

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

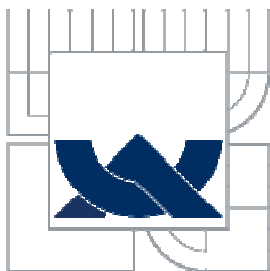
MOŽNOSTI VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETIKÝCH PRODUKTŮ
JAKO SUROVIN PRO HYDROTERMÁLNÍ REAKCE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LUCIE GALVÁNKOVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ JAKO SUROVIN PRO HYDROTERMÁLNÍ REAKCE

POSSIBILITIES OF USING ENERGY BY-PRODUCTS AS RAW MATERIALS FOR
HYDROTHERMAL REACTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LUCIE GALVÁNKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2015



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0866/2014** Akademický rok: **2014/2015**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Bc. Lucie Galvánková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Konzultanti: doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

Název diplomové práce:

Možnosti využití vedlejších energetických produktů jako surovin pro hydrotermální reakce

Zadání diplomové práce:

Diplomová práce se bude zabývat studiem možností využívání tuhých energetických produktů, jako jsou fluidní i klasické popílký, zbytky po odsílení spalin apod. Hlavním cílem diplomové práce bude otestovat možnosti využití těchto sekundárních surovin při procesu autoklávování se zaměřením na produkty hydrotermálního procesu, které by měly být dále využitelné.

Experimenty budou probíhat v laboratorních podmínkách v malých laboratorních autoklávech. V případě velmi úspěšných experimentů bude provedena poloprovozní zkouška v poloprovozním autoklávu.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

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

Bc. Lucie Galvánková
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

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

ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce je studium možností hydrotermálního zpracování sekundárních energetických surovin, především popílků z vysokoteplotního a fluidního spalování uhlí. Při hydrotermálních podmínkách a vhodné alkalické aktivaci lze z popílků připravit zeolity. Zeolity jsou mikroporézní krystalické aluminosilikáty využívané v mnoha průmyslových odvětvích, především jako katalyzátory, adsorbenty a velmi dobré iontoměniče. Při hydrotermální syntéze zeolitů z popílků hraje roli mnoho variabilních faktorů, přičemž v této práci byl zkoumán především vliv druhu a koncentrace alkalického aktivátoru společně s teplotou hydrotermálního procesu. Dalšími studovanými faktory jsou volba výchozí suroviny a poměr výchozí suroviny k množství roztoku aktivátoru. Charakteristika fázového složení připravených vzorků byla prováděna pomocí XRD a SEM mikroskopie. U vzorků byla dále stanovena kationtová výměnná kapacita.

ABSTRACT

The aim of this master thesis is study of possibilities of processing energy by-products, especially coal fly ash and fluidized bed ash, by hydrothermal treatment. Thanks to hydrothermal conditions and proper alkali activation of ashes we can obtain zeolites. Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates which are use in many industrial sectors as catalysts, adsorbents and very good ion exchangers. The results of hydrothermal synthesis are influenced by many variable factors. This thesis mainly focused on influence of chosen alkali activator and the concentration of the activator together with a temperature of hydrothermal process. Other factor that is studied is choice of starting materials and solution/ash ratio. Phase composition of prepared samples was characterized by XRD and scanning electron microscopy (SEM). Also cation exchange capacity of prepared samples was determined.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vysokoteplotní popílek, fluidní popílek, hydrotermální reakce, zeolity, alkalický aktivátor, kationtová výměnná kapacita.

KEYWORDS

Fly ash, fluidized bed combustion ash, hydrothermal reaction, zeolites, alkali activator, cation exchange capacity.

CITACE

GALVÁNKOVÁ, L. *Možnosti využití vedlejších energetických produktů jako surovin pro hydrotermální reakce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 83 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Bc. Lucie Galvánková

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala svému vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za jeho pomoc, ochotu a podnětné rady, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Také bych ráda poděkovala Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za odbornou pomoc a velkou dávku trpělivosti při měření a vyhodnocování výsledků z XRD analýzy. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, přáteli a kamarádům, kteří mě celou dobu podporovali a poskytovali mi zázemí pro tvorbu této práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Centru materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, za jehož podpory tato práce vznikla.

