



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ROZPUSTNOST ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ VE VYSOCE ALKALICKÉM PROSTŘEDÍ

SOLUBILITY OF POWER PLANT FLY ASHES IN HIGH-ALKALI ENVIRONMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PAVEL KEJÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0422/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Pavel Kejik	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. František Šoukal, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Rozpustnost elektrérenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí

Zadání bakalářské práce:

Náplní práce bude stanovení rozpustnosti popílků z vysokoteplotního a fluidního spalování uhlí v tepelných elektrárnách v České republice v různých alkalických roztocích. Nerozpuštěný podíl bude analyzován pomocí rtg. difrakce a rozpuštěné ionty metodou ICP-OES, případně roztokovou analýzou.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Pavel Kejik
Student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem alkalicky aktivovaných popílků z vysokoteplotního a fluidního spalování uhlí ve třinácti uhelných elektrárnách České republiky. Užitým alkalickým aktivátorem je v tomto případě 50% roztok hydroxidu sodného. Jelikož dvěma nejzastoupenějšími složkami těchto druhotných surovin jsou křemík a hliník, hlavním úkolem této práce je zkoumání závislosti jejich uvolňování do roztoku na době rozpouštění. Druhým cílem je srovnání fázového složení popílků před alkalickou aktivací a po ní.

ABSTRACT

This work deals with study of alkali activated ashes from high-temperature and fluidized bed coal combustion in thirteen powerplants in Czech republic. A solution of 50% sodium hydroxide was used as an alkali activator in this case. Because the two main elements of these secondary raw materials are silica and aluminum, the main part of the work is study of their evolution to solution and dissolve time dependence. The second part is comparing of the phase composition of powerplant ashes before alkali activation and after that.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalická aktivace, vysokoteplotní popílků, fluidní popílků, druhotné suroviny

KEY WORDS

Alkali activation, fly ash, fluid bed ash, secondary raw materials

KEJÍK, P. *Rozpustnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Šoukal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za pomoc, teoretické i praktické rady a korekturu této práce. Také bych rád poděkoval paní Janě Šprtové za trpělivost a vstřícnost jí vlastní.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Spalování uhlí a jeho produkty	7
2.1.1	Vysokoteplotní spalování uhlí.....	7
2.1.2	Spalování uhlí na fluidním loži	7
2.2	Elektrárenský popílek a další minerální příměsi betonu	9
2.2.1	Charakterizace a klasifikace.....	9
2.2.2	Elektrárenské popílky.....	11
2.3	Alkalická aktivace	16
2.3.1	Historie alkalické aktivace	16
2.3.2	Podstata alkalické aktivace.....	16
2.3.3	Mechanismus alkalické aktivace	17
2.3.4	Alkalické aktivátory	18
2.4	Spektrofotometrie	19
2.4.1	Lambert-Beerův zákon	20
2.4.2	Instrumentace	21
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Použité suroviny	23
3.2	Testovací metody a přístroje	24
3.2.1	Spektrofotometrické stanovení.....	24
3.2.2	Rentgenová prášková difrakční analýza.....	25
3.2.3	ICP-OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ...	26
3.3	Příprava vzorků	27
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	28
4.1	Vliv doby rozpouštění popílku na obsah křemíku a hliníku v roztoku	28
4.1.1	Ověření výsledků metodou ICP-OES	33
4.1.2	Vliv alkalické aktivace na fázové složení popílků	34
5	ZÁVĚR	38
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40

1 ÚVOD

Úspěch v jakémkoli oboru jde v dnešní době ruku v ruce s novými trendy, schopností přizpůsobit se co nejrychleji a touto cestou trvale udržitelným rozvojem, který již ovšem v mnoha odvětvích limitují tenčící se zásoby paliv a surovin. Pryč jsou také časy, kdy mnohem výhodnější bylo jakýkoli odpad uskladnit na skládkách, než jej recyklovat, či nějakým způsobem dále využívat. V dnešní době, vlivem přílišného zatěžování životního prostředí, mnohem vyšším poplatkům za deponaci a také nedostatkem ploch pro jejich skladování, je k tomu společnost nucena. Proto jednou z možností jak v současné době uspět je přijít na nové způsoby zpracování a využití velkoobjemových odpadů, protože se vkládají nemalé prostředky a úsilí do nových a stále efektivnějších způsobů této činnosti.

Česká republika je jedním z největších evropských producentů zbytků ze spalování fosilních paliv přepočítaných na hlavu, ale zpracování zbytků spalování uhlí je celosvětovým úkolem, zvláště když si uvědomíme, že uhelná energie tvoří více než čtvrtinu světové spotřeby (v ČR více než polovinu). Z 10 mil. tun tuhých zbytků každý rok se v České republice využije jen asi 20 % (kdežto např. v USA už skoro polovina), zbytek je deponován.

Jedním z největších problémů je nalezení univerzálního způsobu využití těchto odpadů, kvůli jejich značné odlišnosti v chemickém a fázovém složení, granulometrii a množství nespalitelného uhlíku. Vedle elektrárenských popílků z klasického vysokoteplotního spalování stoupá význam spalování fluidního, ze kterého se ale také zpracuje jen asi čtvrtina odpadu. Popílků ze spalování uhlí na fluidním loži jsou ovšem jinak důležitou druhotnou surovinou, jelikož vykazují hydraulické vlastnosti i bez dalších příměsí.

To již napovídá využití ve stavebnictví, kde se právě většina z využití části elektrárenských popílků ocitá. Například v případě náhrady portlandského cementu to znamená nejen využití „odpadu“, ale také náhradu primárních surovin, materiálu s energeticky náročnou výrobou, stále naléhavější snížení emisí CO₂ (výroba tuny portlandského cementu uvolní přibližně tunu CO₂), ale také třeba ušetření nemalých skladovacích ploch a velkého množství prostředků.

I když ve stavebnictví budou mít ještě nějakou dobu hlavní slovo stavební pojiva na bázi portlandského slínku, je pravděpodobné, že přijde doba, kdy dnešní mnohdy bezohledné plýtvání přírodními zdroji primárních surovin bude již neúnosné nebo později dokonce nemožné, v důsledku jejich nedostatku. Navíc již zřejmě nebude možné v dostatečné míře vyrábět portlandský slínek kvůli narůstající akutnosti řešení problému skleníkového efektu. Potom tím více oproti dnešku přijdou na řadu druhotné suroviny a nutnost vyrábět směsné či dokonce plně recyklované stavební hmoty, které však budou v sobě muset spojit nejen požadavky na kvalitu a současně hospodárnost produkce, ale také čím dál přísnější ekologické aspekty.

Již dnes nejsou výše zmíněné „odpady“ pouze příměsí do mnohých cementů, malt a stavebních hmot, ale plnohodnotnou náhradou ve formě bezslinkových pojiv, které čím dál častěji nahrazují tradiční materiály a v mnohém je předčí. Proto je nutné do výzkumu a výroby těchto a jim podobných materiálů investovat prostředky a čas a zachovat tak jak udržitelný rozvoj, tak zbytek primárních surovin, které byly a jsou v posledních letech drancovány mnohdy až nad únosnou mez pouze s vidinou okamžitého výděлку a na úkor celého světa.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Spalování uhlí a jeho produkty

Na složení pevných produktů spalování má vliv celá řada faktorů. Patří mezi ně samozřejmě chemické složení spalovaného uhlí odvislé nejen od druhu uhlí (černé či hnědé uhlí, nebo lignit) ale také od geografické lokality jeho těžby. Dalším faktorem může být v mnoha případech technologie spalování uhlí ve směsi s dalšími látkami, jako je biomasa, zbytky z gumárenského průmyslu a některé další. Především také záleží na užitém způsobu spalování, jehož jsou dva hlavní typy, a to spalování v klasických kotlích (dále vysokoteplotní) a spalování na fluidním loži (dále fluidní).

2.1.1 Vysokoteplotní spalování uhlí

Tento klasický způsob spalování využívá teplot přibližně 1200 – 1700 °C. Produktem jsou asi z 80 % úletové popílků, na zbytek připadá kotelní struska z podílu pevných produktů a energosádrovec vzniklý odsířením spalin vápennou vypírku.

Popílků vzniklé vysokoteplotním spalováním obsahují z krystalických fází především β -křemen a mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Látky složením velice blízké mullitu tvoří mimo jiné amorfní fázi (které bývá celkově i více než 50 %), která zásadně ovlivňuje reaktivitu popílku s vápnem či cementem za normální i zvýšené teploty. Sám se však zúčastňuje reakce v malé míře a pouze za hydrotermálních podmínek. Vysokoteplotní popílek sám nemá hydraulické vlastnosti, tudíž s vodou nereaguje. Naproti tomu s hydroxidem vápenatým (např. při hydrataci cementu) reaguje obdobným způsobem jako cement s vodou. Takováto reakce tzv. „puccolanita“ se značně mění dle typu popílku a například i jeho historií, kdy v případě delšího působení vody může být pucolánový efekt porušen.

Vysokoteplotní popílků mají díky vysokému obsahu SiO_2 (40-65 %) kyselý charakter a liší se především množstvím CaO , kdy vyšší obsah zpravidla obsahují popílků vzniklé spalováním hnědého uhlí¹. Pokud jsou v uhlí obsaženy uhličitany, vytváří se spalováním oxid vápenatý, který dále reaguje s oxidem siřičitým na síran vápenatý, který se ale při teplotách nad 1100 °C opět rozkládá na výchozí oxidy a kyslík. Vzhledem k teplotám mnohem vyšším, je tedy oxid vápenatý velice málo reaktivní – tzv. mrtvě pálené vápno. Obsah tohoto vápna je nežádoucí pro stavební využití z důvodu pozdní hydratace a z ní plynoucí objemové nestability kompozitů

2.1.2 Spalování uhlí na fluidním loži

Termín „fluidní spalování“ je značně široký. Obecně je možno pod tento termín zařadit každou oxidační reakci uskutečněnou ve fluidní vrstvě. Užší význam spalování je vždy chápán v souvislosti s hořením hmoty - paliva, přičemž finálním účelem je přeměna chemické energie paliva v energii tepelnou a celý spalovací proces je řízen za účelem dosažení

nejpříznivější účinností této energetické přeměny. [1]

Počátek technologie spalování na fluidní vrstvě v chemickém průmyslu byl položen už ve třicátých letech minulého století. Tento princip byl poté vhodně přizpůsoben a aplikován na „čisté spalování uhlí“. Termín čisté může být samozřejmě zavádějící, ovšem jde o to, že tato technologie umožňuje mnohem účinnější konverzi energie (tedy spalování) a velice efektivní redukci dopadů na životní prostředí. Co se týče většího využití je tento způsob věcí zhruba poslední dekády a je výhodný díky tomu že není tak náročný na výstavbu a především na provoz velice nákladných odsiřovacích stanic.

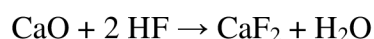
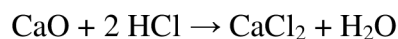
Existují dva typy fluidního ohniště – atmosférické a tlakové. Atmosférická využívají buď bublinovou, nebo cirkulující fluidní vrstvu a využívají se běžně v elektrárnách s výkonem bloku do 265 MW. Tlaková fluidní ohniště jsou stále do určité míry ve vývoji a aplikují princip bublinové i cirkulující fluidní vrstvy.

Při fluidním spalování vzniká hrubší ložový popel a jemnější úletový (dále také filtrový) popílek, který je zachycen na filtrech (cyklony, odlučovače). Jejich poměr může být odlišný podle podmínek spalování. Jejich chemické a fázové složení se mění v relativně širokém rozmezí dle kvality a poměru používaných surovin a konkrétního způsobu spalování. Jak již bylo výše zmíněno, popílký fluidního spalování uhlí mají také jiné chemické a fázové složení, než ty pocházející z klasického vysokoteplotního spalování bez příměsí.

Do spalovaného mletého uhlí je zde přidáván mletý vápenc jako sorbent vzniklého oxidu siřičitého. Děje se tak při teplotě poměrně nízké optimální teplotě asi 850 °C a absorpcí SO₂ vzniká anhydrit II (bezvodý síran vápenatý), který zůstává v ložovém a filtrovém popílků a je zodpovědný za hydraulickou aktivitu popílků s vysokou hladinou vápníku. Zůstává zde i zbytek nezreagovaného mletého vápence ve formě měkce páleného reaktivního vápna (CaO). Výsledná efektivita odsiřování závisí na mnoha faktorech jako vhodnost vápence (jemnost mletí, porozita, reaktivita), doba styku sorbetu s SO₂, optimální teplota a tlak, koncentrace aditiv, nadbytek kyslíku atd. Nejvyšší účinnost odsíření nabízí cirkulační typ fluidní vrstvy – recirkulací částic se prodlužuje doba styku a tím i sorpce. Oněch 850 °C je klíčových jelikož při teplotách přesahujících 900 °C již částečně dochází k termickému rozkladu síranu vápenatého na výchozí složky. Naopak při teplotě příliš nízké probíhá reakce velmi pomalu.

Další výhodou je stabilita spalování i při výkyvech kvality paliva. To je způsobeno velmi efektivním mísením a velkou tepelnou kapacitou materiálu díky cirkulaci. Vlivem relativně nízké teploty v tomto případě také vzniká mnohem méně oxidů dusíku (NO a z něj oxidací vzdušným kyslíkem NO₂), jelikož 90 % dusíku je uvolněno v molekulární formě, která není nikterak nebezpečná.

Krom odsíření dochází ve fluidní vrstvě i k redukci emisí halogenů (chlor, fluor), které reagují s oxidem vápenatým dle níže uvedených reakcí. [2]



2.2 Elektrárenský popílek a další minerální příměsi betonu

Minerální příměsi portlandského cementu jsou látky většinou pucolánové povahy přidávané pro obdržení specifických technických vlastností cementů a betonů. Mají také ekonomické a environmentální výhody díky recyklaci vedlejších produktů a odpadů, jelikož přes výraz „příměsí“ se jich přidává mnohdy poměrně velké množství. Již v dávné minulosti se přírodní pucolány, jako například vulkanické půdy, lávy a sopečný popílek, či břidlice používaly při stavbě akvaduktů, obřích monumentů i vodních děl a v některých částech světa je tomu tak dodnes. Dnes se hlavními příměsemi cementů a betonů stávají průmyslové odpady jako elektrárenské popílků, strusky, aerosilikáty (křemičitý úlet), nebo dokonce popílků ze spalování rýžových plev.

Tyto příměsi jsou v maltách a betonech přítomny buď ve formě směsných cementů, nebo přímo přidány do směsi ve fázi její výroby. To je také jeden z rozdílů mezi euroasijským a americkým pojetím této otázky. Zatímco v Evropě se produkují a používají již velká množství směsných portlandských cementů, v Americe popílků, strusky a aerosilikáty přidávají přímo

do betonu jako příměs. Rozvinuté země jako USA, Francie, Německo, Velká Británie nebo Japonsko jsou největšími producenty popílků, strusek a aerosilikátů na světě. Naproti tomu v Číně, Indii a jim přidružených zemích pěstujících rýži, leží nadějný potenciál tohoto odvětví v produkci obrovských množství popílků z rýžových plev a slupek. Dalším průmyslovým zbytkem, který je možno využít jako minerální příměs je kalcinovaný kal z Bayerova procesu výroby hliníku.

