5,23
Mg	0,44	0,47
Al	2,75	2,67
Si	1,49	1,38
S	1,45	1,18
K	0,29	0,19
Ca	4,77	3,12
Mn	0,22	0,10
Ni	46,89	20,91
celkově	100	100

Jako reprezentativní snímek ze SEM analýzy bylo vybráno místo s vysokou kumulací přidaného kovu Ni, jehož hmotnostní zastoupení v daném místě činí 46,89 % a atomové zastoupení činí 20,91 %.

Dalšími výrazně zastoupenými prvky jsou uhlík a kyslík. Hmotnostní zastoupení uhlíku v daném místě činí 7,43 % a atomové zastoupení 16,18 %. V případě kyslíku je to 29,69 % hmotnostních a 48,56 % atomových. Z výsledků lze předpokládat, že nikl s kyslíkem (popř. s vodíkem) tvoří v matrici nerozpustné hydroxidy nebo oxidy.

5 ZÁVĚR

Náplní této bakalářské práce bylo stanovit a porovnat vyluhovatelnost těžkých kovů z různých typů alkalicky aktivovaných alumino-silikátových systémů (vysokoteplotního popílku, vysokopecní strusky).

Nejprve byly připraveny dvě série složené z vody, alkalického aktivátoru NaOH a práškového pojiva – popílku nebo strusky. V první sérii byly připraveny čtyři vzorky a byl upravován vodní součinitel. V druhé sérii bylo připraveno devět vzorků, kde byl upravován přídavek NaOH. U každé směsi (čerstvé i vyzrálé) byla měřena pevnost v tlaku. Směs s nejlepšími mechanickými vlastnostmi byla vybrána pro další experimenty s přídavky kovu. Směs splňující tyto požadavky byla složena z 10,42 % (25 g) alkalického aktivátoru, 84 g vody (w = 0,35) a 240 g popílku nebo strusky. Tato směs v obou případech (jak u popílku, tak u strusky) dosahovala po 28 dnech nejvyšších pevností v tlaku.

Cílem dalších experimentů bylo vytvořit směs popílku nebo strusky s různým procentuálním přídavkem kovu (Mn nebo Ni). Přídavky kovu: 0,1 %; 0,5 %, 1 %, 2,5 %, 5 % a 10 %. Vyzrálé směsi byly podrobeny vyluhovacím testům dle normy ČSN EN – 12457-4, kdy bylo měřeno pH vodného výluhu a analyzováno složení pomocí ICP-OES. U vyzrálých směsí byla měřena pevnost v tlaku a struktura matrice byla analyzována pomocí metody SEM s detektorem EDS.

Směs popílku dokázala zadržet přídavek Mn v matrici od 0,1 % do 5 %, kdy nedocházelo téměř k žádnému uvolňování do vodného roztoku. Hodnoty se pohybovaly v rozmezí 0,015 – 0,072 mg/l. V případě přídavku 10 % Mn docházelo k masivnímu uvolňování a to až v množství 1111,77 mg/l. V případě strusky bylo množství vyluhovaného zanedbatelné, hodnoty se pohybovaly v rozmezí 0 – 0,001 mg/l. Z těchto výsledků lze usoudit, že v případě strusky došlo k dokonalému zapouzdření Mn v matrici.

Při přídavku Ni v případě popílku nedocházelo v rozmezí 0,1 – 5 % k téměř žádnému vyluhování kovu do vodného roztoku a došlo tak dokonalému zapouzdření kovu v matrici. Hodnoty se pohybovaly v rozmezí 0 – 0,02 mg/l. Při přídavku 10 % kovu již nedocházelo k účinnému zapouzdření ale k silnému uvolňování Ni do vodného roztoku a to až v množství 661,597 mg/l. Ve směsi se struskou bylo množství Ni uvolněné do vodného výluhu minimální, pohybovalo se v rozmezí 0,004 – 0,019 mg/l.

Účinnějšího zapouzdření bylo dosaženo v případě použití strusky, kdy byly v matrici účinně zadrženy všechny procentuální přídavky kovu.

Za použití SEM analýzy byla zjišťována struktura dané matrice s přídavky 2,5 % kovu (Mn nebo Ni). Ze získaných snímků byly vybrány místa s vysokou kumulací přidaného kovu.

V případě přídavku Mn u popílku činilo hmotnostní zastoupení daného kovu 28,36 % a u strusky 34,22 %. Při přídavku Ni u směsi s popílkem bylo hmotnostní zastoupení 11,66 % Ni a u směsi se struskou 46,89 % Ni. Z výsledků lze usoudit, že k lepší kumulaci daného kovu docházelo u směsí se struskou. V obou případech (při přídavku Mn nebo Ni) byl nejvýrazněji zastoupeným prvkem kyslík. SEM analýza není schopna detekovat vodík, z čehož by se dal předpokládat vznik nerozpustných oxidů nebo hydroxidů těchto kovů.