© Lucie Galvánková, 2015

OBSAH

OBSAH	5
1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Spalování uhlí	8
2.1.1. Roštové kotle.....	9
2.1.2. Práškové kotle	9
2.1.3. Fluidní kotle	10
2.1.3.1. Atmosférické fluidní kotle se stacionární fluidní vrstvou (AFB)	11
2.1.3.2. Atmosférické fluidní kotle s cirkulující fluidní vrstvou (ACFB)	11
2.1.3.3. Spalování ve fluidním loži za zvýšeného tlaku (PFBC)	12
2.1.4. Odsíření spalin.....	12
2.1.4.1. Mokrý vápencová metoda	12
2.1.4.2. Odsíření ve fluidní vrstvě.....	14
2.2. Tuhé zbytky spalování uhlí.....	14
2.2.1. Vysokoteplotní popílký	15
2.2.2. Fluidní popílký	17
2.2.3. Energosádrovec	18
2.3. Pucolány	19
2.4. Aplikační možnosti tuhých zbytků spalování uhlí	20
2.4.1. Pórobeton	21
2.4.1.1. Suroviny.....	22
2.4.2. Zeolity	23
2.4.2.1. Přírodní zeolity.....	23
2.4.2.2. Syntéza.....	24
2.4.2.3. Struktura zeolitů.....	25
2.5. Hydrotermální syntéza.....	26
3 CÍL PRÁCE.....	28
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
4.1. Použité suroviny	29
4.2. Příprava zkušebních směsí.....	29
4.3. Stanovení kationtové výměnné kapacity u připravených vzorků.....	30

4.4.	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	32
4.5.	Rentgenová fluorescenční analýza (XRF).....	36
4.6.	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	38
4.7.	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	39
4.8.	Stanovení měrného povrchu metodou BET.....	40
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	41
5.1.	Využití vysokoteplotního popílku jako suroviny pro hydrotermální reakce aktivovaného pomocí NaOH.....	41
5.1.1.	Alkalická aktivace 0,5M roztokem NaOH.....	41
5.1.2.	Alkalická aktivace 1M roztokem NaOH.....	43
5.1.3.	Alkalická aktivace 1,5M roztokem NaOH.....	45
5.1.4.	Alkalická aktivace 2M roztokem NaOH.....	46
5.2.	Využití vysokoteplotního popílku jako suroviny pro hydrotermální reakce aktivovaného pomocí KOH.....	48
5.2.1.	Alkalická aktivace 0,5M roztokem KOH.....	48
5.2.2.	Alkalická aktivace 1M roztokem KOH.....	50
5.2.3.	Alkalická aktivace 1,5M roztokem KOH.....	51
5.2.4.	Alkalická aktivace 2M roztokem KOH.....	52
5.3.	Využití fluidních popílků jako suroviny pro hydrotermální reakce	55
5.3.1.	Využití fluidního ložového popílku z elektrárny Tisová	55
5.3.2.	Využití fluidního filtrového popílku z elektrárny Tisová	57
5.4.	Kationtová výměnná kapacita (CEC).....	59
5.4.1.	Alkalická aktivace roztokem NaOH	61
5.4.2.	Alkalická aktivace roztokem KOH	63
5.5.	Skenovací elektronová mikroskopie.....	64
5.5.1.	Alkalická aktivace vysokoteplotního popílku roztokem NaOH	64
5.5.2.	Alkalická aktivace vysokoteplotního popílku roztokem KOH	66
5.5.3.	Alkalická aktivace fluidního filtrového popílku roztokem NaOH.....	68
6	ZÁVĚR.....	69
7	POUŽITÁ LITERATURA	71
	POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY.....	77

1 ÚVOD

Energetické nároky naší společnosti rok od roku narůstají a s tím narůstají i nároky na zpracování vedlejších energetických surovin, vzniklých při spalování uhlí. Uhlí je stále jedním z nejdůležitějších primárních energetických zdrojů a dá se očekávat, že v blízké budoucnosti tomu nebude jinak. Je tedy potřeba se zamyslet jak vhodně a v co největší míře využívat vzniklých vedlejších energetických surovin. Tyto suroviny mohou vznikat jak samotným spalováním uhlí, tak odsířením spalin. Můžeme mezi ně zařadit popílek z klasického i fluidního spalování, škváru a energosádrovec.

Největší dosavadní uplatnění těchto vedlejších energetických surovin můžeme nalézt v oblasti stavebního průmyslu. Energosádrovec je využíván především v cementářském průmyslu jako regulátor tuhnutí, také k výrobě sádry a sádrokartonu. Popílek se používá jako přísada do cementu, dále ho lze využít pro výrobu různých typů betonů, omítkových směsí, tmelů a pórobetonu. Ve velké míře se popílký také využívají při úpravách terénu po těžbě uhlí, stavbě silničních a železničních naspů a k rekultivaci odkališť. Díky svému složení lze popílek využívat také jako prekurzor pro syntézu zeolitů.

Zeolity jsou mikroporézní krystalické aluminosilikáty s jedinečnou strukturou, která jim propůjčuje velmi zajímavé vlastnosti. Používají se jako selektivní adsorbenty, výborné iontoměniče a pevné katalyzátory s velkým měrným povrchem. Využívají se převážně na odstranění vlhkosti, čištění vod, jako katalyzátory při řadě chemických výrob, při zpracování ropy a v nemalé míře v také zemědělství.