Celosvětově se dnes produkce elektrárenských popílků, jako nejhojnějšího ze všech průmyslových odpadů, pohybuje kolem 500 milionů tun za rok, přičemž Česká republika je největším producentem popílků na světě v přepočtu na jednoho obyvatele. Největší pozornost ve výzkumu tohoto materiálu a jeho využití se věnuje výše zmíněnému přidávání do betonu a staviv. V těchto hmotách krom nižší ceny oproti portlandskému cementu poskytují mnohdy i další výhody. Jsou většinou jemnější než cement a poskytují vlastnosti pucolánové a mnohdy také pojivové. Navíc nahrazení části portlandského cementu těmito příměsemi může zlepšit vlastnosti jako lepší zpracovatelnost, menší nasákavost, hydratační teplo, zvýšenou pevnost, nepropustnost, chemickou odolnost, povětrnostní stálost, mrazuvzdornost, nebo odolnost proti praskání teplem a další. To vše zejména díky nižší pórovitosti betonu spojené s jemnější strukturou krystalitů portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

2.2.1 Charakterizace a klasifikace

Většina minerálních příměsí, ať už v surovém nebo kalcinovaném stavu, jsou pouze pucolány.

Některé, jako popílků a granulované vysokopecní strusky obsahující 10 – 40 % vápna, jsou pucolány s vlastnostmi cementu. Joshiho studie prokazuje, že i některé popílků s méně než 15 % CaO mají samovytrvrzovací vlastnosti cementu. [3, 4]

Termín „pucolán“ je odvozen od oblasti Pozzuoli (na území dnešní Itálie), kde staří římané našli reaktivní materiál vulkanického původu na bázi křemíku. Pucolány jsou definovány jako přírodní nebo průmyslové látky křemičité, hlinito-křemičité nebo směsi těchto látek

s obsahem reaktivního SiO_2 . Ačkoliv popílek a křemičitý úlet mají rovněž pucolánové vlastnosti, jsou mnohdy uváděny zvlášť. Pucolány po smíchání s vodou sami netvrdnou. Jsou-li však jemně semlety, reagují v přítomnosti vody za normální teploty s rozpuštěným hydroxidem vápenatým za tvorby sloučenin vápenatých silikátů a vápenatých aluminátů, které jsou nositeli postupně narůstající pevnosti a kohezních a adhezních vlastností. Tyto sloučeniny jsou podobné těm, které vznikají při tvrdnutí hydraulických látek. Pucolány musí v podstatě obsahovat aktivní oxid křemičitý a oxid hlinitý. Ve zbytku pak oxid železitý a další oxidy. Obsah aktivního oxidu vápenatého je zanedbatelný. Obsah aktivního oxidu křemičitého musí být nejméně 25 % hmotnostních.

Přírodní pucolán - jsou obvykle látky vulkanického původu nebo sedimentární horniny vhodného chemického i mineralogického složení a musí vyhovovat požadavkům výroby.

Průmyslový pucolán - jsou tepelně zpracované a aktivované hlíny a břidlice, vzduchem ochlazené strusky z výroby olova, mědi, zinku a jiných výrob metalurgického průmyslu. Průmyslový pucolán může být použit jen takový, který výrazně nezvyšuje spotřebu vody pro zpracování cementu a v žádném případě nezhoršuje odolnost betonu nebo malty či snižuje ochranu výztuže.

Křemičitý popílek - je jemnozrnný prášek složený převážně z kulovitých sklovitých částic s pucolánovými vlastnostmi. Musí sestávat hlavně z aktivního oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Ve zbytku pak z oxidu železitého a jiných oxidů. Obsah aktivního oxidu vápenatého musí být menší než 5 % hmotnostních. Obsah aktivního oxidu křemičitého v křemičitém popílku podle předběžné evropské normy nesmí být menší než 25 % hmotnostních.

Vápenatý popílek - je jemně mletý prášek s hydraulickými nebo pucolánovými vlastnostmi či oběma. Musí sestávat hlavně z aktivního oxidu vápenatého, aktivního oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Ve zbytku pak z oxidu železitého a jiných oxidů. Obsah aktivního oxidu vápenatého nesmí být menší než 5 % hmotnostních. Vápenatý popílek obsahující 5 % až 15 % aktivního oxidu vápenatého musí obsahovat nejméně 25 % aktivního oxidu křemičitého. Takový jemně mletý vápenatý popílek musí mít po 28 dnech hydratace nejméně 10 MPa pevnosti v tlaku. Rozpínání vápenatého popílku musí být menší než 10 mm.

Kalcinovaná břidlice - zvláště kalcinovaná olejnatá břidlice, se vyrábí ve speciální peci při teplotě cca 800 °C. Podle složení přírodního materiálu a výrobního postupu obsahuje kalcinovaná břidlice slínkové fáze, zvláště dikalciumsilikát a monokalcium aluminát. Vedle toho obsahuje malá množství volného oxidu vápenatého a síranu vápenatého a značný podíl pucolanicky reagujících oxidů, zvláště oxidu křemičitého. Kalcinovaná břidlice má v jemně semletém stavu výrazně hydraulické vlastnosti jako cement portlandský a navíc pucolánové vlastnosti. Jemně mletá kalcinovaná břidlice musí mít po 28 dnech nejméně 25 N/mm² pevnosti v tlaku, rozpínání menší než 10 mm.

Křemičitý úlet - je tvořen velmi jemnými kulovitými částicemi s vysokým obsahem amorfního oxidu křemičitého, jež je větší než 85 % hmotnostních. Křemičitý úlet vzniká při výrobě křemíku nebo ferrosilicia v obloukových pecích.

Vápenec - jehož obsah v cementu převyšuje 5 % hmotnostních, musí vyhovovat následujícím požadavkům:

- obsah uhličitanu vápenatého musí být větší než 75 % hmotnostních
- obsah jílovitého podílu dle adsorpce methylenové modři menší než 1,2 g/100 g
- obsah organických složek menší než 0,2 % hmotnostních [5]

Jak již bylo výše zmíněno, popílký produkované pálením antracitu a živičného (černého) uhlí jsou klasifikovány jak třída F, ty z hnědého uhlí a lignitu zase jak třída C. Toto rozdělení je ale dle současných poznatků nepřesné, jelikož v každé ze skupin mohou být mezi obsaženými popílký obrovské rozdíly. Navíc dle vlastností lze některé popílký nemající původ v černém uhlí, zařadit do třídy F, nebo naopak ty, které z něj vzešly, přeradit do třídy C. Proto organizace ASTM (American Society For Testing And Materials) a mnoho dalších organizací uvažuje o novém rozřazení do skupin mnohem specifitějších a tím více vypovídajících o popílcích samotných i o jejich vlivu a dopadu na vlastnosti betonu.

2.2.2.1 Charakterizace elektrérenských popílků

Efektivní využití popílků ve stavebnictví, nebo i kdekoli jinde vyžaduje adekvátní znalost jejich charakteristik vycházejících z jejich fyzikálních, chemických a mineralogických vlastností. Částice semletého uhlí jsou spalovány za poměrně vysokých teplot v pecích (kotlích), kde jsou transformovány v popel. 95 % minerální hmoty uhlí jsou jíly, pyrit (FeS_2) a kalcit (vápeneč, CaCO_3). Ty během hoření procházejí fyzikálními a chemickými změnami za různého přístupu vzduchu a teploty. Pyrit se již při 500 °C mění v oxidy železa (magnetit, hematit, maghemit), zatímco částice jílu a slídové strusky sklovatí a vytváří silikátové komplexy (amorfní alumino-silikáty), nad 1200 °C mullit a SiO_2 fázi. Uhličitany dekarbonizují za teplot okolo 900 °C a uvolňují bazicky reagující oxidy (CaO , MgO), které mohou vázat oxidy síry ze spalin za vzniku příslušných síranů⁷. Kalcinací vápence vzniká vápno (CaO) a oxid uhličitý (CO_2). Směs jílových částic, vápence a plynů dávají vznik vápenatým křemičitanům (např. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) a hlinitanům (např. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) nebo síranu vápenatému (CaSO_4)⁸. Uhličitany a chloridy, pokud jsou v uhlí obsaženy se přemění na sírany, oxid uhličitý a chlorovodík. Křemenné částičky projdou téměř nezměněny, jelikož k jejich tavení dochází při teplotách nad 1300 °C.

V mnohých případech můžeme nalézt především u popílků s nízkým obsahem vápníku tzv. cenosféry. Jsou to částice kulovitěho tvaru, které jsou duté a prázdné. Tloušťka jejich stěny je 0,2 – 3 μm . Tyto částice mají mnohá využití v izolačních a také lehčených žárovzdomných materiálech, jelikož mají 2,5 – 3,5 krát nižší objemovou hmotnost než voda a vytvářejí v materiálech uzavřené póry. Z popílků se získávají plavením. [7]

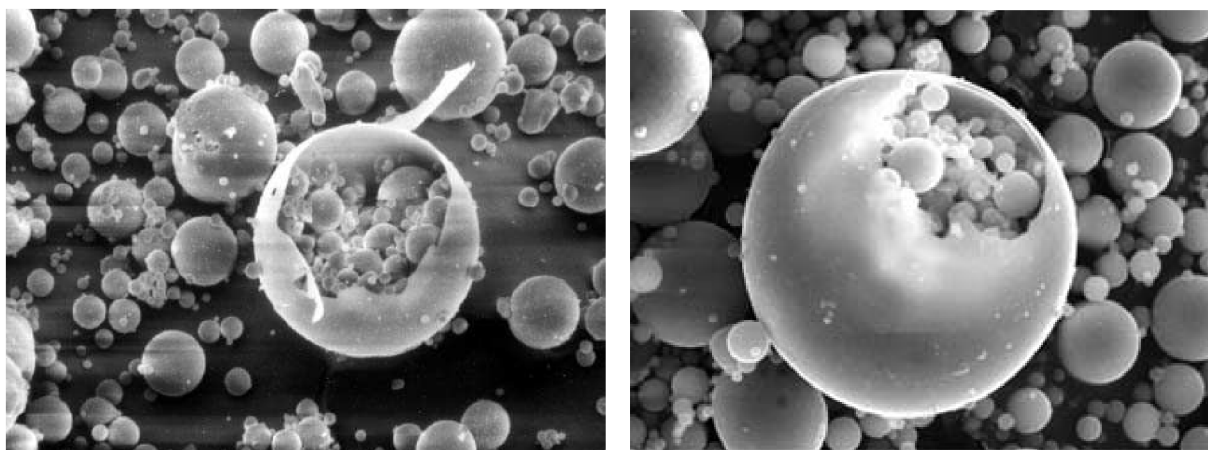


Obrázek č. 2: Morfologie cenosfér (el mikroskop) [7]



Obrázek č. 3: Cenoféry z popílku elektrárny Opatovice [7]

Můžeme zde najít také plerosféry, které spolu s cenosférami patří pod tzv. mikrosféry. Plerosféry se od cenosfér liší tím, že jejich dutina je vyplněna dalšími částicemi. Obsah makrosfér je dán především podmínkami spalování a chlazení.

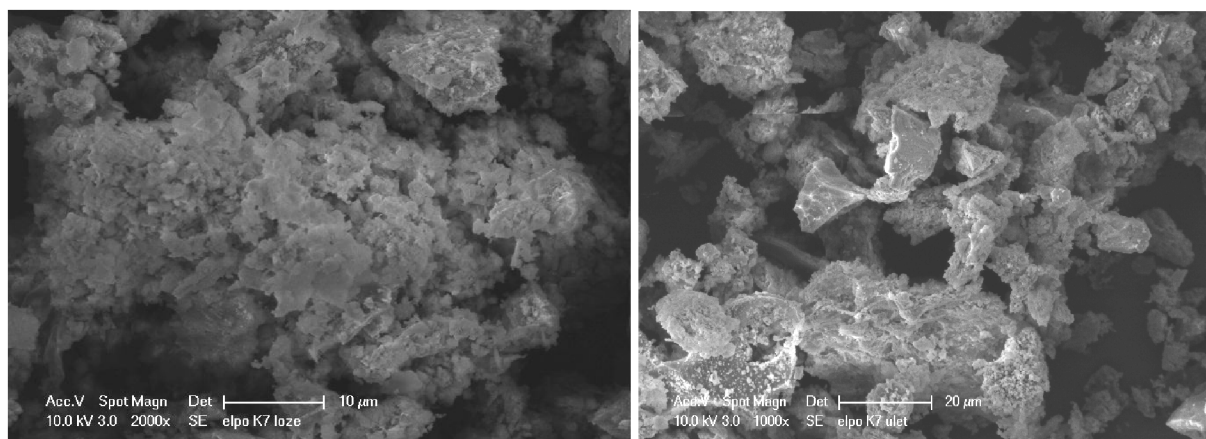


Obrázek č. 4: Morfologie plerosfér (el.mikroskop) [8, 9]

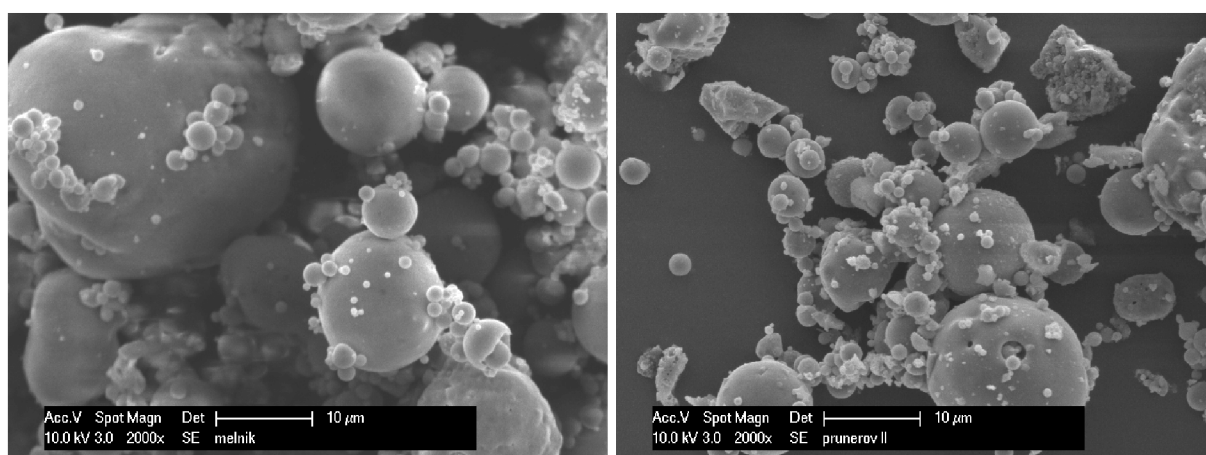
Fyzikální vlastnosti zahrnují například rozdělení velikosti částic, jejich morfologii, měrný povrch nebo setřesnou hmotnost.