6 LITERATURA

[1] Davidovits J., Geopolymer, France.: Institut Géopolymère, 2008, ISBN 13: 9782951482012, ISBN 10: 2-9514820-1-9

[2] Purdon AO. *The action of alkalis on blast furnace slag*. J Soc Chem, Ind 1940; 59:191–202.

[3] Glukhovsky VD. Soil silicates. Kiev, USSR: Gostroiizdat Publish; 1959.

[4] Fernández-Jimenéz A., Palomo A., Criado M. (2005d) *„Microstrusture development of alkali-activated fly ash cement. A descriptive model“* Cement and Concrete Research 35, 1204-1209.

[5] Glukhovsky VD, Rostovskaja GS, Rumyna GV. *High strength slag alkaline cements. In: Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement*, vol. 3; 1980. p. 164–8.

[6] Davidovits J. *Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites.* SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center; 1979. p. 151–4.

[7] Davidovits J. Geopolymer chemistry and sustainable development. *The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry*. In: Proceedings of 2005 geopolymere conference, vol. 1; 2005. p. 9–15.

[8] Talling B., Brandštetr J. in: Progress in Cement and Concrete, Volume 4*: Mineral admixtures in cement and concrete,* p. 297-339, editors S.L.Sarkar and S.N.Ghosh, ABI Books Private Ltd., New Delhi 1993.

[9] Škvára F.: *„Gypsum-free portland cement pastes with low water-to-cement ratio“*, MRS Symp.Proc. Vol. 370 „Microstructure of Cement-based systems/Bonding and Interfacesin Cementitious Materials“, p. 153-158, editors S. Diamond, S. Mindess, Materials Research Society, Pittsburgh 1994

[10] Davidovits J.: *„Properties of geopolymer cements“*, Proc. 1st Intern.Conf. „Alkaline cements and concretes“, Vol.1., p. 131-150, VIPOL Stock Comp. Kiev 1994

[11] Allahverdi A., Škvára F.*:"Acid corrosion of geopolymeric cements",* Proc. 7th CANMET Intern. Conf on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete 2001, Vol. 2. p. 561-579

[12] Van Jaarsveld J.G.S, Van Deventer J.S. J., Lorenzen L.: *The potential use of geoplymeric materials to immobilise toxic materials*, Part I., Miner. Eng. 10, 659-669 (1997), Part II ,12, 75-91(1999)

[13] Škvára F., Šlosar J., Bohunek J., Marková A.: *Alkali-activated fly ash geopolymeric materials*, Department of Glass and Ceramics, ITC Praha, 2003

[14] Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications. 2nd ed. Institut Géopolymère (GeopolymerInstitute) : Saint-Quentin, France, 2008. ISBN 2-9514820-1-9.

[15] Alkalicky aktivované materiály geopolymery [online] cit. 16. 10. 2009. Dostupné z http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf

[16] Fernández-Jiménez A., Palomo A., Alonso M. M., (2005), „*Alkali Activation pf fly ashes: Mechanisms of reaction*", 2nd Inter. Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno, Czech Republic

[17] Duxon P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., Van Deventer J.S.J., (2007a), *„Geopolymer technology: the current state of the art"*, J. Mat. Sci. 42 (9) 2917-2933.

[18] Palomo A., Fernández-Jiménez A., (2011), „*Alkaline activation, procedur for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications*", World of Coal Ash Conference, Denver, USA

[19] Duxson P., Lukey G. C., Separovic F. van Deventer J. S. J., (2005), *„Effect of alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels",* Ind. Eng. Chem. Res., 44, 832-839.

[20] Škvára, F., (2007), *Alkali activated materials or geopolymers?,* Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology Prague, Ceramics − Silikáty 51 (3) 173-177.

[21] Davidovits J. Geopolymer chemistry and sustainable development. *The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry.* In: Proceedings of 2005 geopolymere conference, vol. 1; 2005. p. 9–15.

[22] F. Collins, J.G. Sanjayan, *Effects of ultra-finematerials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder*, Cem. Concr. Res. 29 (1999), 459–462.

[23] L. Zuda, R. Černý, *Measurement of linear thermal expansion coefficient of alkali-activated aluminosilicate composites up to 1000 °C*, Cem. Concr. Comp. 31 (2009) 263–267.

[24] S.A. Bernal, R.Mejía de Gutiérrez, A.L. Pedraza, J.L. Provis, E.D. Rodriguez, S. Delvasto, *Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes*, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 1–8.

[25] Jambunathan N., Sanjayan. J.G., Pan. Z., Li. G., Liu. Y., Korayem. A.H., Duan. W.H., Collins. F.: *The role of alumina on performance of alkali-activated slag paste exposed to 50 °C*, Cement and Concrete Research 54 (2013) 143-150

[26] S.-D. Wang, X.-C. Pu, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, *Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems*, Adv. Cem. Res. 7 (1995) 93–102.