Hydrotermální reakcí popílků s alkalickým aktivátorem lze při vhodných podmínkách připravit různé formy zeolitů, které svou strukturou a složením odpovídají jak podmínkám přípravy, tak struktuře a složení popílků. Tato metoda nakládání s druhotnými energetickými zdroji se zdá být velmi užitečná a je třeba ji co nejlépe prozkoumat a postupně převádět z laboratorních do průmyslových podmínek.

Tato práce se bude zabývat především problematikou hydrotermálního zpracování popílků z vysokoteplotního i fluidního spalování.

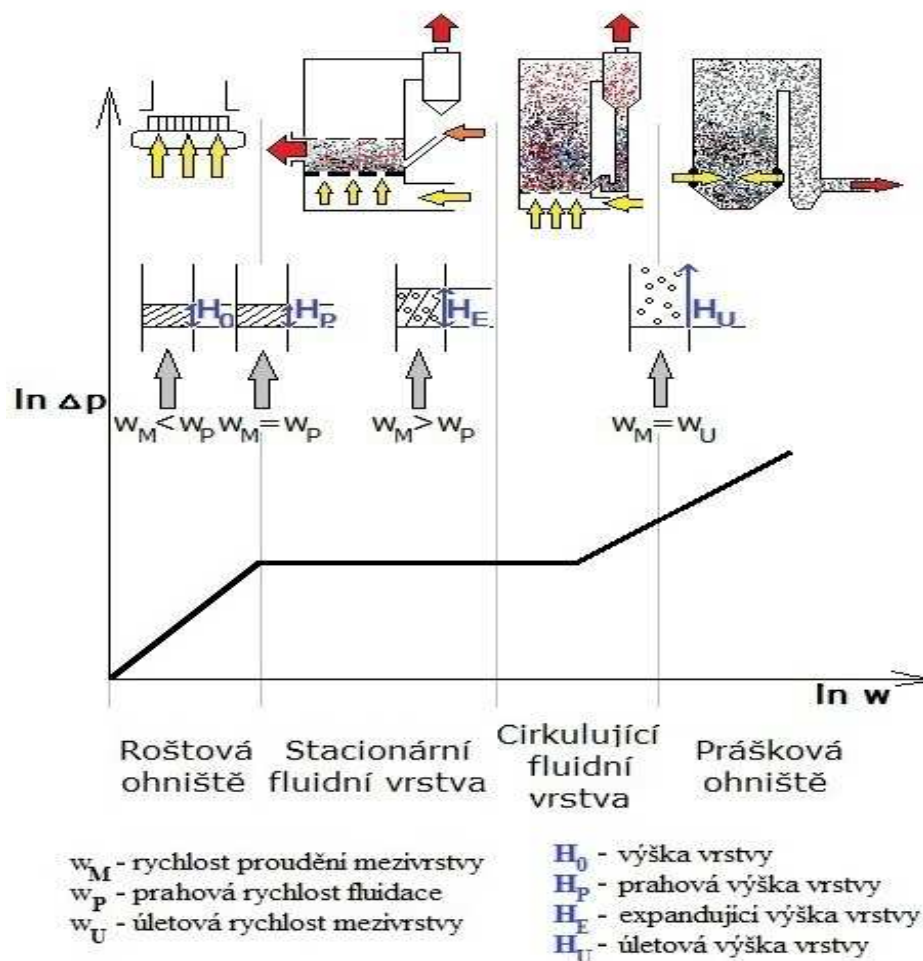
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Spalování uhlí

Nejvýznamnějšími energetickými zdroji jsou fosilní paliva, z nichž uhlí hraje při výrobě elektrické energie velmi významnou roli. Spalování uhlí je složitý proces, jehož výsledky závisí především na typu použitého uhlí a na podmínkách spalování. Obecně se jedná o heterogenní reakci probíhající na povrchu uhelných částic, kdy je jako zdroj tepla využívána reakce uhlíku s kyslíkem. Vzhledem k heterogenitě procesu probíhá spalování ve více vzájemně se překrývajících stupních:

- ohřev uhelné částice,
- uvolnění prchavých látek,
- spalování prchavých látek,
- spalování polokoksu.[1]

Klíčovým problémem při spalování uhlí je transport kyslíku k povrchu částic. Typy spalovacích zařízení můžeme tedy rozdělit právě podle rychlosti proudění kyslíku, který je do ohniště vháněn jako složka spalovacího vzduchu (obrázek 1). Toto dělení vychází z představy nehybně ležícího uhlí na roštu a rozděluje ohniště na základní tři typy: roštové, fluidní a práškové.[1][2]



Obrázek 1

Klasifikace uhelných ohnišť [3]