Specifická, měrná neboli setřesná hmotnost (hustota zavedená pro sypké a pórovité látky) popílků se obecně pohybuje v rozmezí od $0,6$ do $1,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Velikost zrn a jejich rozložení je důležité, protože rozhodujícím způsobem ovlivňuje spolu s pórovitostí a typem povrchu pucolánovou reaktivitu.

Na následujících mikrofotografiích jsou patrné rozdíly mezi strukturou popílků z fluidního a vysokoteplotního spalování.



Obrázek č. 5: SEM mikrofotografie ložového a filtrového fluidního popílku Poříčí K7



Obrázek č. 6: SEM mikrofotografie vysokoteplotního popílku Mělník

Chemické vlastnosti závisí především na složení konkrétního popílku a jím ovlivněné reaktivitě a specifickými vlastnostmi.

Tabulka č. 1: Složení vysokoteplotního popílku Tušimice I (hlavní oxidy)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%hm.	47,9	23,1	4,37	0,61	1,57	1,3	0,65	18,2	1,41	0,25

Tabulka č. 2: Složení fluidního ložového popílku Poříčí K8 (hlavní oxidy)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%hm.	30	15,1	29,1	0,26	1,48	0,82	16,1	5,41	1,21	0,14

Tabulka č. 3: Složení fluidního filtrového popílku Poříčí K8 (hlavní oxidy)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%hm.	31,2	16,5	31,2	0,4	1,38	0,9	8,8	7,48	1,53	0,19

Krom uvedených hlavních prvků ve formě oxidů popílky obsahují i prvky(oxidy) vedlejší, jejichž zastoupení je zanedbatelné. Jsou jimi: Cr₂O₃, MnO, V₂O₅, CoO, NiO, CuO, ZnO, Ga₂O₃, As₂O₃, Rb₂O, ZrO₂, SrO, Sm₂O₃, Tb₄O₇, Ho₂O₃, PbO, CeO, BaO, La₂O₃ a WO₃.

Mineralogické složení popílků závisí především na podílu krystalické a amorfni fáze ve složení. Obecně popílký obsahují 15 až 45 % krystalické fáze, z čehož ty s vysokým obsahem vápníku většinou na 25 %. Ačkoli jsou proto tyto popílký méně sklovité, obsahují více krystalických fází, které se podílejí hydraulických reakcích. [10]

Tabulka č. 4: Krystalické fáze zjištěné v popílcích metodou rentgenové difraktometrie [10]

Pojmenování	Vzorec
Nízký obsah vápníku / Třída F	
Hematit	Fe_2O_3
Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Křemen	SiO_2
Ferrity struktury spinelu	$(\text{Mg,Fe})(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$
Vysoký obsah vápníku / Třída C	
Anhydrit	CaSO_4
Zásadité sírany	$(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$
Dikalciurn silikát	Ca_2SiO_4
Trikalciurn silikát	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
Hematit	Fe_2O_3
Vápno	CaO
Melilit	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_7$
Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Periklas	MgO
Křemen	SiO_2
Sodalit	$\text{Ca}_2(\text{Ca,Na})_6(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1-2}$
Ferrity struktury spinelu	$(\text{Mg,Fe})(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$

2.3 Alkalická aktivace

2.3.1 Historie alkalické aktivace

Jak již bylo zmíněno výše, pucolány byly známy a hojně využívány již za dob antického Říma. Známa byla i alkalická aktivace a také byla hojně využívána jak ve stavitelství, tak v umění. Nejednalo se však o aktivaci louhy a vodními skly, jak je tomu dnes, ale především silně alkalických bahen v kombinaci s nekvalitně páleným vápnem. Poté byl však patrně tento způsob stavitelství na dlouhá léta zapomenut a na své znovuobjevení čekal až do roku 1939, kdy je datován začátek novodobého výzkumu výroby alkalicky aktivovaných pojiv. V roce 1959 pak spatřila světlo světa V. D. Glukhovského teorie používání nových materiálů, kterým dal název „půdní pojiva“ a šlo o reakci přírodních hlinitokřemičitanových materiálů nebo jejich alternativy ve formě druhotných surovin s alkalickými systémy. Glukhovský byl prvním autorem, který zkoumal pojiva starých římských a egyptských staveb, na něj později navázal P. Krivenko, který se zabýval především alkalicky aktivovanou struskou a používal pro takovéto materiály termínu „geocementy“. Poté následoval francouzský vědec prof. Joseph Davidovits, který v roce 1978 vyvinul a patentoval pojiva získaná alkalickou aktivací metakaolinu, a které poprvé nazval „geopolymery“. Mimochodem Davidovits byl také autorem teorie, že egyptské pyramidy nejsou vyrobeny z přírodního kamene, ale že obrovité bloky byly vytvořeny ze směsi vápencového písku s hydroxidem vápenatým, uhličitánem sodným a vodou. [11]

2.3.2 Podstata alkalické aktivace

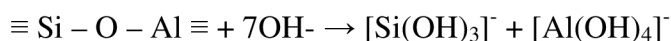
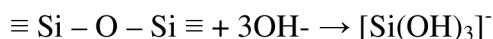
Tyto materiály, jinak též geopolymery, se připravují alkalickou aktivací aluminosilikátů (hlinitokřemičitanů), nejčastěji metakaolinu, nebo některých průmyslových vedlejších produktů s vysokým obsahem aluminosilikátové skloviny (vypálených jíílů). K alkalické aktivaci se nejčastěji používají koncentrované roztoky hydroxidů alkalických kovů nebo křemičitanů (vodní sklo).

Za normální teploty jde o velmi pomalý proces, který se ale markantně urychluje se zvyšující se teplotou. Základní princip této reakce spočívá ve třech krocích: rychlé a silně exotermní počáteční rozpouštění, indukční perioda ve které vývoj tepla klesá a nakonec samotná reakce, která je taktéž exotermická. Vývoj tepla odvisí od koncentrace alkalického aktivátoru, poměru vody k pevné fázi a na teplotě. Zvýšením poměru vody k pevné fázi se prodlužuje indukční perioda a snižuje celkové vyvinuté teplo. Indukční perioda se zkracuje s rostoucí teplotou. [12]

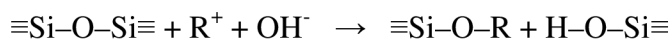
2.3.3 Mechanismus alkalické aktivace

Přesný reakční mechanismus dosud není zcela znám, dle dosavadních poznatků se však můžeme domnívat, že je závislý na primárním materiálu stejně jako na použitém aktivátoru. Podle Glukhovského je mechanismus alkalické aktivace založen na spojených reakcích zahrnujících rozklad primárního materiálu do nízko stabilních strukturálních jednotek, jejichž interakce s koagulačními strukturami dá vznik kondenzovaným strukturám. Prvním krokem je hydrolyza pevného povrchu aluminosilikátu výměnou iontů za kationy alkalických kovů (Na^+ a K^+) z roztoku. Co se týče narušení struktury, je prvním krokem až přerušení kovalentních vazeb Si–O–Si a Al–O–Si tetraedrů $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a oktaedrů $(\text{AlO}_6)^{9-}$, které je způsobeno zvýšeným pH alkalického roztoku. Tyto struktury jsou tímto způsobem přeměněny v koloidní fázi.

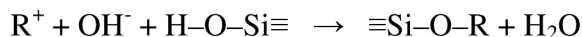
Je známo, že až do osmi hodin po smíchání směsi obsahuje kapalná fáze ionty Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , OH^- a SO_2^{4-} . Poté s klesající koncentrací Ca^{2+} a SO_2^{4-} roste pH a koncentrace OH^- . Takto se tvoří na povrchu zrn negativní náboj, který ale v takto zásaditém prostředí prostřednictvím iontů OH^- dostává i dovnitř a rozkládá postupně vazby Si–O–Si a Si–O–Al. Za konstantního pH je prostup OH^- iontů tím menší, čím větší je doprovodný alkalický hydratovaný kation (tedy z Li^+ , Na^+ , K^+ a Ca^{2+} bude s Li^+ prostup probíhat nejrychleji). Zároveň rozpad každé vnitřní stavební jednotky uvolní místo pro další reakci, protože křemík a hliník jsou uvolněny ve formě SiO^- a AlO_2^- iontů do roztoku vlivem tlaku uvnitř zrn vzniklém pronikáním iontů dovnitř. Tam se zapojují do dalších reakcí především ale v hydratované velice reaktivní formě $[\text{Si}(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.



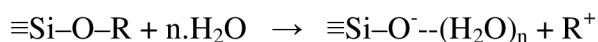
Podrobněji rozebrané narušení probíhá dle následujících rovnic. Nejdříve dojde k rozštěpení siloxanových vazeb ionty OH^- za vzniku alkalického křemičitanu a kyseliny křemičité:



kde R^+ značí alkalické ionty Na^+ nebo K^+ . Kyselina křemičitá je slabá kyselina, pročež okamžitě reaguje s OH^- za vzniku křemičitanu:



tento křemičitan je ve formě gelu a je hygroskopický a hydratuje se:

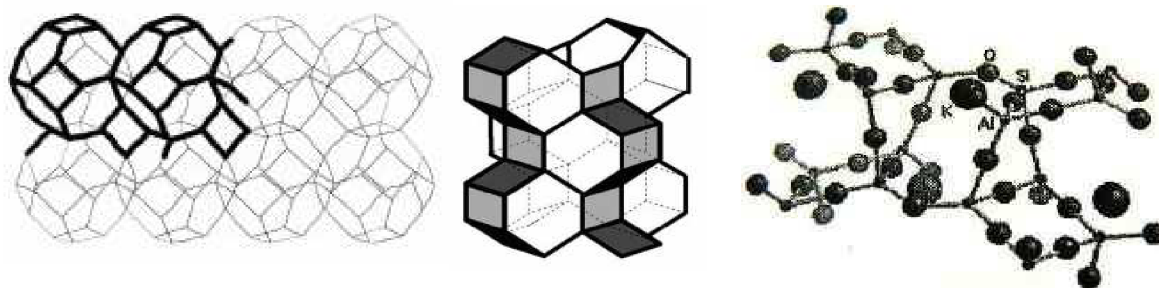


takto je tedy opět uvolněn kation R^+ a může vstoupit do další reakce stejného typu. [13]

K polymeraci dochází prostřednictvím kondenzace Si a Al uvolňující vodu. Vzniká amorfní nebo semikrystalická trojrozměrné struktura několika typů:

- Poly(siliate), kde je poměr atomů Si:Al = 1 a jsou to lineární nebo cyklické polymery se základní jednotkou (-Si-O-Al-O-)
- Poly(siliate-siloxo) má poměr atomů Si:Al = 2 a základní stavební jednotkou je pak (-Si-O-Al-O-Si-O-)
- Poly(siliate-dosiloxo) s poměrem atomů Si:Al = 3 a v řetězci se opakuje (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)
- Poly(siliate-multisiloxo), kde poměr Si:Al > 3 a řetězce obsahují můstky Si-O-Al mezi dvěma polysiliatovými řetězci.

Siliate je zkratka pro silicon-oxo-aluminate (oxid hlinitokřemičitanu), tento termín zavedl J. Davidovits. Mezery v trojrozměrné síti vyplňují kladně nabitě ionty (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ a H_3O^+) a vyrovnávají tak negativní náboj tetraedrů (AlO_4^-) [14, 15].



Obrázek č. 7: Zleva struktury poly(siliate), poly(siliate-siloxo) a poly(siliate-disiloxo)

2.3.4 Alkalické aktivátory

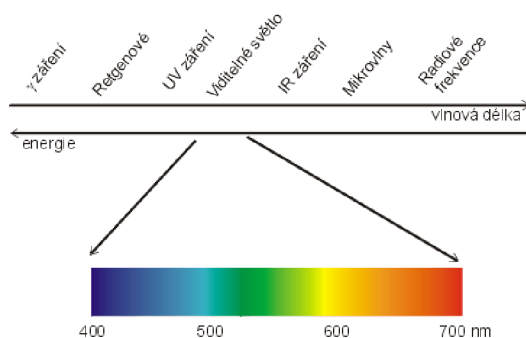
O alkalických aktivátorech nesmí chybět širší zmínka, jelikož jsou pro aktivaci klíčové a jsou také nositeli pevnosti vzniklého produktu. Mezi nejčastěji používané patří hydroxid sodný, hydroxid draselný, vodní skla (křemičitan sodný či draselný $\text{X}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) či jejich směsi. Mezi dalšími najdeme hlinitany, hlinitokřemičitany, soli nekřemičitých slabých a silných kyselin, jako například uhličitan sodný nebo síran sodný.

2.4 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je jednou z nejvyžívanějších analytických instrumentálních metod stanovení. Je založena na interakci elektromagnetického záření s molekulami analyzovaných látek ve zředěných roztocích a absorpci elektromagnetického vlnění, jinak spíše na množství záření o určité vlnové délce pohlceného při průchodu vzorkem. Absorbovaná kvanta energie poté mohou vyvolat v zásadě tři typy změn:

- Přechody valenčních elektronů – molekulová absorpční spektrofotometrie v UV-VIS
- Změny vibračních a rotačních stavů – IR a Ramanova spektrometrie
- Změny energetických stavů magnetických momentů elektronů nebo jader – vysokofrekvenční spektrometrie, EPR a NMR

Stanovovaná látka nebo její část schopná pohltit záření se nazývá chromofor. Takovýmito chromofory mohou být třeba funkční skupiny, nebo i některé typy vazeb, jako nenasycené vazby, kterých se zde využívá především u stanovení organických látek. Často se však touto metodou stanovují i kovy, které povětšinou vhodný chromofor neobsahují a nejsou jím (s výjimkou některých barevných kovových iontů). Ty se pak nechávají před samotným stanovením zreagovat s vhodným organickým komplexotvorným činidlem za tvorby barevného komplexu, který již vhodně absorbuje.



Obrázek č. 8: Elektromagnetické spektrum [16]

Tabulka č. 5: UV-VIS oblast elektromagnetického záření [17]

Oblast	Barva	Doplňková barva	Vlnová délka [nm]
UV	UVC	-	100 - 280
	UVB	-	280 - 315
	UVA	-	315 - 400
VIS	Fialová	Žlutozelená	400 - 435
	Modrá	Žlutá	435 - 480
	Zelenomodrá	Oranžová	480 - 490
	Modrozelená	Červenooranžová	490 - 500
	Zelená	Červenopurpurová	500 - 560
	Zelenožlutá	Fialová	560 - 580
	Žlutooranžová	Modrá	580 - 595
	Oranžovočervená	Zelenomodrá	595 - 610
Červená	Červená	620 - 760	

Látky, které absorbují v UV oblasti se jeví bezbarvé, látky absorbující viditelné světlo jako barevné. Doplnková barva je barva předmětu kterou vidíme, jelikož barva daného spektra byla pohlcena.