[27] Brandštetr J.., Krivenko P. Alkalické cementy a betony, SILIKA 2000, roč. 10, s. 26-28

[28] Frýbortová I.: *Vliv složení a množství draselného aktivátoru na mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných strusek*, Juniorstav 2008

[29] Makarius M.: *Výroba surového železa*. Díl II. SNTL, Praha 1962

[30] Chen W., Browers H.J.H. *The Hydration of Slag, part 1: Reaction Models for Alkali-Activated Slag*, J Mater Sci, 2007, p. 428-443

[31] Fečko, P., Kušnierová, M., Lyčková, B., Čablík, V., Farkašová, A. *Popílky*. 1.vyd. Ostrava: VŠB-TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 2003. ISBN 80-248-0327-5.

[32] *Statistická ročenka životního prostředí ČR, str. 337. MŽP ČR, ČÚ Praha 1996.*

[33] *Použití popílku v cementobetonovém krytu pozemní komunikace. Silmos [online]. 2014 [cit. 2014-03-10]. Dostupné z: www.silmos.cz/file.php?id=1064*

[34] Minář L., Beneš L., *Předpoklady využití popílku při alkalické aktivaci*, 11th International Conference, Pardubice: University of Pardubice, 2012.

[35] Kalivoda, K., Juniorstav 2007: 9. odborná konference doktorského studia = 9th professional Conference of Postgraduate Students: sborník anotaci: 24. 1. 2007. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2007, 254-261 s. ISBN 978-80-214-3337-3.

[36] Donatello, S., Tyrer., Cheeseman, C. R *Comparison of test methods to assess pozzolanic aktivity*. Cement and Concrete Composites, 2010, vol. 32, no. 2, p. 121-127.

[37] Rovnaníková, P. Omítky. 1. Vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2002. 89 s. ISBN 80-86657-00-0.

[38] Popílek a jeho použití do betonu. Svaz výrobců cemetů ČR [online]. 2014 [cit. 2014-02-16]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf

[39] Fernández-Jiménez A., Palomo A., López-Hombrados C., (2006c), „Some engineering properties of alkali activated fly ash concrete“, ACI Materials Journal 103 (2), 106-112

[40] Bakharev T., (2005b), *„Resistance of geopolymer materials to acid attack“* Cement and Conr. Res. 35, 658-670.

[41] Fernandez_Jimenez A., Palomo A., Pastor, JY, A. Martin (2008), „*New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures*“, Journal Of The American Ceramic Society, 91, (10), 3308-3314.

[42] Shi, C., Krivenko, P. V., Roy, D.: *Alkali-Activated Cements and Concretes.* Taylor & Francis. New York. 2006. pp. 376. ISBN 0-415-70004-3

[43] KURAŠ, Mečislav. *Odpady, jejich využití a znečišťování.* 1. vyd. Praha: Český ekologický ústav, 1994, 241 s. ISBN 80-850-8732-4.

[44] C. Y. Yin, H. B. Mahmudb, M. G. Shaaban, *Stabilization/solidification of leadcontaminated soil using cement and rice husk ash,* J. Hazard. Mater. 137 (2006) 1758–1764.

[45] X. D. Li, C. S. Poon, H. Sun, M. C. Lo, D.W. Kirk, *Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials,* J. Hazard. Mater. 82 (2001) 215–230.

[46] V. A. Rossetti, F. Medici, Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration, setting and hardening, Cem. Concr. Res. 25 (1996) 1147–1152.

[47] N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts, Cem. Concr. Compos. 32 (2010) 563–570.

[48] S. Bagosi, L. J. Csetenyi, Immobilization of caesium-loaded ion exchange resins in zeolite–cement blends, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 479–485.

[49] J. W. Phair, J. S. J. Van Deventer, Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, Miner. Eng. 14 (2001) 289–304.

[50] J. Z. Xu, Y. L. Zhou, Q. Chang, H. Q. Qu, Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers, Mater. Lett. 60 (2006) 820–822.

[51] M. Izquierdo, X. Querol, J. Davidovits, D. Antenucci, H. Nugteren, C. Fernández-Pereira, *Coal fly-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching*, Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 561-566.