U roštového ohniště je rychlost vzduchu proudícího mimo vrstvu w_M menší než rychlost spalovacího vzduchu protékajícího nehybnou vrstvou w_P . S rostoucí rychlostí w_M roste difuze kyslíku k povrchu částic a tím i rychlost spalování. Současně s tím roste i tlaková ztráta v nehybné vrstvě. V momentě, kdy dojde k vyrovnání obou rychlostí, je dosažena prahová rychlost fluidizace a částice se dostávají do vznosu. Oblast před dosažením prahové rychlosti fluidizace představuje spalování v nehybné vrstvě na roštu a rychlost hoření je dána rychlostí proudění vzduchu v mezerách mezi částicemi.[1][2]

Spalování ve fluidní vrstvě probíhá po dosažení prahové rychlosti fluidizace. Fluidní vrstva může být stacionární nebo cirkulující, přičemž u cirkulující fluidní vrstvy je spalování efektivnější než u stacionární a podmínky spalování se tedy nastavují ve prospěch vzniku právě cirkulující fluidní vrstvy. Výška cirkulující vrstvy H_u je dána výškou ohniště a rychlost proudění je rovna úletové rychlosti částic w_u . Částice se ve fluidní vrstvě přemisťují a přenos tepla a hmoty je tak intenzivnější než u nehybné vrstvy. Unášené tuhé částice jsou pomocí cyklonových odlučovačů zpětně vráceny do fluidní vrstvy, čímž je zajištěno vyhovující vyhoření uhelných částic.[1][2][4]

V práškových ohništích je spalován uhelný prášek při rychlosti proudění větší, než je úletová rychlost částic. Částice jsou unášeny ohništěm a během průletu vyhořívají na konečný nedopal. K zajištění vyhoření částic uhlí je třeba podstatně vyšších teplot než u zařízení spalujících uhlí ve fluidní vrstvě.[1][2]

2.1.1. Roštové kotle

Roštové kotle slouží ke spalování kusových paliv v nehybné vrstvě. V současné době se takovéto kotle na uhlí téměř nestaví z důvodu nízké efektivity, ale je jich stále poměrně velké množství v provozu. Nové roštové kotle se v dnešní době staví hlavně pro spalování biomasy a komunálního odpadu.[5]

Kusové palivo na roštu prochází postupně sušením, odplyněním prchavé hořlaviny následované jejím vyhořením, poté dojde k zápalu vrstvy tuhého materiálu a k jeho dohoření. Materiál se celou dobu pohybuje po roštu, který může být pevný nebo pohyblivý. V obou případech přichází spalovací vzduch ze spodní části roštu. Maximální teploty se u roštových kotlů pohybují okolo 1350–1450 °C. Pevný nevyhořelý zbytek, nazývaný se škvára, tvoří 60–70 % všech tuhých zbytků a odstraňuje se mechanicky nebo ručně. [5][6]

2.1.2. Práškové kotle

Práškové kotle se k výrobě energie využívají celosvětově, v roce 2008 se na výrobě energií podílely z 97 %. Celková efektivita výroby energie se u těchto kotlů pohybuje kolem 35 %. Celosvětová snaha směřuje ke zvýšení efektivity spalování práškového uhlí, a to například využitím superkritického práškového spalování a dalších technologií, které jsou stále ve stádiu zkoumání. [7]

Práškové kotle se využívají ke spalování uhelného prášku o velikosti zrn pod 1 mm. Rozemletý prášek má ve srovnání s tříděným uhlím 100 až 1 000 krát větší měrný povrch, a proto je jeho spalování intenzivnější. Takto upravený prášek ve směsi s nosným vzduchem je injektován práškovými hořáky do spalovacího prostoru kotle. Práškové kotle nemají rošt omezující teplotu vhněného vzduchu a používají se tedy pro nejvyšší výkony. Nevýhodou těchto kotlů jsou vyšší počáteční náklady na mlecí zařízení a snížená účinnost vlivem vlastní

spotřeby na úpravu uhlí. Další nevýhodou je i zvýšené znečištění spalin popílkem, s čímž jsou spojené náklady na odprašovací zařízení. Existují dva typy kotlů: granulační a výtavné, přičemž v České republice se používají především kotle granulační.[4][5]

Granulační kotle se používají pro spalování méněhodnotných paliv s nízkou výhřevností, vysokým podílem popelovin a vlhkosti (hnědé uhlí). Teplota u jádra hořáku se pohybuje okolo 1100–1500 °C v závislosti na typu paliva. Teplota je volena tak, aby nedošlo k překročení teploty tečení popelovin. Částice popele se v průběhu spalování nataví, shluknout se a vytvoří škváru. Škvára po ochlazení ztuhne a padá do spodní části kotle, odkud je mechanicky odváděna. Ve škváře je zachyceno 15–25 % popelovin obsažených v uhlí. Zbytek popelovin je odváděn jako popílek společně se spalinami přes odlučovače do komína. [4][5]