2.4.1 Lambert-Beerův zákon

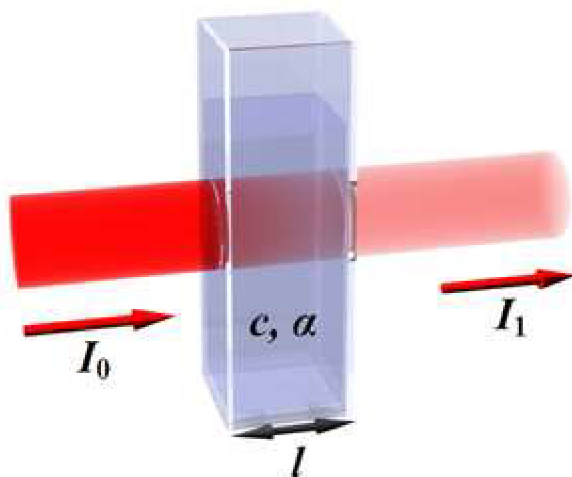
Absorpční spektrofotometre tedy zjišťuje které vlnové délky v oblasti UV-VIS vzorek absorbuje a do jaké míry. Na vzorek se tedy nechá dopadat monochromatické záření a zářivý tok dopadajícího paprsku I_0 klesne na nižší hodnotu I .

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Poměr těchto zářivých toků T (zanedbají-li se ztráty rozptylem a odrazem na stěnách kvety) se nazývá propustnost – transmittance. Dekadický logaritmus její převrácené hodnoty se poté nazývá absorbance.

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Závislost T nebo A na vlnové délce záření je absorpční spektrum vzorku.



Obrázek č. 9: Průchod záření kvetou s absorbujícím vzorkem [18]

Absorbance roztoku absorbující látky je přímo úměrná její hmotnostní koncentraci c a šířce kvety resp. absorpčního prostředí vzorku l . Tato závislost je označována jako Lambert-Beerův zákon.

$$A = \alpha \cdot l \cdot c$$

kde α je absorpční koeficient. Když se koncentrace vyjádří v jednotkách g/l a šířka vrstvy v cm, bude absorpční koeficient v l/g.cm . Pokud bude koncentrace v mol/l mluvíme o molárním absorpčním koeficientu ϵ a jednotky jsou l/mol.cm . Tento koeficient je charakteristický pro každou látku v daném prostředí a podobně jako absorbance je závislá na vlnové délce použitého záření. [19]

2.4.2 Instrumentace

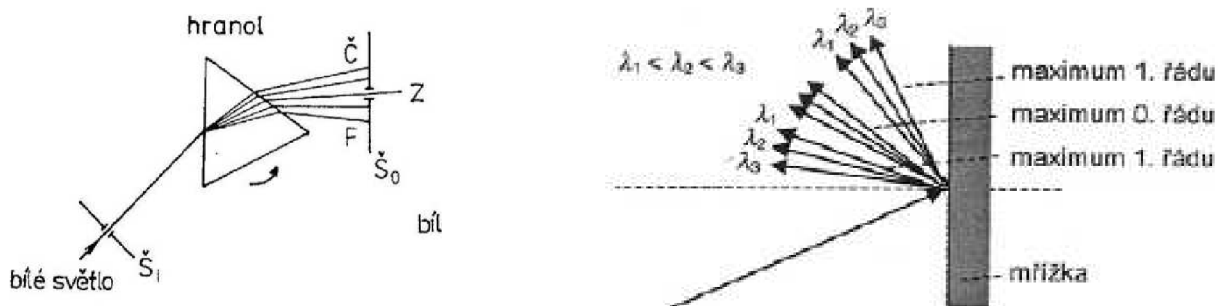
V zásadě máme k měření v oblasti UV-VIS spektra přístroje jednodušší – fotometry, nebo složitější – spektrofotometry. Fotometry jsou přístroje vybavené pro měření při několika přesně definovaných vlnových délkách monochromatického světla, což bývá zajištěno filtry. Ve spektrofotometrech je zabudován monochromátor, díky kterému lze vlnovou délku kontinuálně měnit. Oba typy těchto přístrojů mají čtyři základní části, a sice zdroj záření, monochromátor (filtry nebo mřížkový), prostor pro umístění vzorku a detektor záření po průchodu vzorkem.

Jako zdroj světla se používá žárovka, výbojka, či LED dioda (která již přímo vyzařuje světlo s určitou vlnovou délkou). Wolframové žárovky (350-3000 nm) a halogenové žárovky (wolfram se stopami jódu) vyzařují spojité spektrum záření VIS a IR oblasti. Pro měření v UV se používají většinou vodíkové, či deuteriové výbojky (160-360 nm). Vhodným zdrojem UV i VIS spektra je xenonová výbojka, která však skrývá nevýhodu rozdílů mezi intenzitami při různých vlnových délkách.

Po získání polychromatického světla je tedy nutný jeho průchod monochromátorem. Nejdříve však je nutné pomocí štěrbin a následujících čoček, nebo zrcadla vytvořit rovnoběžný paprsek. Poté následuje samotný disperzní prvek. Nejjednodušší a nejlevnější možností je použití vhodného interferenčního filtru, ty jsou dostupné pro prakticky jakoukoli vlnovou délku UV i VIS. Těchto intervenčních filtrů je několik druhů a požadované vlastnosti se získají jejich vhodnou kombinací.

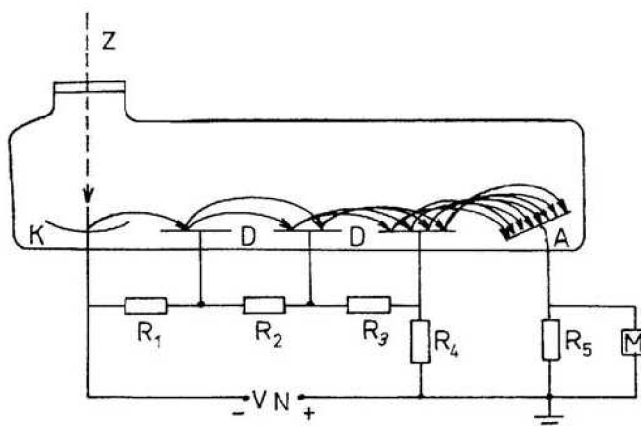
- Low-pass filtry propouštějí záření jen po určitou vlnovou délku tzv. cut-off
- High-pass filtry naopak propustí jen záření nad hraniční vlnovou délku filtru
- Pásmové filtry zase propouštějí určitý rozsah vlnových délek záření

Kontinuální změnu vlnových délek zajistíme nakláněním optické mřížky (ryté či holografické) nebo hranolu a výběrem rozsahu vlnových délek pomocí výstupní štěrbin (pevné nebo taky nastavitelné). Širší štěrbina zajišťuje větší intenzitu procházejícího světla na úkor specifiky požadované vlnové délky. Užší štěrbinou se tedy dodrží přesná vlnová délka, ovšem menší intenzita světla zhorší odstup signálu od šumu.



Obrázek č. 10: Rozklad světla průchodem hranolem a odrazem na optické mřížce [17]

Detektorem bývá většinou fotonásobič a jeho jednodušší podoba – fotonka (fotodioda). Jedná se o polovodičové fotoelektrické články. Intenzita se vyhodnotí a srovná s intenzitou světla prošlého slepým vzorkem, čímž se získá absorbance. Přesnost ovlivňuje tzv. integrační čas, tedy doba po kterou se vzorek měří. Čím je delší, tím přesnější je výsledek, pokud ovšem látka není fotocitlivá a při osvětlení nebledne. Integrační čas ovšem také prodlužuje dobu měření.

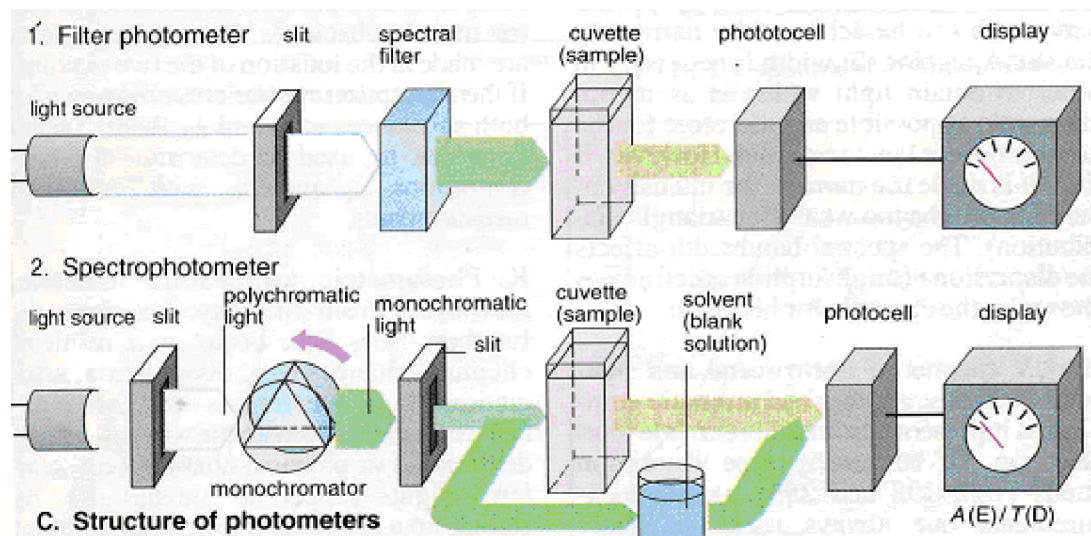


Obr. 8.14 Schéma fotoelektrického násobiče
 Z – vstupující záření,
 K – fotokatoda, D – dynody,
 A – sběrná anoda, R_1 až R_4 – dělicí odpory, R_5 – snímací odpor,
 VN – zdroj stabilizovaného vysokého napětí (1 000 V);
 M – měřicí jednotka

Obrázek č. 11: Schéma fotonásobiče [17]

Existují také jiná uspořádání spektrofotometru, jako například měření pomocí diodového pole. V takovémto přístroji přes štěrbinu prochází vzorkem polychromatické světlo. Za vzorkem je pevně umístěná optická mřížka která rozloží světlo na jednotlivé vlnové délky, poté dopadá na destičku s velkým počtem fotodiód. Přístroj tedy změří všechny vlnové délky najednou, místo natáčení optické mřížky a postupného měření, čímž se ušetří čas. Jednou z výhod je také to, že přístroj neobsahuje pohyblivé prvky, což zaručí lepší reprodukovatelnost výsledků a menší poruchovost přístroje. Nevýhodou je vyšší pořizovací cena.

Někdy se používají také dvoupráskové fotometry, kde se neměří nejprve slepý vzorek a poté do stejné optické dráhy vkládá vzorek měřený, měří se oba vzorky současně. [17, 20]



Obrázek č. 12: Schéma jednopráskového a dvoupráskového fotometru [17]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny

Popílký z vysokoteplotního spalování:

- Tušimice I
- Tušimice III
- Počerady 2.Blok
- Počerady 4.Blok
- Počerady 5.Blok
- Prunéřov I
- Prunéřov II
- Chvaletice
- Mělník

Fluidní popílký – byla použita jak ložová, tak filtrová frakce:

- Poříčí K7
- Poříčí K8
- Tisová
- Ledvice

Dále byly použity:

- hydroxid sodný čistý (minimální koncentrace 98,5 %)
- koncentrovaná kyselina chlorovodíková (35 %)
- destilovaná voda

3.2 Testovací metody a přístroje

3.2.1 Spektrofotometrické stanovení

Stanovení křemíku a hliníku ve filtrátech bylo prováděno na přístroji Lovibond Photometer PC 22, a to pomocí příslušného programu a indikačních tablet nacházejících se v jeho příslušenství. Rozmezí stanovitelnosti na užitém fotometru je díky jeho předurčení k analýze reziduí látek ve vodách velice úzké, a to pro křemík stanovovaný jako SiO_2 0,05 – 4 mg/l a pro hliník 0,01 – 0,3 mg/l.

Stanovení křemíku bylo provedeno prostřednictvím stanovení SiO_2 metodou molybdenanu amonného, který vytvoří s SiO_2 barevný (namodralý) silikomolybdátový komplex.

Stanovení hliníku bylo provedeno pomocí erychromcyaninu R, tzv. aluminonu, který taktéž vytváří barevný (narůžovělý) komplex.



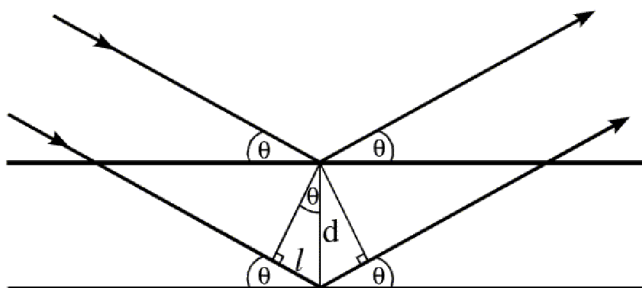
Obrázek č. 13: Fotometr Lovibond PC 22 a kyvety s indikátory na Si(vlevo) a Al

3.2.2 Rentgenová prášková difrakční analýza

Rentgenová prášková difrakční analýza je analytická metoda, užívaná ke stanovení mineralogického (fázového) složení látek, které mají krystalický charakter. Principem této metody je dopad rentgenového záření na krystal. Díky periodičnosti krystalové struktury dochází k rozptylu záření a následné difrakci. V práškovém (polykrystalickém) vzorku jsou jednotlivé krystality orientovány nahodile. Vzhledem k jejich „nekonečnému“ počtu ve vzorku jsou vždy orientovány tak, že jejich soubor rovin (hkl) splňuje pro dopadající záření difrakční podmínku pro úhel θ z Braggovy rovnice:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

kde λ je vlnová délka rentgenového záření, n celé číslo, d_{hkl} vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a θ je úhel difrakce rentgenového záření.