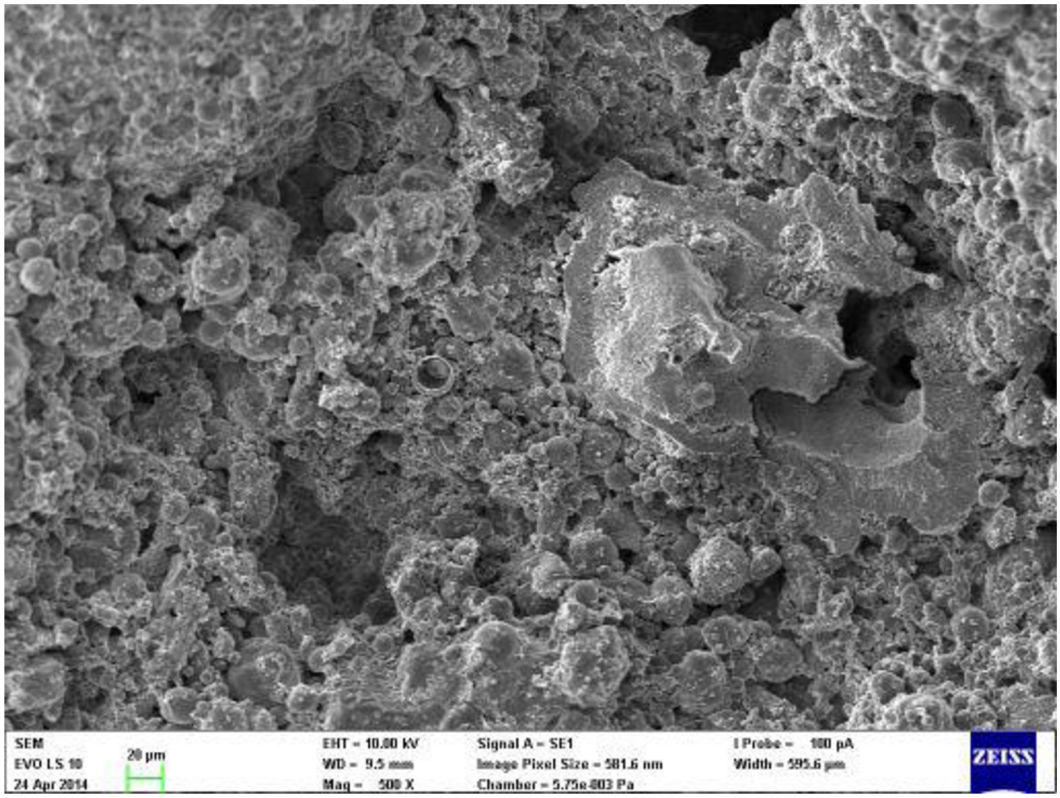
[52] Sommer, L., Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4.

[53] Ultima 2. Horiba Scientific [online]. 2014 [cit. 2014-05-13]. Dostupné z: http://www.horiba.com/scientific/products/atomic-emission-spectroscopy/icp-oes-spectrometer/ultima-2/ultima-2-556/

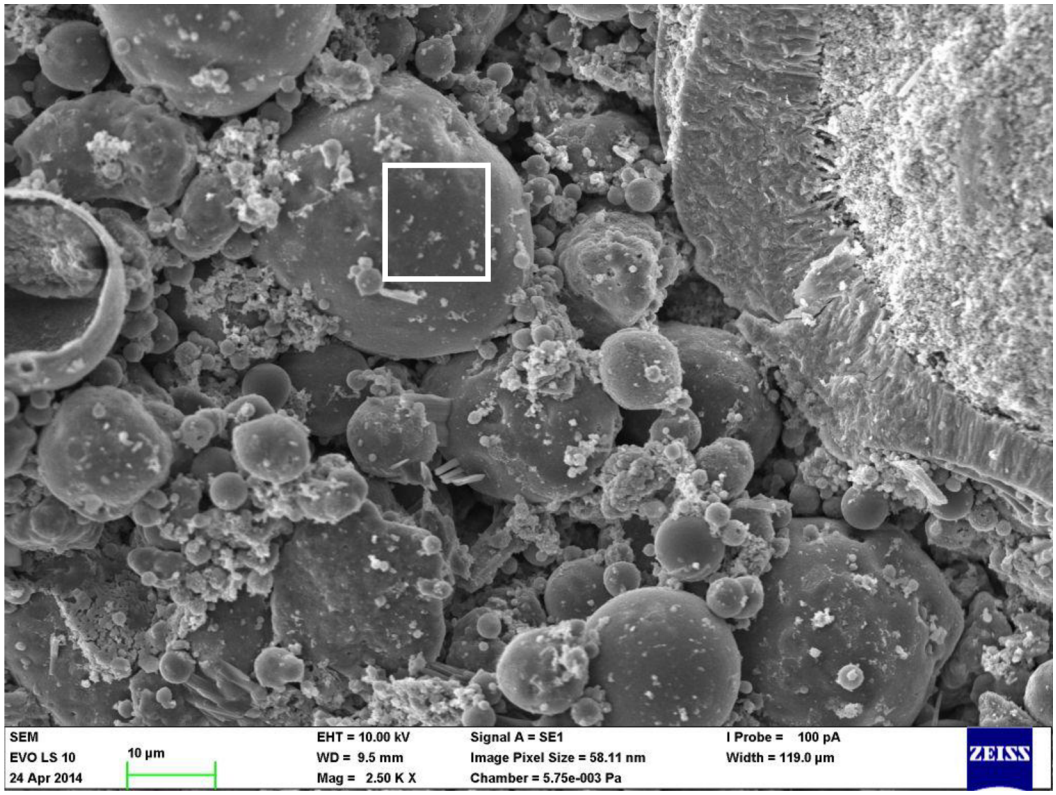
[54] Nebesářová, J., Elektronová mikroskopie pro bilogy: Skanovací elektronový mikroskop [online]. 2001 [cit. 2014-04-14].