Naopak u výtavných kotlů je podmínkou udržení vyšší teploty, než je teplota tečení popelovin, a to teploty v rozmezí 1400–1600 °C. Zbytky po spálení uhlí se poté shromažďují na dně kotle ve formě tekuté strusky, která vytéká výtakovým otvorem a je prudce zchlazena a granulována. Ve strusce je zachycen vyšší podíl popelovin, než je tomu u granulačních kotlů, a to 40–70 % z celkového obsahu popelovin v uhlí. Výtavné kotle mohou být konstruovány jako dvouprostorové s výtavnou a vychlazovací částí oddělenou struskovou mříží. Ve vychlazovací části kotle dochází k ochlazení spalin obsahujících popílek, aby nedocházelo k nalepování popílku na stěny kotle a na stěny dalších odtahů. Popílek z odlučovačů může obsahovat zbytky částečně přeměněného uhlí, u kterého nestihla za krátký čas průchodu výtavnou částí proběhnout úplná reakce. Výtavné kotle se hodí pro paliva s vyšší výhřevností a nižším obsahem popelovin (antracit, černé uhlí). [4][5][8]

2.1.3. Fluidní kotle

Ve světě i v České republice dochází k přesunu od spalování uhlí v práškových kotlích k efektivnější technologii fluidního spalování. Tato metoda spalování je známa již od sedmdesátých let dvacátého století, kdy byla objevena v Sovětském svazu a následně v Číně. Máme tři základní typy spalování ve fluidní vrstvě, a to spalování v atmosférické stacionární fluidní vrstvě, v cirkulující fluidní vrstvě a v tlakové fluidní vrstvě.[1][9]

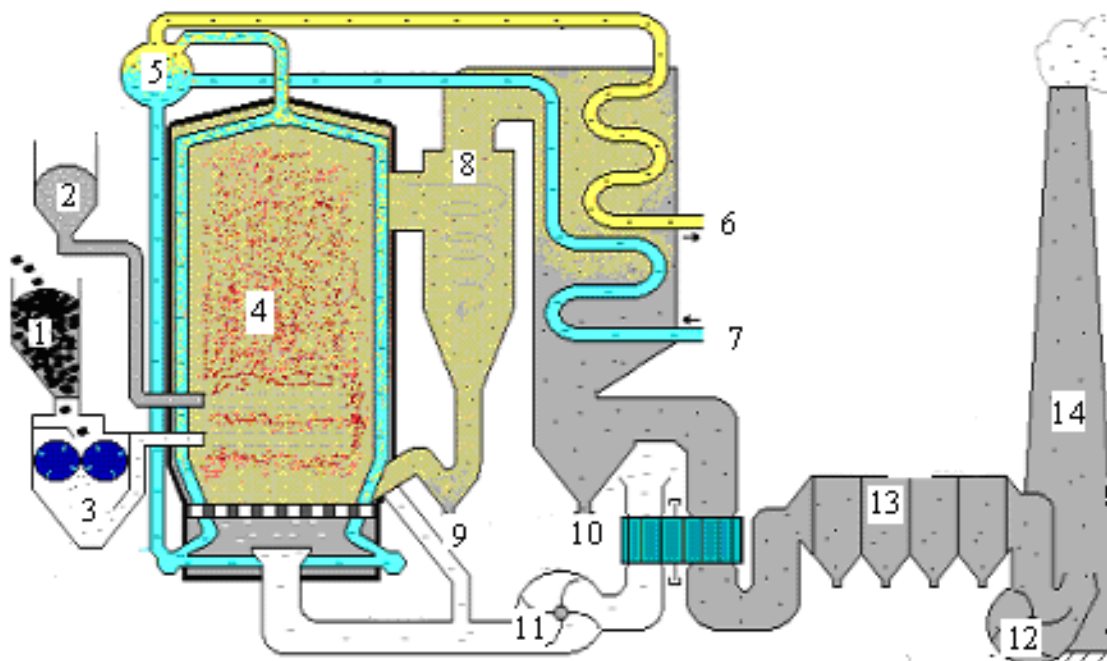
Fluidní kotle pracují na principu spalování uhlí ve vznosu, který vzniká vháněním spalovacího vzduchu ze spodu kotle do vrstvy částic nasypaných pod pórovité dno, tzv. fluidní rošt. Takto vytvořená fluidní vrstva obsahuje palivo, odsířovací aditivum (vápenec) a aditivum pro stabilitu fluidní vrstvy (inertní materiál - písek). Spalování probíhá při nižších teplotách než je tomu u práškových kotlů, a to při teplotách 780–850 °C. Velikost spalovaných zrn paliva je do 3 mm, což klade nároky na mletí suroviny.[5][10]

Mezi výhody fluidního spalování můžeme zařadit:

- možnost spalování méněhodnotných paliv s velmi nízkou výhřevností, vysokým obsahem popelovin a vysokou vlhkostí,
- možnost odsíření spalin přímo v kotli s účinností od 40 do 95 % v závislosti na typu kotle,
- nízká teplota společně s odstupňovaným přívodem vzduchu do ohniště snižují obsah NO_x ve spalinách,
- s ohledem na vyšší zatížení roštové plochy jsou rozměry roštu menší než u práškových kotlů.[1][5][11]

2.1.3.1. Atmosférické fluidní kotle se stacionární fluidní vrstvou (AFB)

Spalování ve stacionární fluidní vrstvě se podobá roštovým ohništím. Je zde fluidní bublinkující vrstva se zřetelnou hladinou, částice se tedy udržují ve vznosu, ale nedochází k úletu. Pouze jemný prach je odnášen spolu se spalinami, prochází dohořivací komorou, kam je vháněn sekundární vzduch a posléze je zbylý popílek zachycen na odlučovačích. Palivo je přiváděno ze zásobníku do spodní části roštu, kam je přiváděn proud primárního spalovacího vzduchu a uvádí částice paliva a aditiv do vznosu. Teplosměnné plochy jsou umístěny částečně i ve fluidní vrstvě, aby nedocházelo k nežádoucímu zvyšování teploty nad 850 °C. Z tohoto důvodu jsou tyto typy kotlů méně citlivé ke změně vlhkosti paliva a používají se ve velké míře ke spalování biomasy. Pro spalování uhlí se spíše používá efektivnější spalování v cirkulující fluidní vrstvě.[5][11]



Obrázek 2

Schematické znázornění spalování v cirkulující fluidní vrstvě[12]

2.1.3.2. Atmosférické fluidní kotle s cirkulující fluidní vrstvou (ACFB)

Spalování v cirkulující fluidní vrstvě je zatím nejefektivnější dostupná rozšířená technologie. Ke spalování je možné používat méněhodnotná uhlí s velmi vysokým podílem popelovin. V porovnání se spalováním ve stacionární fluidní vrstvě je tato technologie účinnější, méně náročná na konstrukci spalovacího zařízení, pro odsíření spalin je potřeba méně vápence a emise oxidů NO_x jsou také menší. Schematické zobrazení ACFB technologie je na obrázku 2.[13]

Principem spalování v tomto typu kotlů je cirkulace částic fluidní vrstvy mezi spalovací komorou a cyklonem, ze kterého jsou částice vraceny zpět do spalovací komory. Rychlost spalin a unášeného popele kolem výhřevných ploch je $4\text{--}8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Spaliny ze spalovacího prostoru prochází přes cyklon, kde dojde k oddělení částic paliva, k jejich zchlazení a navrácení přes sifon zpět do fluidní cirkulující vrstvy. Uvádí se, že průměrně velká částice cirkuluje $10\text{--}15\times$ než dojde k jejímu vyhoření. Výhodou ACFB kotlů je prodloužený pobyt

částic ve spalovacím systému vedoucí k lepšímu vyhoření uhlí a odsíření spalin. K nevýhodám patří zvýšená eroze některých částí zařízení vlivem vysoké rychlosti cirkulující fáze. Tepelná efektivita procesu se pohybuje kolem 35–40 %, je tedy srovnatelná se spalováním v práškových kotlích.[5][11][14]

2.1.3.3. Spalování ve fluidním loži za zvýšeného tlaku (PFBC)

V případě PFBC se uhlí spaluje ve stacionární nebo cirkulující fluidní vrstvě za zvýšeného tlaku. Spalování probíhá intenzivněji, což je důsledek zvýšeného parciálního tlaku kyslíku. Díky tomu lze zmenšit celkovou velikost kotle při zachování stejného výkonu jako u atmosférického spalování. V současné době využívají elektrárny přetlak 1,2 MPa a teplot kolem 850 °C. Horké spaliny s popílkem procházejí cyklonou a jsou přiváděny na lopatky turbíny, která mimo jiné poskytuje stlačený vzduch vháněný zpět do spalovací komory. Účinnost cyklu je okolo 40 %. Zatím jsou v provozu pouze kotle využívající stacionární fluidní vrstvu, ale do budoucna se předpokládá vývoj nových kotlů pracujících na principu cirkulující fluidní vrstvy.[1][15]

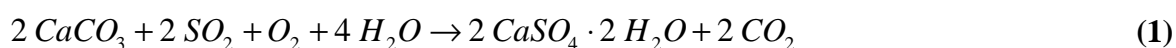
2.1.4. Odsíření spalin

V uhlí se nachází síra ve dvou formách: organická (chemicky vázaná v organické struktuře uhlí) a anorganická (ve formě pyritů, síranů nebo elementární). Při spalování dochází k oxidaci síry hlavně na oxid siřičitý a v menší míře i na oxid sírový. Tvorba oxidů síry je dána složením uhlí a lze je snížit vhodným řízením spalování, ale pouze v malé míře. Z tohoto důvodu je možné snížit emise pouze dvěma způsoby, a to odsířením uhlí nebo odsířením vzniklých spalin. Druhá metoda je efektivnější a jedná se v podstatě o snižování koncentrace oxidů síry reakcí se zásaditými látkami.[3][4]