Obrázek č. 14: Schéma Braggova zákona na rovinách krystalové mřížky

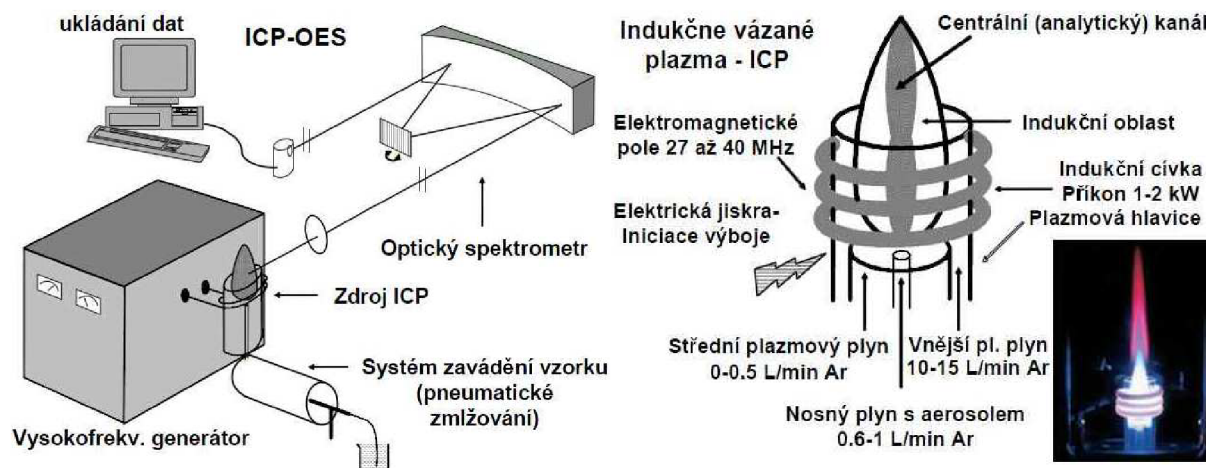


Obrázek č. 15: Detail goniometru rentgenového difraktometru Siemens D5005

3.2.3 ICP-OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES je dnes v mnoha aplikacích užívaná analytická metoda založená, jak už její název napovídá (ICP-OES = Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), na rozpoznání a vyhodnocování spekter emitovaných při průchodu analytu fází plazmatu. Hlavním prvkem vytvářejícím plazma je plazmová hlavice složená ze 3 koncentrických křemenných trubic (vnitřní vnáší vzorek, střední plazmový plyn a vnější plazmový plyn a chlazení N₂). Přenos energie pak funguje vlastně stejně jako u transformátoru, tedy primární vinutí je indukční cívka a plazma vlastně představuje permanentně zkratované sekundární vinutí. V plazmové hlavici tedy hoří argonová plazma (nejvhodnější plazmové plyny jsou argon nebo helium), do které je kontinuálně vháněn aerosol roztoku vzorku v nosném plynu pomocí zmlžovače. Vysoká teplota plazmatu (5000 – 10000 K) rozkládá vzorek na volné atomy a ionty, které se nacházejí ve vysokém energetickém stavu. Excitované a ionizované částice po vypuzení emitují záření v UV/VIS oblasti. Po průchodu emitovaného záření disperzním prvkem vzniká charakteristické čárové spektrum. Jednotlivé čáry spekter odpovídají spontánním přechodům tepelně excitovaných valenčních elektronů z vyšší na nižší energetickou hladinu. Při těchto přechodech vzniká energie, která je emitována ve formě zářivých kvant (fotonů) o vlnové délce dané rozdílem energie vyšší a nižší energetické hladiny. [22]

Metoda ICP OES je pro analytické stanovení velice výhodná jelikož je použitelná pro více než 70 prvků, vysoce selektivní, citlivá, má nízkou mez detekce (1-10 µg/l), široký rozsah (5-7 řádů), má rychlé simultánní stanovení a je většinou automatizovaná.



Obrázek č. 16: Schéma ICP OES spektrometru a indukčně vázaného plazmového výboje

3.3 Příprava vzorků

Před samotnou přípravou vzorků byl připraven roztok hydroxidu sodného ve vodě v hmotnostním poměru asi 51:49 aby výsledný vodný roztok byl asi padesátiprocentní. Připravena předem byla i 10% kyselina chlorovodíková s vodou v poměru 2:5, aby výsledný roztok byl přibližně desetiprocentní.

Samotné vzorky byly připravovány tak, že z každého z popílků byly vždy odebrány tři vzorky o hmotnosti asi 10 g. Každý z nich byl poté smíchán s 50 ml hydroxidu vápenatého a směs byla důkladně promíchána a zhomogenizována. Jeden z nich byl pak vždy zfiltrován na velké Büchnerově nálevce o průměru asi 20 cm na nejhrubším filtračním papíře za sníženého tlaku po 5, druhý po 15 a třetí po 60 minutách od smíchání s hydroxidem. Filtrační koláč byl pak promyt ještě 20 ml roztoku hydroxidu.

Filtrační koláče byly usušeny v sušárně při 110 °C a uchovány v uzavíratelných PE sáčcích se zipem. Později byly důkladně vyžítány v keramickém kelímku nad Mekerovým kahanem pro rentgenovou difrakční analýzu.

Každý filtrát byl uchován v popsané uzavřené prachovnici a po usazení jemného pevného podílu, který prošel filtrem byl z každého z nich odebrán vzorek čirého roztoku k fotometrickému stanovení a u vybraných i k analýze ICP OES. Odebraný vzorek byl však před samotnou analýzou zneutralizován 10% kyselinou chlorovodíkovou a dle potřeby zředěn v odměrných baňkách tak, aby přibližná očekávaná koncentrace stanovovaného prvku v roztoku odpovídala rozmezí stanovitelnosti na užitém fotometru.

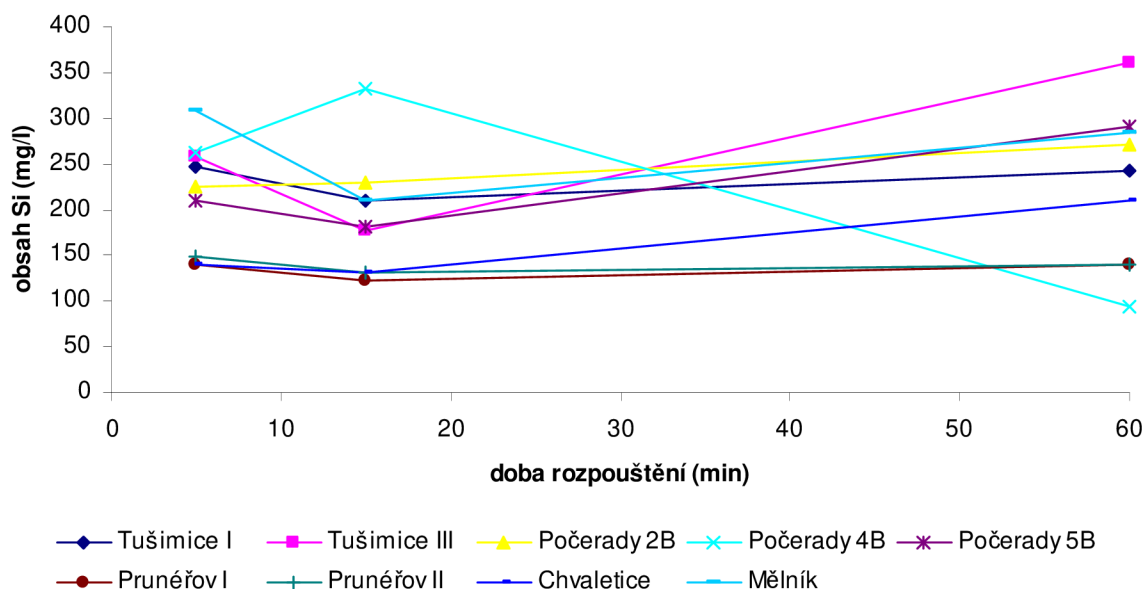
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Vliv doby rozpouštění popílku na obsah křemíku a hliníku v roztoku

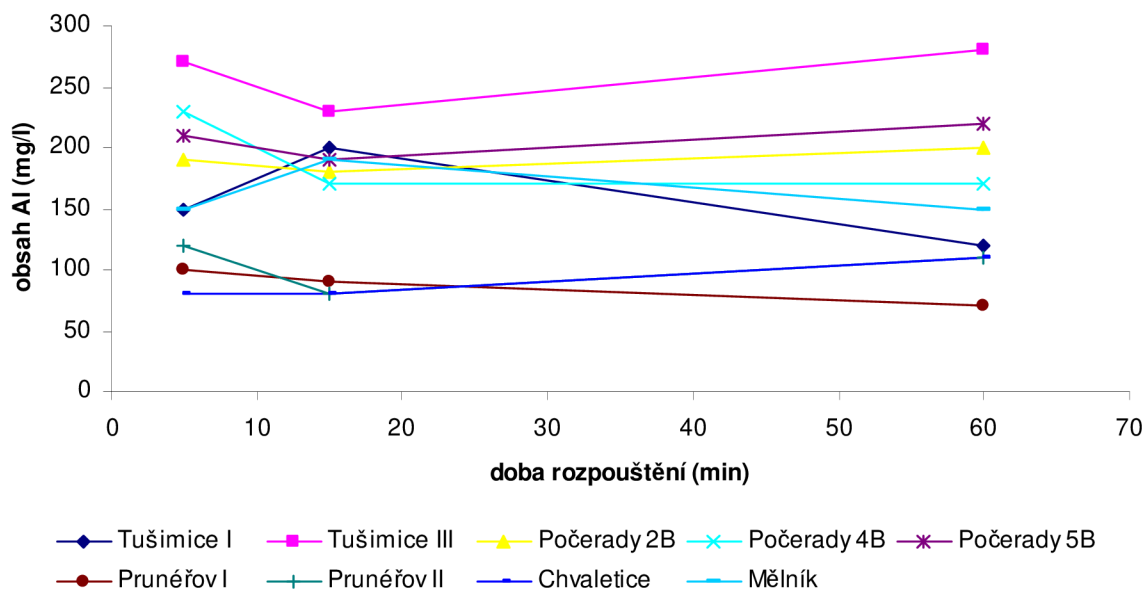
Následující tabulky číslo 6, 7 a 8 a k nim náležející grafy číslo 17 až 24 uvádějí a znázorňují obsah křemíku a hliníku ve výluzích z užitých popílků rozpouštěných v 50% NaOH po 5 minutách, 15 minutách a 1 hodině.

Tabulka č. 6: Popílky z vysokoteplotního spalování

Zdroj	SiO ₂ v popílku (%hm)	Si v roztoku (mg/l)			Al ₂ O ₃ v popílku (%hm)	Al v roztoku(mg/l)		
		5 min	15 min	60 min		5 min	15 min	60 min
Tušimice I	47,9	248	210	243	23,1	150	200	120
Tušimice III	45,5	257	178	360	21	270	230	280
Počerady 2.Blok	-	224	229	271	-	190	180	200
Počerady 4.Blok	53,9	262	332	93	29,8	230	170	170
Počerady 5.Blok	47,3	210	182	290	29,8	210	190	220
Pruněřov I	53,3	140	122	140	33	100	90	70
Pruněřov II	47,3	150	131	140	23,2	120	80	110
Chvaletice	49,7	140	131	210	24,3	80	80	110
Mělník	-	309	210	285	-	150	190	150



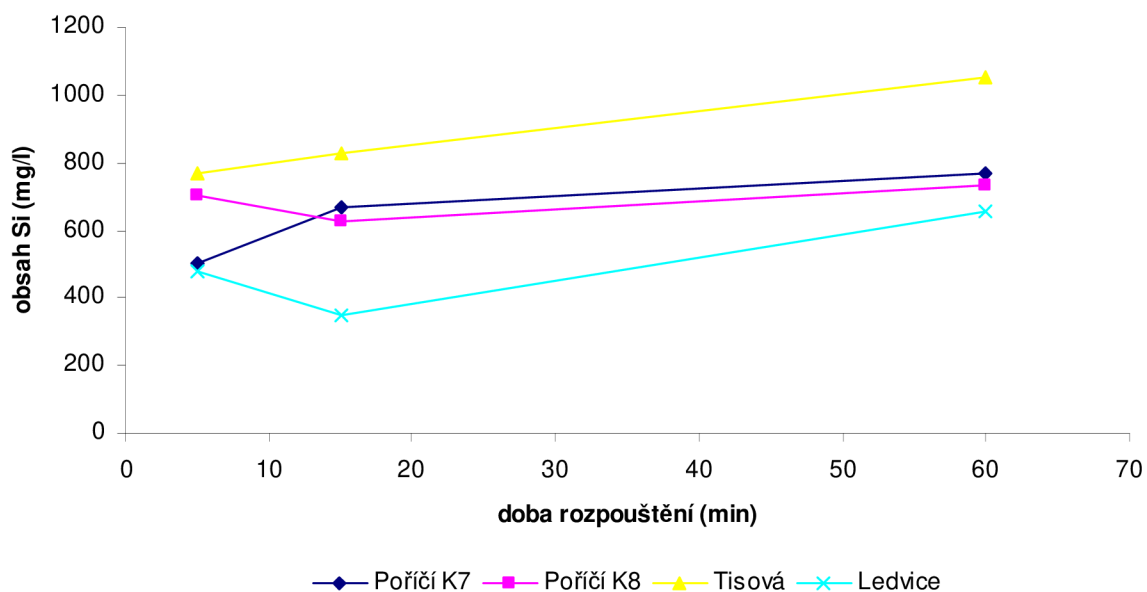
Obrázek č. 17: Grafické znázornění závislosti obsahu křemíku v roztoku na době rozpouštění



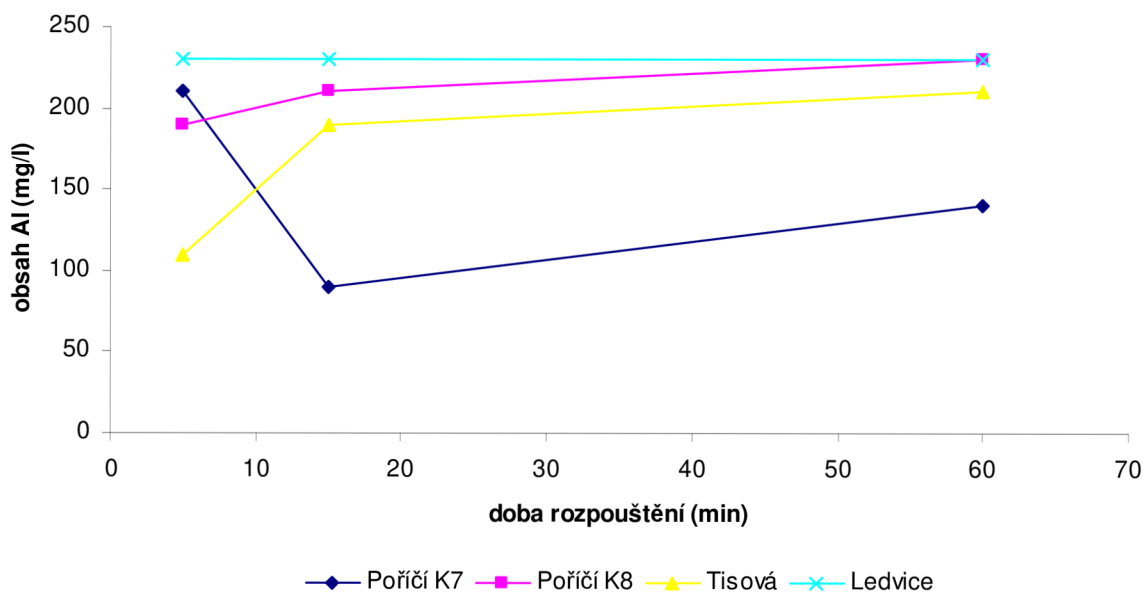
Obrázek č. 18: Grafické znázornění závislosti obsahu hliníku v roztoku na době rozpouštění

Tabulka č. 7: Ložové popílky z fluidního spalování

Zdroj	SiO ₂ v popílku (%hm)	Si v roztoku (mg/l)			Al ₂ O ₃ v popílku (%hm)	Al v roztoku(mg/l)		
		5 min	15 min	60 min		5 min	5 min	15 min
Poříčí K7	33,5	505	668	771	16,9	210	90	140
Poříčí K8	30	701	626	734	15,1	190	210	230
Tisová	31,1	771	827	1052	21,7	110	190	210
Ledvice	31,8	481	351	654	22,2	230	230	230