[55] Nový skenovací elektronový mikroskop. Centrum materiálového výzkumu [online]. 2014 [cit. 2014-05-11]. Dostupné z: http://www.materials-research.cz/cz/aktuality/novy-skenovaci-elektronovy-mikroskop/

7 PŘÍLOHY



Obrázek 20 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 500x pro matrici popílku s přídavkem 2,5 % Mn*

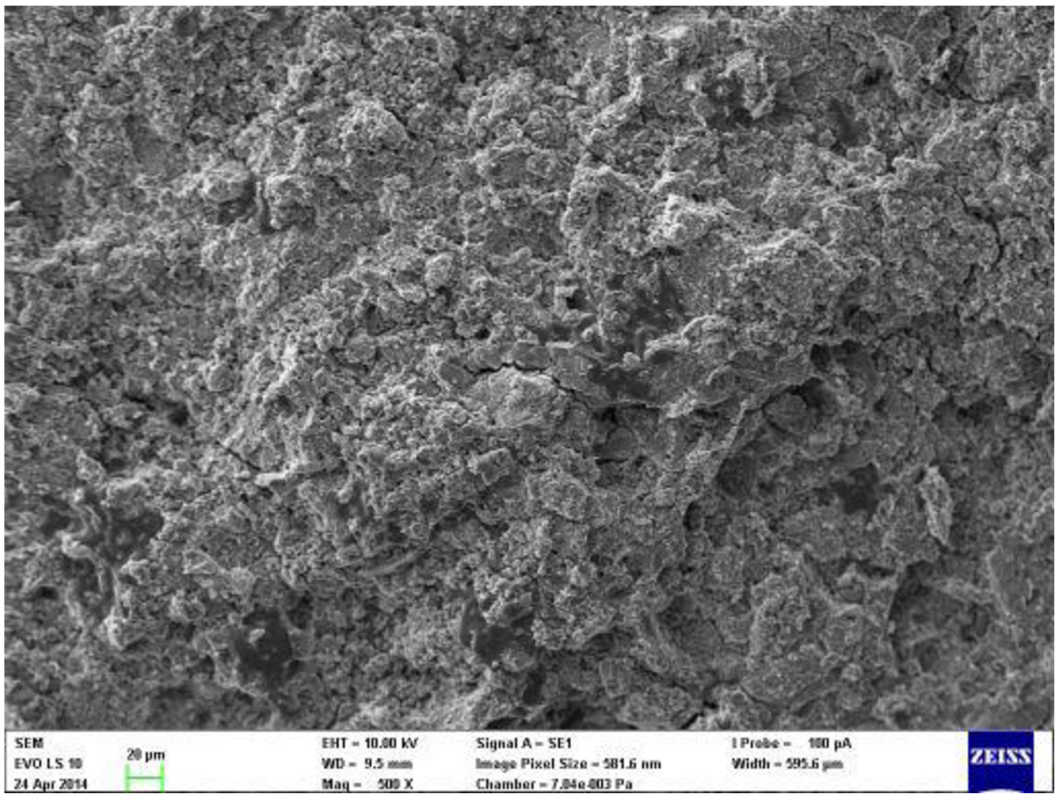


Obrázek 21 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici popílku s přídavkem 2,5 % Mn*

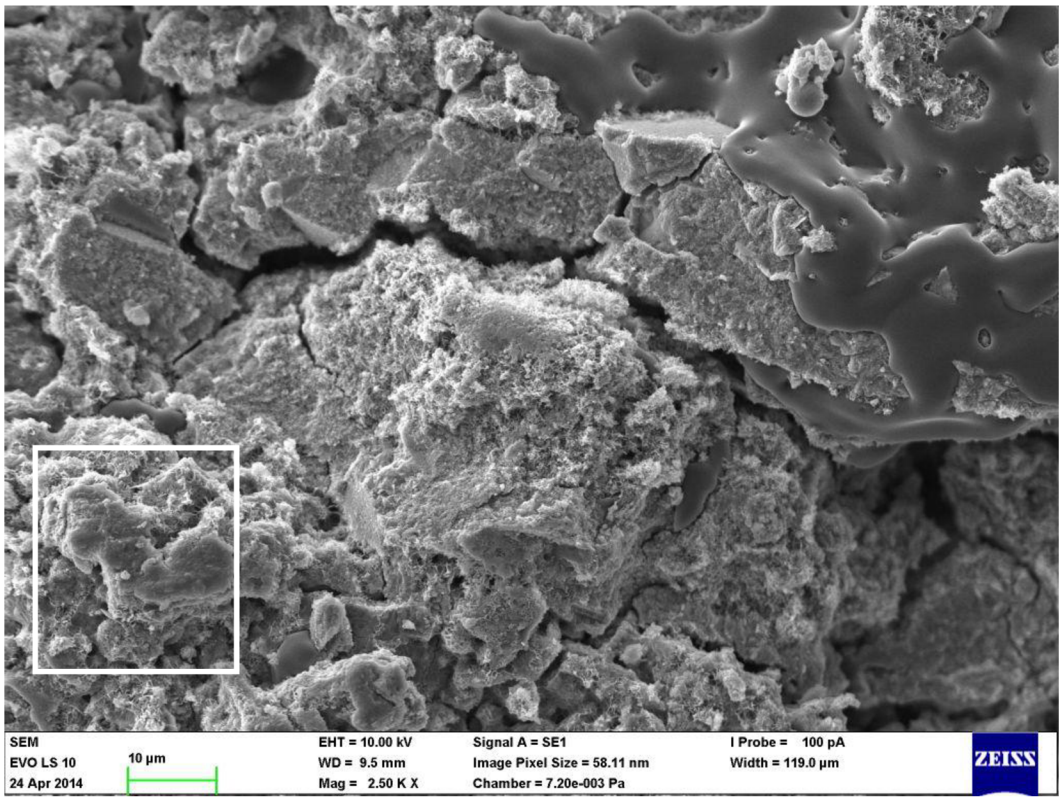
Obrázek 22 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici popílku s přídavkem 2,5 % Mn*