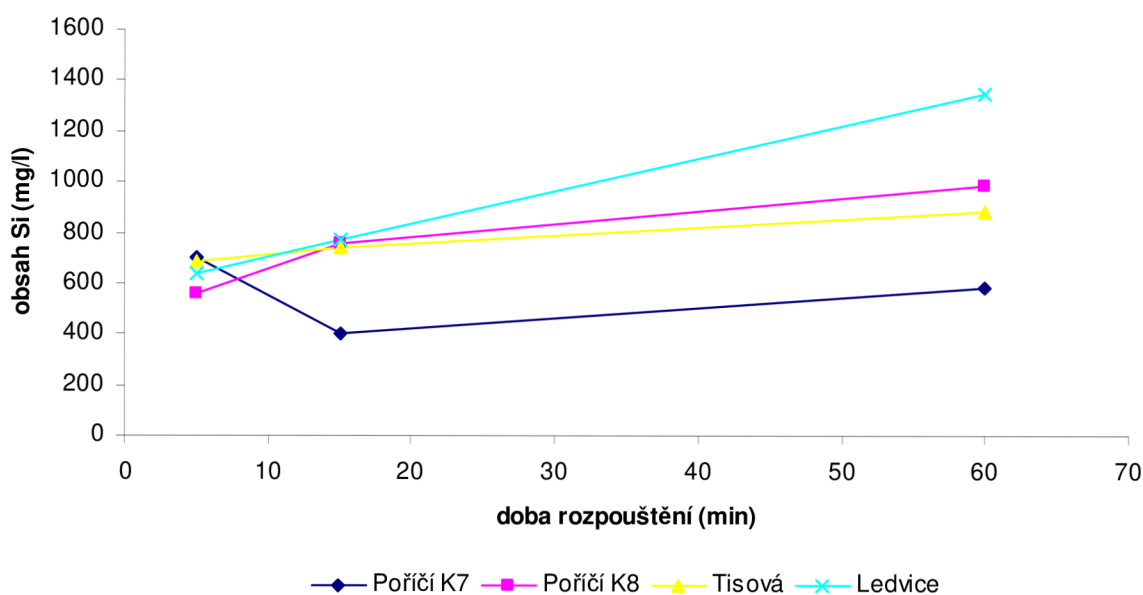
Obrázek č. 19: Grafické znázornění závislosti obsahu křemíku v roztoku na době rozpouštění



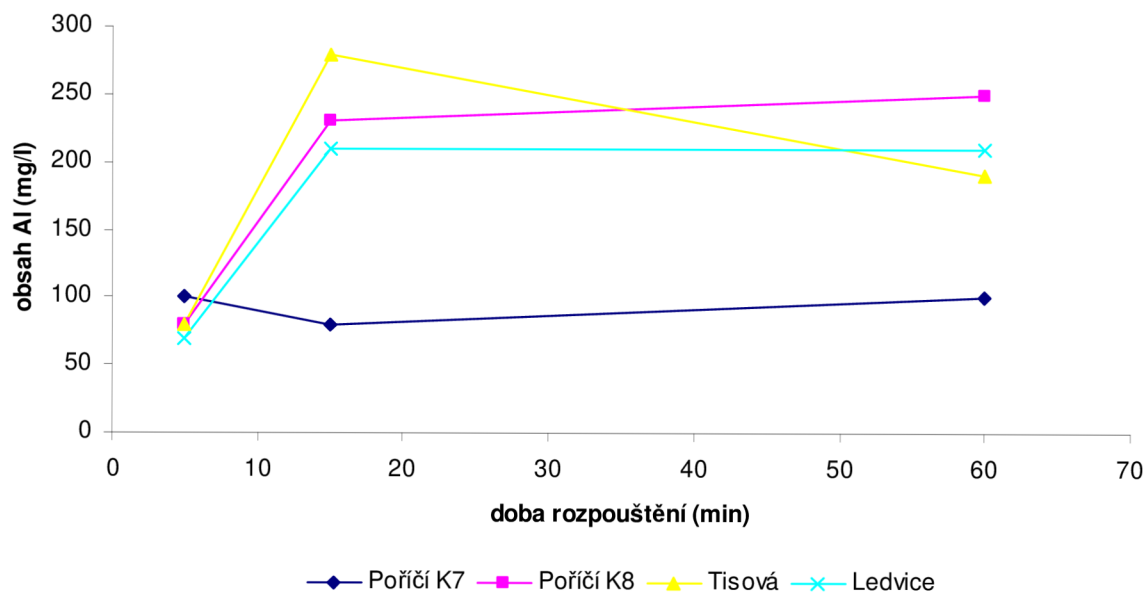
Obrázek č. 20: Grafické znázornění závislosti obsahu hliníku v roztoku na době rozpouštění

Tabulka č. 8: Filtrové popílků z fluidního spalování

Zdroj	SiO ₂ v popílku (%hm)	Si v roztoku (mg/l)			Al ₂ O ₃ v popílku (%hm)	Al v roztoku(mg/l)		
		5 min	15 min	60 min		5 min	5 min	15 min
Poříčí K7	29,9	701	402	584	16,3	100	80	100
Poříčí K8	31,2	561	757	986	16,5	80	230	250
Tisová	33,9	687	743	883	22,4	80	280	190
Ledvice	-	636	771	1351	-	70	210	210

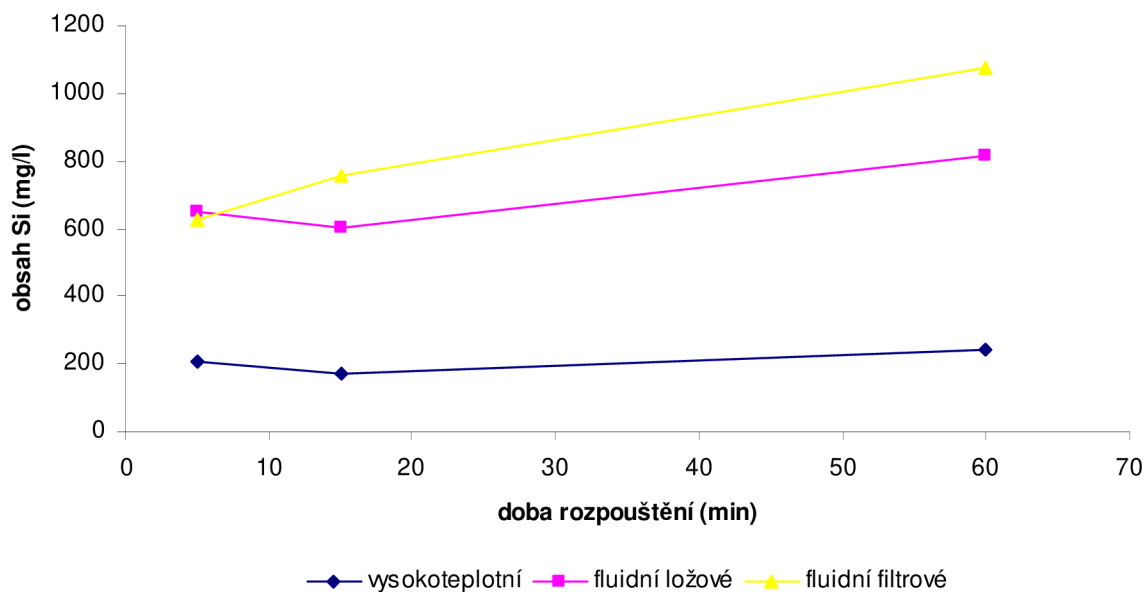


Obrázek č. 21: Grafické znázornění závislosti obsahu křemíku v roztoku na době rozpouštění



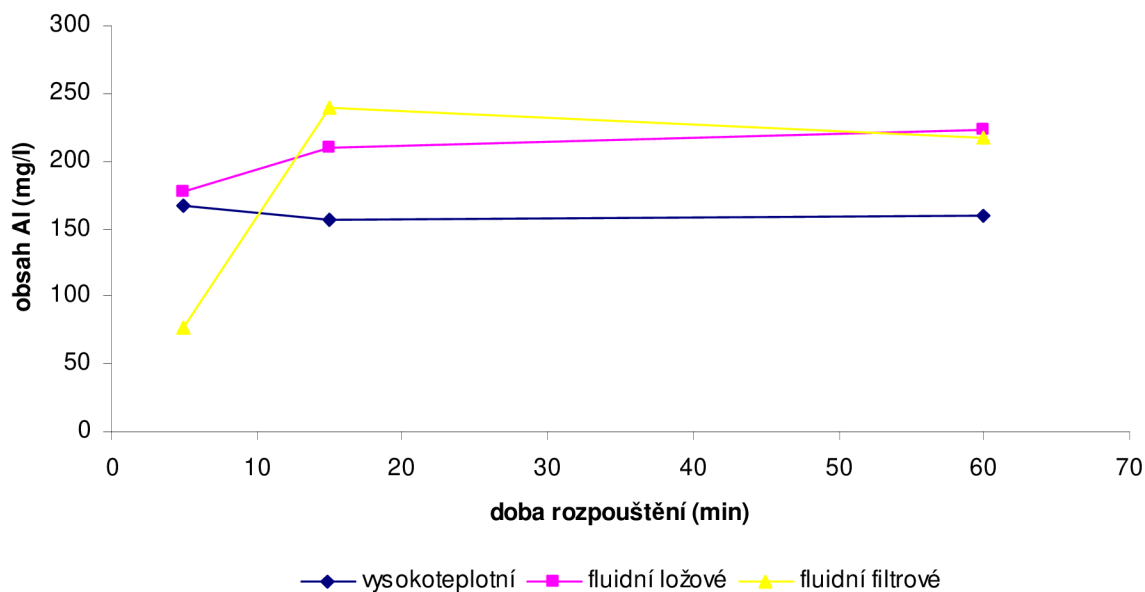
Obrázek č. 22: Grafické znázornění závislosti obsahu hliníku v roztoku na době rozpouštění

Pro lepší názornost trendu rozpouštění sledovaných složek popílků dle jejich typu byla data zprůměrnována a byly z nich vyneseny následující grafy. V případě obsahu křemíku v roztoku z vysokoteplotních popílků byly pro odlehlost výsledků vyloučeny Počerady 4.blok. Podobně bylo učiněno v případě výsledků popílků z Poříčí K7 a to v případě jak fluidního, tak ložového popela a pro oba sledované prvky, z důvodů vždy opačného trendu jehož původ nebyl objasněn.



Obrázek č. 23: Grafické znázornění závislosti obsahu křemíku v roztoku na době rozpouštění

Teprve z tohoto grafu je patrné, že křemík je obsažen mnohem více ve výluzích z popílků vzniklých fluidním spalováním, avšak v trendech rozpouštění ze zprůměrovaných hodnot není v závislosti na druhu popílku velký rozdíl. Zajímavé spíše je, že fluidní filtrové popílký obecně mají menší obsah SiO_2 avšak jeho nejvyšší obsah ve formě křemene. To patrně spolu s největším měrným povrchem umožňuje celkově nejrychlejší rozpouštění a z něj plynoucí nejvyšší obsah SiO_2 v roztoku.



Obrázek č. 24: Grafické znázornění závislosti obsahu hliníku v roztoku na době rozpouštění

V případě obsahu hliníku je vidět, že u vysokoteplotních a fluidních ložových popílků bylo většinového obsahu hliníku dosaženo ještě před uplynutím 5 minut a poté již se jeho množství v rámci 1 hodiny výrazným způsobem nemění. U fluidních ložových popílků je uvolňování hliníku patrně pomalejší než u vysokoteplotních, jelikož mezi 5 a 15 minutami ještě stoupá. V případě fluidních filtrových popílků probíhá zřejmě rozpouštění hliníku nejpomaleji, protože mezi 5. a 15. minutou obsah hliníku v roztoku stále strmě stoupá. Po uplynutí 60 minut je obsah hliníku v roztoku fluidního ložového a fluidního filtrového popílku téměř shodný.

4.1.1 Ověření výsledků metodou ICP-OES

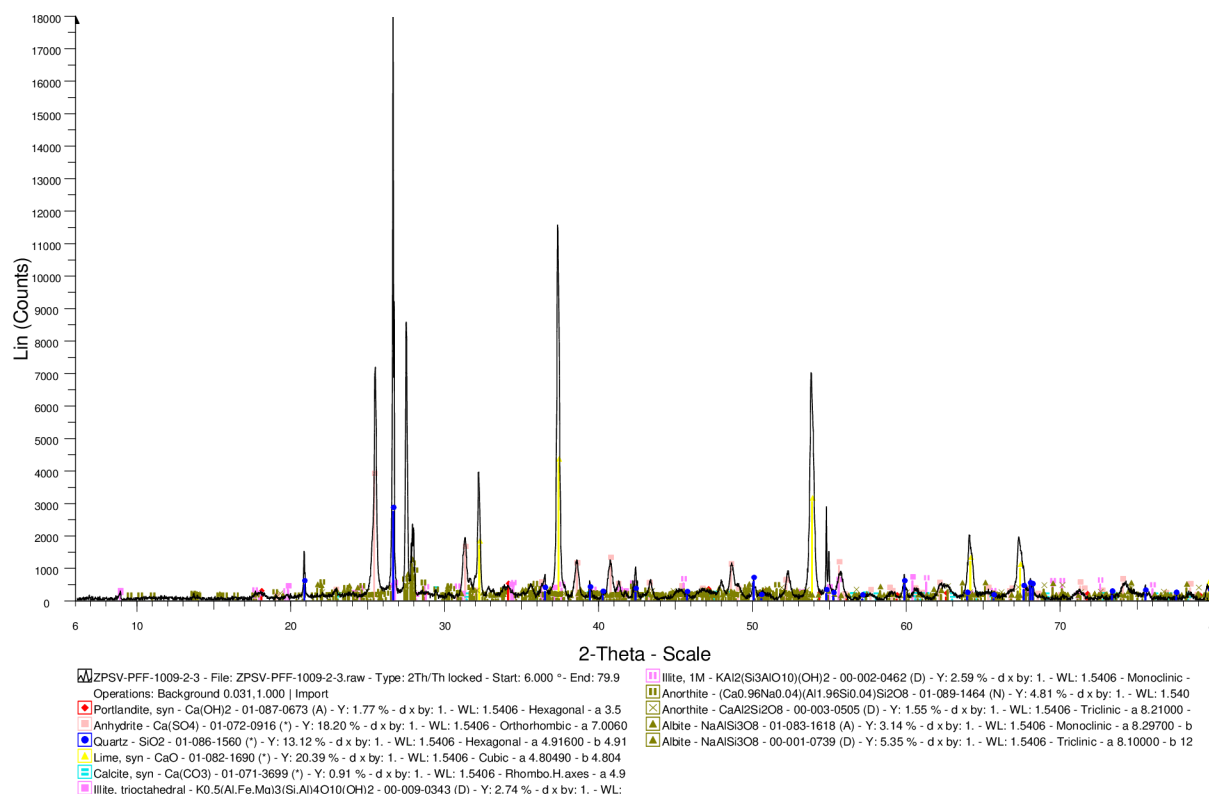
Následující tabulka obsahuje data stanovená metodou ICP-OES v akreditované laboratoři. Při srovnání s fotometricky získanými daty bylo zjištěno, že odchylka měření fotometrem oproti reálné hodnotě je poměrně velká a že na stanovená data se dá spoléhat přibližně v rozmezí plus-mínus 10 %.