Tabulka 14 Přehled prvkového zastoupení u vzorku popílku s přídavkem 2,5 % Mn

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	7,51	13,10
O	37,18	48,70
Na	2,17	1,98
Mg	0,49	0,42
Al	17,49	13,58
Si	22,65	16,90
K	1,40	0,75
Ca	1,54	0,80
Ti	2,56	1,12
Mn	2,23	0,85
Fe	4,78	1,79
celkově	100	100



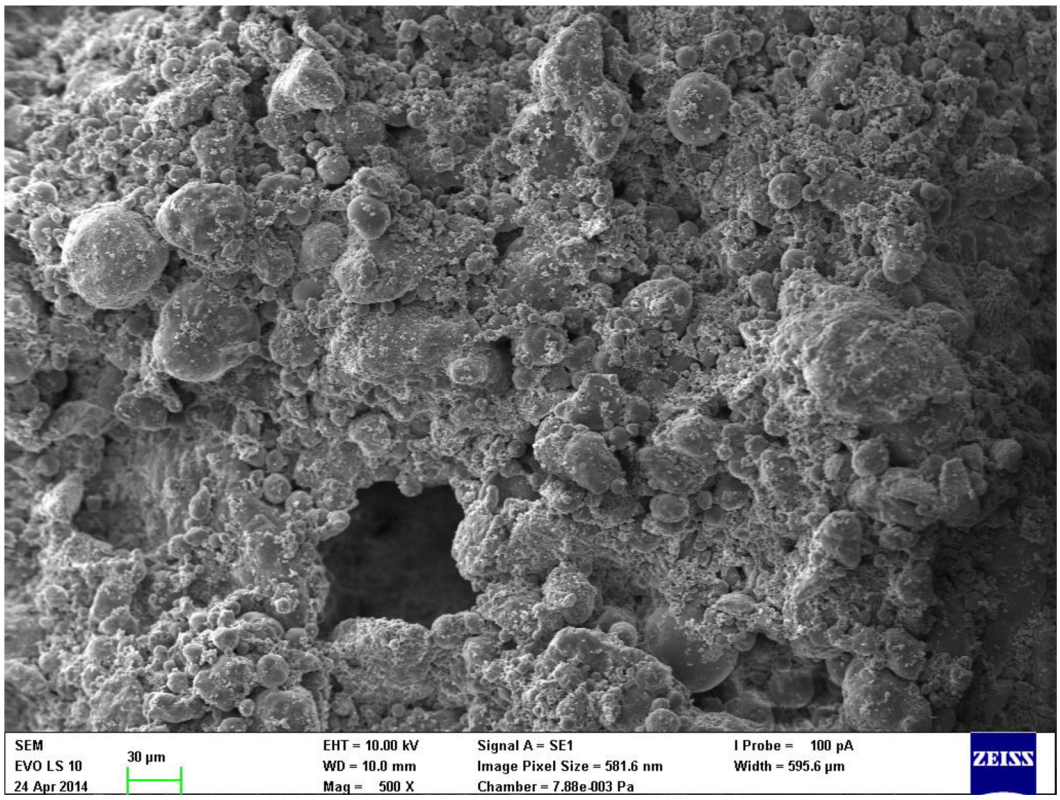
Obrázek 23 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 500x pro matrici strusky s přídavkem 2,5 % Mn*