Stanovení křemíku bohužel nebylo touto metodou provedeno z důvodu znečištění, které křemík působí na přístroji při stanovování touto metodou.

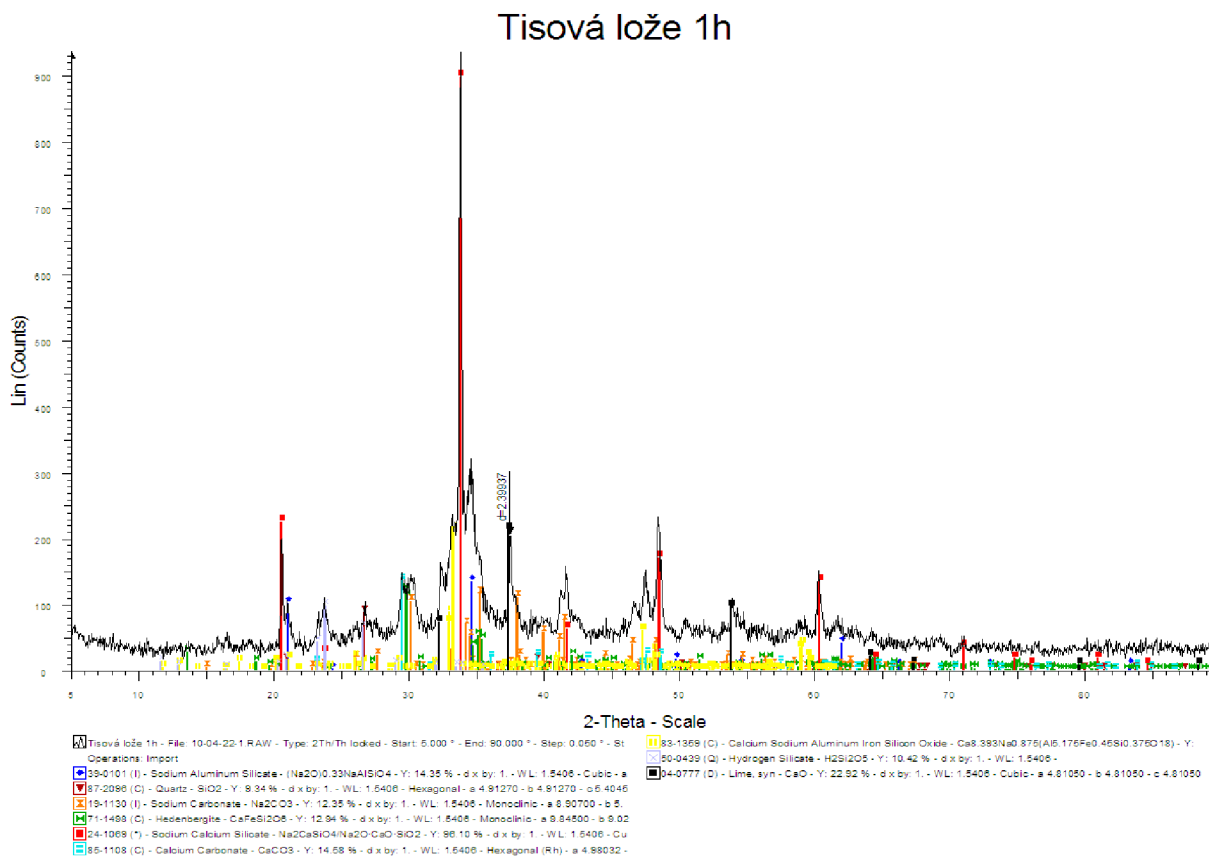
Tabulka č. 9: Stanovení hliníku v roztoku popílku Pruněrov II

	5 min.	15 min	60 min
ICP OES (zaokrouhleno)	105	85	99
Fotometrické stanovení	120	80	110

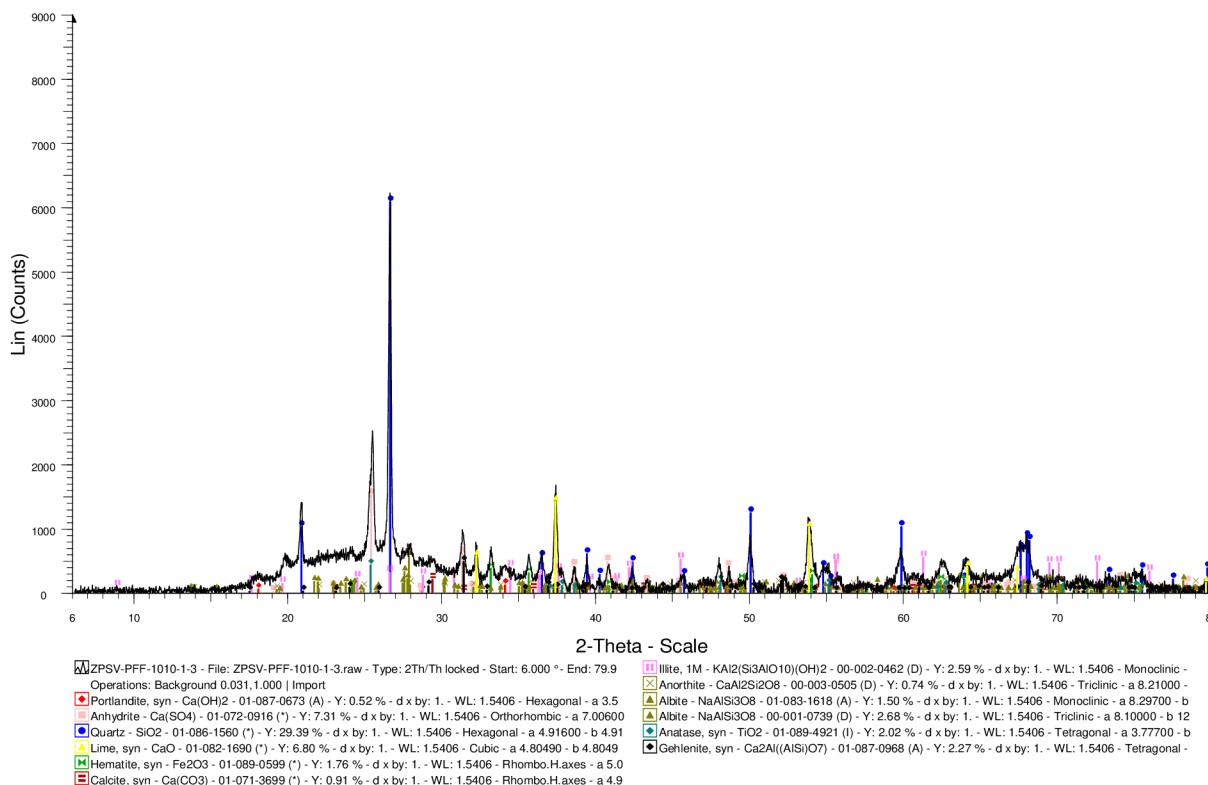
4.1.2 Vliv alkalické aktivace na fázové složení popílků



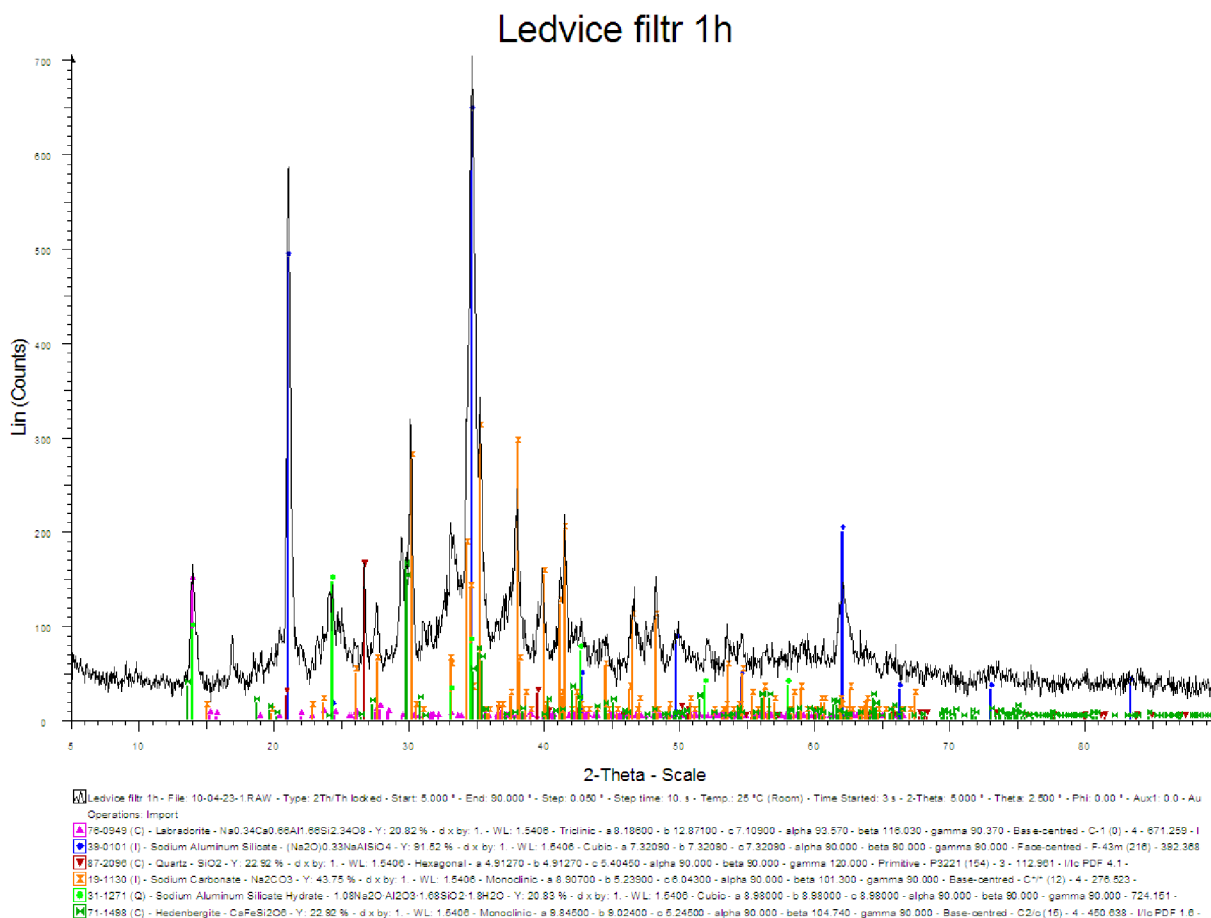
Obrázek č. 25: Difraktogram fluidního ložového popílku Tisová



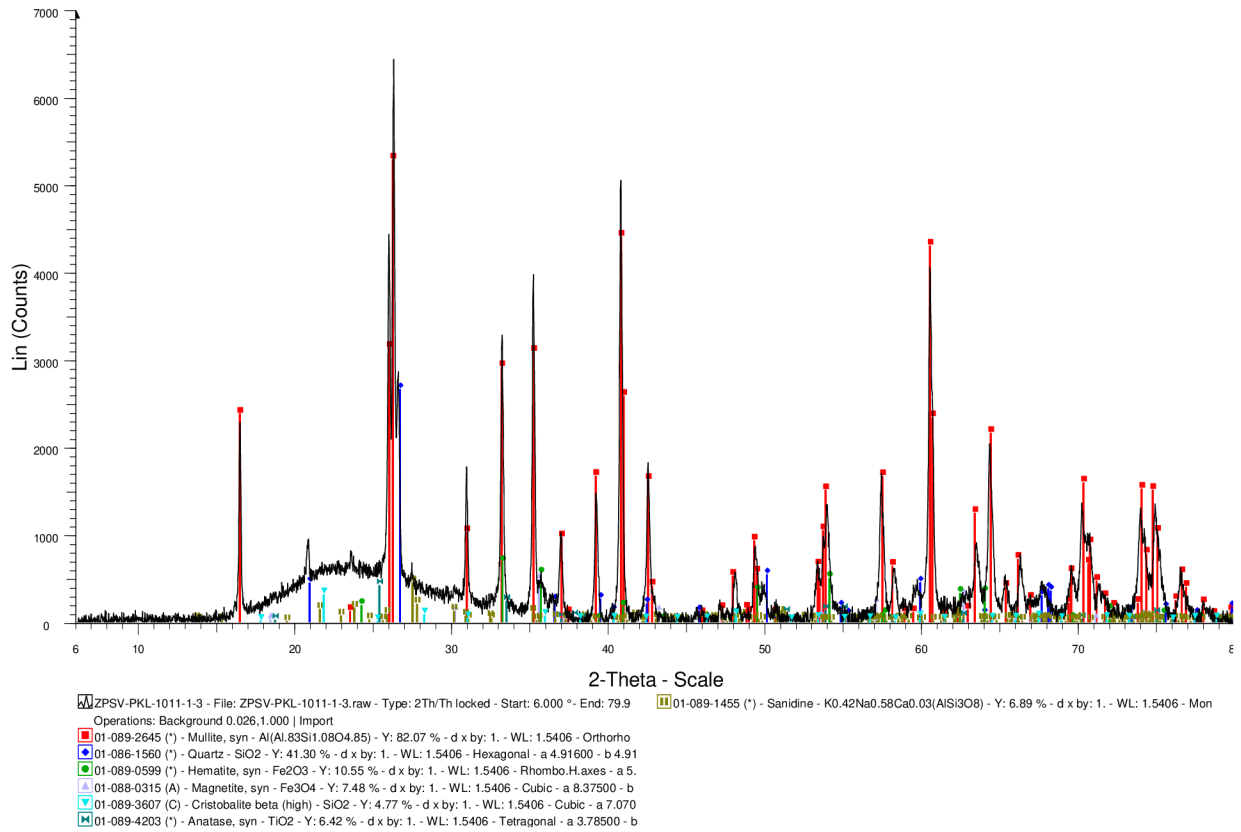
Obrázek č. 26: Difraktogram fluidního ložového popílku Tisová po hodinovém rozpouštění



Obrázek č. 27: Difraktogram fluidního filtrového popílku Ledvice

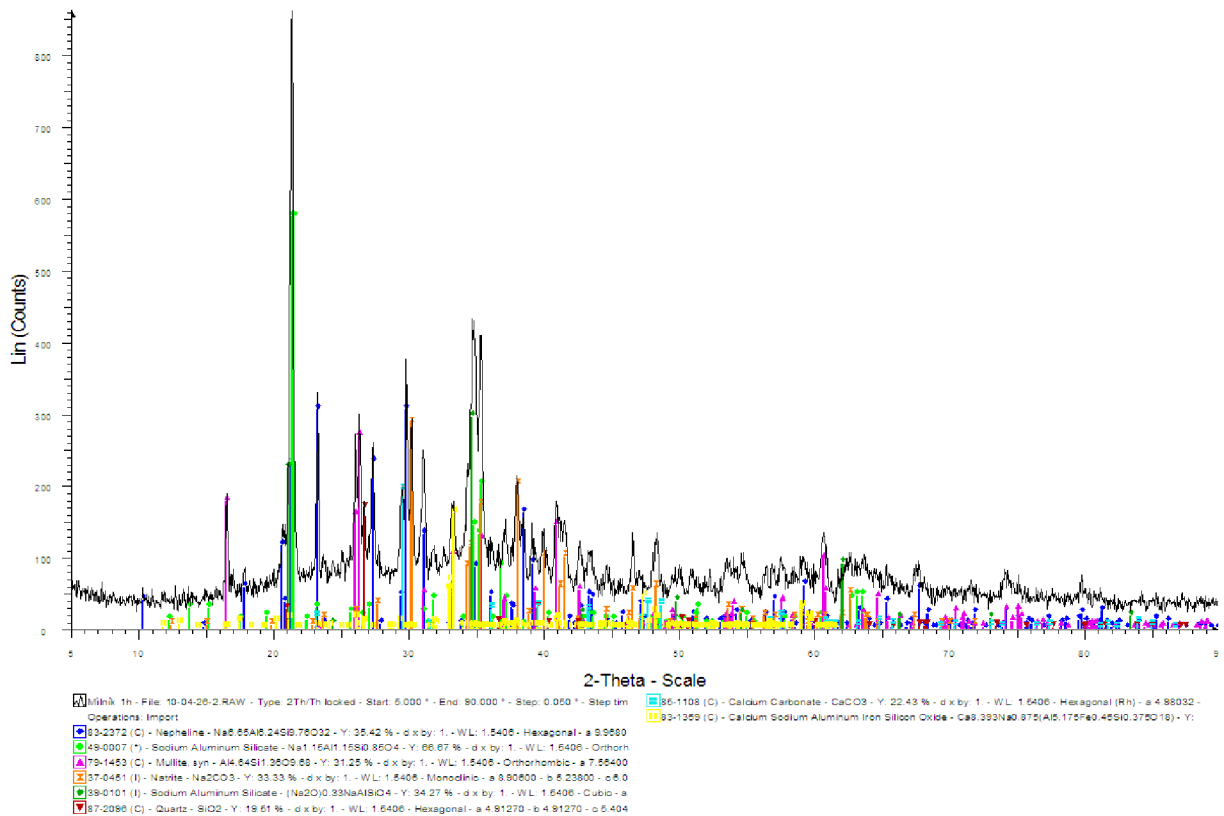


Obrázek č. 28: Difraktogram fluidního filtrového popílku Ledvice po hodinovém rozpouštění



Obrázek č. 29: Difraktogram vysokoteplotního popílku Mělník

Mělník 1h



Obrázek č. 30: Difraktogram vysokoteplotního popílku Mělník po hodinovém rozpouštění

Vliv alkalické aktivace na ložový popílek Tisová

V ložovém popílku Tisová (Obrázek č. 25) byly původně z krystalických fází ve větší míře zastoupeny anhydrit, vápno a křemen. Amorfni fáze byly v tomto popílku zastoupeny v neznatelné míře.

Po jeho alkalické aktivaci (Obrázek č. 26) prostřednictvím hodinového rozpouštění v 50% hydroxidu se jeho složení podstatně změnilo. Ve velké míře byl poté ve vzorku obsažen minerál $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ a další krystalické fáze většinou zformované oxidy obsažených kovů do formy sodných živců (hlinitokřemičitany). Nebyl nalezen téměř žádný křemen a oproti očekávání bylo ve vzorku nalezeno poměrně velké množství vápna. Zvláštní je i prokazatelný obsah kyseliny křemičité. Nalezen byl i uhličitán sodný, jehož vznik vlivem karbonatace ve vzorku byl předpokládán, a uhličitán vápenatý vzniklý asi stejným způsobem. Výskyt amorfni fáze byl u tohoto vzorku vyšší, než před aktivací.

Anhydrit byl tedy bezzbytku rozpuštěn a křemen téměř také. Obsažené vápno bylo z větší části rozpuštěno a po přechodu přes roztok opět do tuhé fáze je patrně jeho zůstavší většina obsažena v NCS, v menšině je pak vápník z něj obsažen v ostatních vzniklých výše zmíněných složkách a v roztoku. Karbonatací vznikly zmíněné uhličitany.

Vliv alkalické aktivace na filtrový popílek Ledvice

Filtrový popílek Ledvice (Obrázek č. 27) obsahuje v neaktivovaném stavu v největší míře opět anhydrit, vápno a křemen. Obsahuje však i výrazný podíl amorfni fáze.

Ve vzorku po alkalické aktivaci (Obrázek č. 28) byl nalezen ve velké míře zejména hlinitokřemičitan sodný i jeho hydrát, uhličitán sodný, labradorit (typ živce) a hedenbergit (pyroxen ze skupiny inosilikátů). Obsah křemene byl zanedbatelný. I po aktivaci tento vzorek obsahoval podíl amorfni fáze.

Anhydrit byl opět bezzbytku rozpuštěn a křemen téměř také. Vápno v tomto případě bylo rozpuštěno kompletně a přechodem přes roztok se ve vzorku po aktivaci vápník vyskytuje především v labradoritu a hedenbergitu, část však jistě zůstala i v roztoku.

Vliv alkalické aktivace na vysokoteplotní popílek Mělník

Vysokoteplotní popílek Mělník (Obrázek č. 29), jak vidno na prvním difraktogramu před aktivací byl složen především z mullitu, dalšími složkami byly v tomto případě SiO_2 ve formě křemene a kristobalitu, železné oxidy hematit a magnetit, a oxid titaničitý a draselný živec sanidin. Na difraktogramu je vidět i velice výrazný obsah amorfni fáze.

Po aktivaci (Obrázek č. 30) se ve vzorku nachází v největší míře hlinitokřemičitan sodný a sodno-draselný (nefelit), dále se v něm nachází v menší míře než u původního vzorku mullit, opět očekávané uhličitany sodný a vápenatý a malé množství křemene.

V popílku obsažený mullit byl rozpuštěn pouze z části. Rozpuštěna byla naprostá většina SiO_2 ve formě křemene a veškerý kristobalit. Hematit a magnetit, ani ostatní zmíněné původní složky nebyly ve vzorku po aktivaci zjištěny. Uhličitany vznikly opět procesem karbonatace. Hlinitokřemičitany stejně tak, jako v předchozím případě vznikl rozpouštěním původních složek a přechodem přes roztok zpět do tuhé fáze.

5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývá problematikou rozpouštění elektrárenských popílků v silně alkalickém prostředí, potažmo jejich alkalickou aktivací. Cílem činnosti je nahlédnutí do sledu procesů, které ač již dnes hojně v praxi používané v přípravě geopolymérů, nebyly zatím detailněji zkoumány co do dějů spojených s jejich fázovou přeměnou při aktivaci, a podílu látek uvolněných z pevné fáze do roztoku. Postupné rozkrytí této problematiky je v dnešní době klíčové pro efektivnější využívání velkoobjemových druhotných surovin, jakými elektrárenské popílků jsou. To je možné jen právě na základě znalosti dějů odvislých od chemického a fázového složení a jejich přeměn při aplikaci do materiálů využívaných v praxi.

V průběhu této práce se vyskytly jisté obtíže, které ač vyřešeny, musejí být zmíněny a zohledněny při prezentaci jejích výsledků.

Jedním z největších úskalí byla filtrace vzorků popílků rozmíchaných v roztoku hydroxidu. Přestože byla filtrace prováděna za sníženého tlaku na velké Büchnerově nálevce o průměru 20 cm a přes poměrně hrubý filtrační papír, trvala u většiny vzorků přibližně 10 minut. Zvoleným filtračním papírem ovšem potom mohly procházet nejjemnější částičky popílků a filtráty se jevíly jemně zbarvené. Roztoky pro stanovení sledovaných prvků byly pak připravovány po usazení těchto jemných částic z čirého roztoku nad nimi.

Další potíží byla nízká oblast využitelných koncentrací stanovovaných prvků na užitém fotometru a jeho poměrně velká nepřesnost, která dosahovala v porovnání s kontrolními vzorky měřenými metodou ICP-OES i víc než 10 %. Původní záměr zadání, měřit všechny vzorky metodou ICP-OES, byl nahrazen fotometrickými stanoveními z důvodu finanční náročnosti, nemožnosti stanovení křemíku a nevhodnosti nesamostatné metody pro bakalářskou práci.

Shrnutím výsledků popsaných výše lze učinit obecný závěr, že koncentrace sledovaných prvků dosahují již téměř konstantních hodnot závislých na rozpustnosti za daných podmínek., Pouze v některých případech byl zachycen výraznější růst jejich koncentrace ještě mezi 5. a 15. minutou rozpouštění. Poté se jejich obsahy v rámci jedné hodiny a s ohledem na odchylku až na výjimky již dramaticky nemění. Mohlo by být ale stejně tak možné, že by stav, který při takto krátkém sledování vypadá jako konstantní stav koncentrace v roztoku, mohla být ve skutečnosti jen časově omezená rovnováha látek v roztoku ustavená řečneme rozpouštěním látek A a B a jejich přechodem přes roztok do stavu tuhé látky C. V takovémto případě by se tato koncentrace v roztoku ještě výhledově měnila v závislosti na spotřebování některé z výchozích látek.

Rentgenová difraktometrická stanovení přinesla krom očekávaných výsledků, jako například téměř úplné rozpouštění křemene a anhydritu a nálezu produktů karbonatace, v mnoha ohledech poměrně překvapující a nečekané poznatky, jelikož v žádném případě nebyly očekávány tak rozsáhlé a komplexní změny ve složení. V ložovém popílků Tisová bylo i po rozpouštění nalezeno vápno, které by vlivem hydratace a následné karbonatace utvořilo uhličitán vápenatý, případně vlivem dalších dějů mělo být úplně převedeno v jiné látky. Dále zde byla nalezena kyselina křemičitá, u níž by se dalo předpokládat, že zreaguje s přítomnými kationty za vzniku příslušného křemičitanu, resp. hlinitokřemičitanu. Také nebyl očekáván vznik takového množství ostatních produktů, jako NCS a sodné živce.

Ze získaných výsledků vyplývá, že v budoucnu bude nutné se více zaměřit na studium tuhé fáze při alkalické aktivaci elektrárenských popílků vzhledem k velkému množství nově

zformovaných krystalických fází. Jejich tvorbu pravděpodobně podporuje vysoký obsah vody při provedených testech v porovnání s poměrně nízkým vodním součinitelem tuhoucích past z alkalicky aktivovaných popílků pro přípravu geopolymérů.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MIKULÍKOVÁ, R. *Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování*. Brno, 2002. 82 s. Diplomová práce. FCH VUT.
- [2] Evidenční listy produktů Dalkia a.s, *Divize Teplárna Olomouc* 2004.
- [3] JOSHI, R. C.; LAM, D. T. . Sources of Self-Hardening Properties in Fly Ashes. *Materials research Society Proc.* 1987, 86, s. 183-184. Pittsburg, USA.
- [4] Self Cementitious Fly Ashes : Structure and Hydration Mechanism. In JOSHI, R. C.; WARD, M. A.. Paris : Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, June 30-July 4 1980.
- [5] *Pozemní stavitelství* [online]. 2002-2004 [cit. 2010-03-29]. Složky cementů. Dostupné z WWW: <<http://www.pozemni-stavitelstvi.wz.cz/bek09.php>>.
- [6] TICHÝ, Vít. Program obnovy uhelných zdrojů v ČEZ. *časopis stavebnictví* [online]. 2007, 4, [cit. 2010-04-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.casopisstavebnictvi.cz/clanek.php?detail=182>>.
- [7] NEVŘIVOVÁ, Lenka. Cenoféry : nová možnost lehčení žárovzdorných materiálů. *Keramický zpravodaj*. 2004, 20, 5, [cit. 2010-04-05]. s. 5-7. Dostupný z WWW: <http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_Fyzikalni%20a%20stavebne%20materialove%20inzenyrstvi/4_02_Nove%20stavebni%20hmoty/Nevrivova_Lenka.pdf>. ISSN 1210-2520.
- [8] MARK, Karin. Fly ash helps green concrete. *Journal of Commerce : Western Canada's Construction Newspaper* [online]. July 10, 2006, Technology, [cit. 2010-04-29]. Dostupný z WWW: <<http://www.journalofcommerce.com/article/20060710500>>.
- [9] HOFFMAN, G. May. Uses of Fly Ash from New Mexico Coals. *New Mexico Geology* [online]. 2000, 22, [cit. 2010-04-05]. s. 25-36. Dostupný z WWW: <<http://geoinfo.nmt.edu/staff/hoffman/flyash.html>>.
- [10] RAMACHANDRAN, V. S.; JOSHI, R. C.; LOHTIA, R. P. *Concrete Admixtures Handbook : Properties, Science, and Technology*. United States : Noyes Publications, 1995. 1121 s. ISBN 0-8155-1373-9. RAMACHANDRAN, V. S. *Concrete Admixtures Handbook : Properties, Science, and Technology*. United States : Noyes Publications, 1995. 1121 s. ISBN 0-8155-1373-9.
- [11] PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders : Historical background, terminology, reaction mechanismus and hydration products. *Construction and Building Materials*. 2007, 3.

- [12] SHI, Caijun, KRIVENKO, Pavel V., ROY, Della. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN: Taylor & Francis, 2006. 376 s. ISBN 0-415-70004-3.
- [13] TSUNEKI, I.; NASAZUJI, M. Modified model of alkali-silika reaction. In . . Hokkaido University : [s.n.], 2007.
- [14] HUŤA, Jiří. *Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolin alkalickou aktivací*. Brno, 2005. 60 s. Diplomová práce. FCH VUT.
- [15] DAVIDOVITS, J.: *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2nd edition, Institut Geopolymére, 2008, ISBN: 2-9514820-1-9
- [16] DZIK, Petr. Co to je a jak se chová infračervené záření. *Paladix : foto-on-line* [online]. 6.1.2003, [cit. 2010-04-08]. Dostupný z WWW: <<http://www.paladix.cz/clanky/co-to-je-a-jak-se-chova-infracervene-zareni.html>>.
- [17] DOČEKALOVÁ, H.: *Optické metody*. Brno, 2009. 75 s. Přednáška. FCH VUT.
- [18] *Answers.com* [online]. [cit. 2010-04-09]. Beer's Law. Dostupné z WWW: <<http://www.answers.com/topic/beer-lambert-law>>.
- [19] SÝKORA, D., FÄHNRIK, J., *Kapalinová chromatografie a absorpční UV spektrofotometrie*. Praha, 2008. Přednáška. VŠCHT.
- [20] SOMMER, L. a kolektiv: *Základy analytické chemie II*. Brno: VUTIUM, 2000. 347 s. ISBN 80-214-1742-0