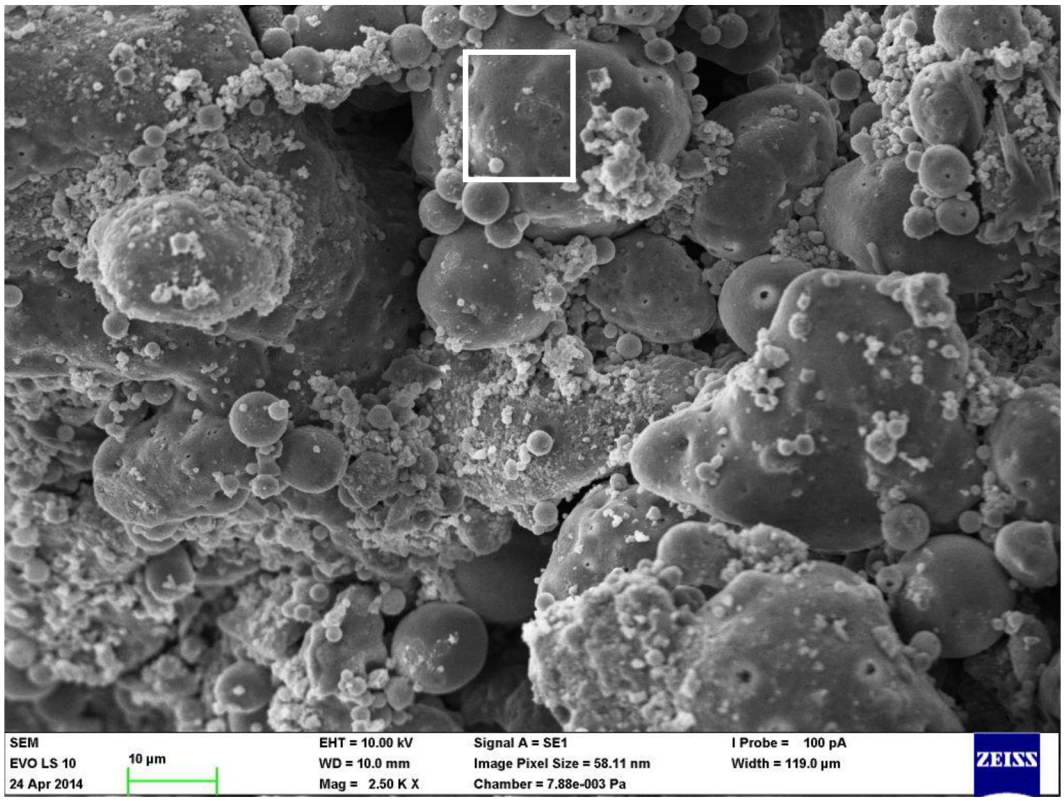
Obrázek 24 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici strusky s přídavkem 2,5 % Mn*

Tabulka 15 Přehled prvkového zastoupení u vzorku strusky s přídavkem 2,5 % Mn

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	12,62	19,68
O	48,23	56,45
Na	8,24	6,71
Mg	1,99	1,53
Al	1,92	1,33
Si	9,49	6,32
K	0,24	0,11
Ca	15,56	7,27
Mn	1,71	0,58
celkově	100	100



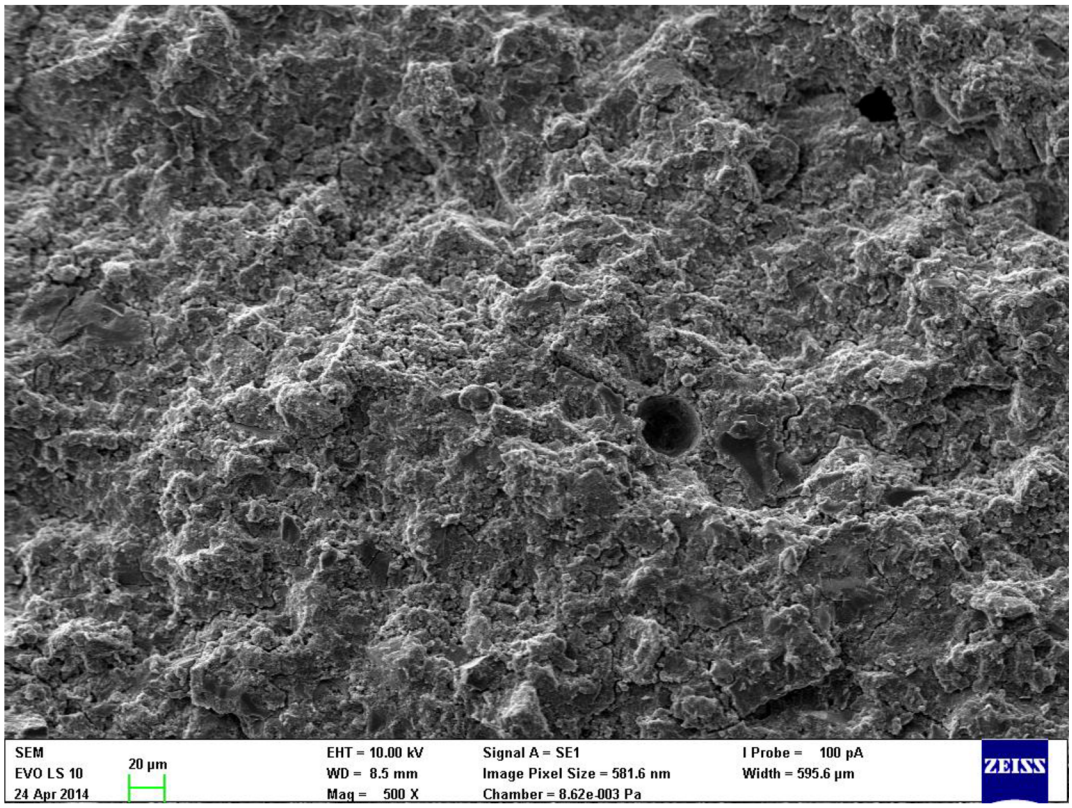
Obrázek 25 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 500x pro matrici popílku s přídavkem 2,5 % Ni,*



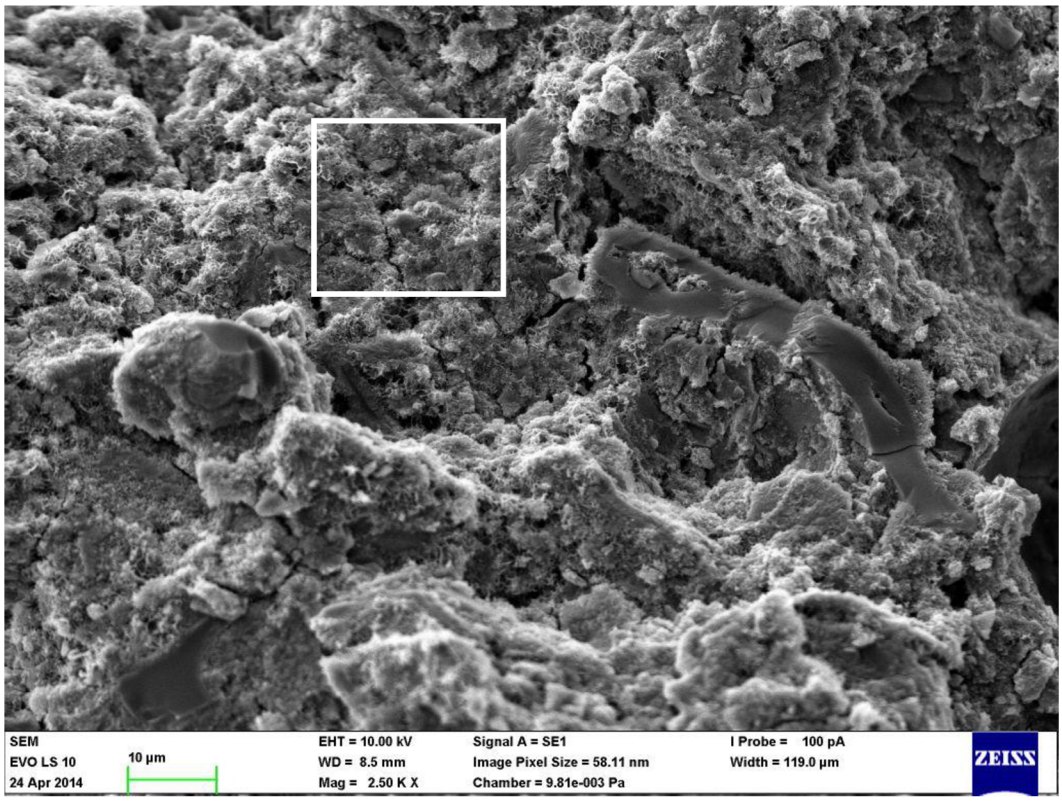
Obrázek 26 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici popílku s přídavkem 2,5 % Ni*

Tabulka 16 Přehled prvkového zastoupení u vzorku popílku s přídavkem 2,5 % Ni

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	8,17	12,81
O	51,66	60,82
Na	0,85	0,70
Mg	0,51	0,40
Al	13,56	9,46
Si	20,99	14,08
K	1,20	0,58
Ca	0,68	0,32
Ti	0,71	0,28
Fe	1,50	0,50
Ni	0,17	0,06
celkově	100	100



Obrázek 27 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 500x pro matrici strusky s přídavkem 2,5 % Ni*



Obrázek 28 *Záznam ze SEM analýzy zvětšení 2500x pro matrici strusky s přídavkem 2,5 % Ni*

Tabulka 17 Přehled prvkového zastoupení u vzorku struky s přídavkem 2,5 % Ni

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomové zastoupení [%]
C	8,01	13,07
O	48,92	59,09
Na	6,63	5,65
Mg	3,18	2,56
Al	2,29	1,66
Si	11,10	7,75
K	0,25	0,12
Ca	17,64	8,62
Mn	0,30	0,11
Ni	1,69	0,56
celkově	100	100