Při vysokoteplotním spalování se používají především dvě základní metody odsíření, a to polosuchá metoda a mokrá vápencová vypírka. Polosuchá metoda je založena na absorpci oxidů síry na částicích vápenné suspenze. Takto vzniklý produkt je následně usušen teplými spalinami a zachycen společně s popílkem na odlučovačích. Druhý zmiňovaný proces mokré vápencové vypírky se využívá nejvíce a bude podrobněji popsán dále. Při spalování ve fluidním ohništi dochází k zachycování oxidů síry přímo ve spalovací komoře.[16]

2.1.4.1. Mokrá vápencová metoda

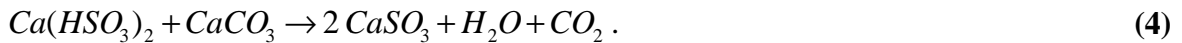
Po odloučení popílku jdou zchlazené spaliny do absorpční věže, kde dochází k vypírání oxidu siřičitého vodní suspenzí vápna nebo vápence při teplotě okolo 60 °C (obrázek 3). Vzniká siřičitan vápenatý CaSO_3 , který je vzduchem oxidován na krystalický dihydrát síran vápenatý. Takto vzniklý produkt se odděluje a je zbavován vody na požadovanou úroveň. Sumárně lze proces popsat následující rovnicí[16][17]:



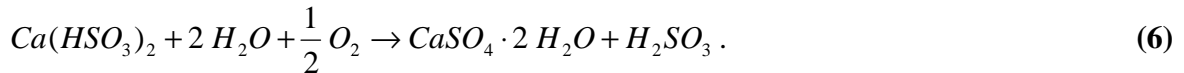
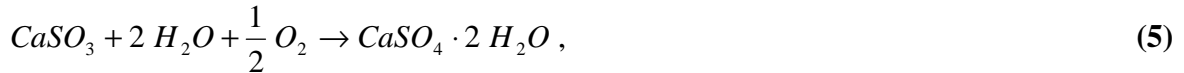
Vlastní proces probíhá v několika krocích, které jsou popsány následujícími rovnicemi. Vznik siřičitanu vápenatého[10]:



Siřičitan vápenatý dále reaguje[10]:



Následuje oxidace siřičitanu, popřípadě hydrogensiřičitanu[10]:

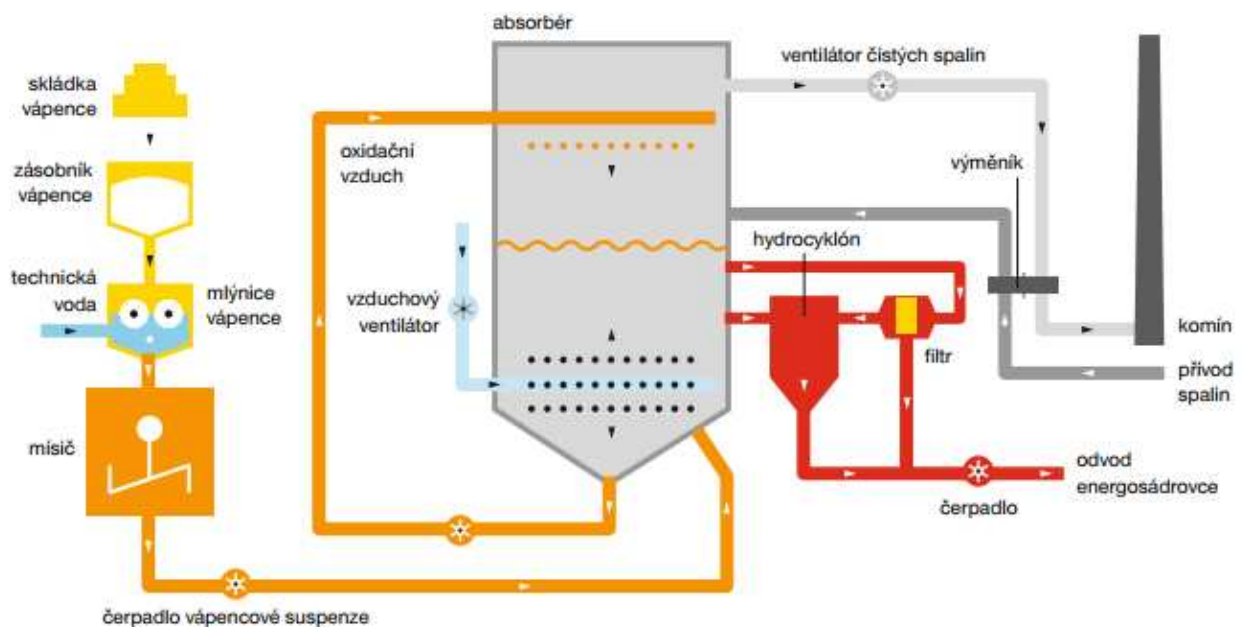


Oxidace siřičitanu je vzhledem k jeho rozpustnosti pomalá, rychlejší je oxidace hydrogensiřičitanu, který je dobře rozpustný. Proces má řadu nevýhod, které se částečně řeší přidávkem anorganických nebo organických aditiv.[10]

Proces mokré vápencové vypírky lze urychlit:

- zmenšením velikosti částic a zvětšením povrchu vápence,
- zvýšením stechiometrického poměru $\text{CaCO}_3 : \text{SO}_2$ (v praxi 1,02 – 1,0 : 1),
- zvýšením skrápěcího poměru L: G (tedy poměru objemu suspenze k objemu spalin),
- větší zadržít suspenze v jímce absorbéru,
- udržováním pH v kyselější oblasti.[10][17]

Produkt odsíření, dihydrát síranu vápenatého, se dále zpracovává na energosádrovec nebo na sádro. Z absorbéru je ve formě sádrovcové suspenze odčerpáván přes hydrocyklony na pásové filtry, kde dochází k odsání volné vody. Konečný obsah vlhkosti v energosádrovci je do 15 %.[10][16]



Obrázek 3

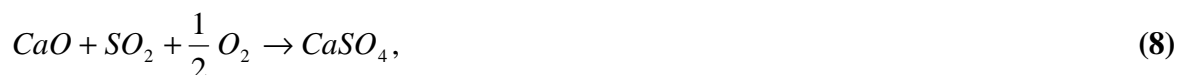
Schéma odsíření pomocí mokré vápencové vypírky[18]

2.1.4.2. Odsíření ve fluidní vrstvě

Jak už bylo řečeno, výhodou fluidního spalování je možnost odsíření spalin přímo ve fluidní vrstvě. K palivu do spalovací komory se přidává vápenec, popřípadě dolomit. Vlivem teploty dochází k rozkladu vápence:



Vzniklý oxid vápenatý následně sulfatizuje za vzniku síranu nebo siřičitanu vápenatého[5]:



Kalcinace vápence probíhá při teplotách 800–900 °C, následná sulfatace v teplotním rozmezí 600–1000 °C, a to podstatně rychleji než kalcinace. Vzniklý siřičitan vápenatý není termostabilní při teplotách nad 600 °C a disproportionuje podle reakce[17]:



přičemž sulfid vápenatý CaS se dále oxiduje na CaSO₄. [17]

Tímto způsobem odsíření tedy vzniká velmi jemný síran vápenatý, který je v podobě tuhých částic zachytáván na odlučovačích. Vedle síranu je na odlučovačích zachycováno poměrně velké množství volného vápna, a to z důvodu dávkování přebytku vápence ke zvýšení aktivity odsíření. Účinnost odsíření je dále závislá na teplotě ve fluidním loži, přičemž teplotní optimum se pohybuje v rozmezí 850–900 °C. Mezi další faktory ovlivňující účinnost odsíření patří velikost částic vápence a doba jeho zdržení ve spalovacím prostoru. Nejvyšší účinnost mají kotle s cirkulující fluidní vrstvou, a to 90–98 %.[5][17]

2.2. Tuhé zbytky spalování uhlí

Po spálení uhlí zůstane nespálený podíl, tvořící 25–30 % původního objemu paliva. Tyto tuhé zbytky spalování nejsou klasické odpady, ale tzv. vedlejší energetické produkty. Nejedná se pouze o tuhé zbytky po spalování uhlí, ale také o tuhé zbytky z odsíření kouřových spalin energetických a teplárenských zařízení. Tyto materiály jsou v České republice i po celém světě z hlediska materiálového využití vysoce aktuální a významné.

Pro využívání těchto druhotných surovin je potřeba znát jejich původ, jak materiálový, tak procesní, ze kterého plynou fyzikální i chemické vlastnosti. Z tohoto důvodu dochází k registraci vedlejších energetických produktů dle platného nařízení REACH (Registration, Evaluation and Assessment of Chemicals). Na základě tohoto nařízení jsou tuhé zbytky rozděleny podle technologie vzniku do následujících kategorií:

- zbytky po spalování uhlí v granulačních a roštových kotlích - popílky (Pulverized Coal ash - PC ash), strusky, škváry,
- zbytky po spalování uhlí ve fluidních kotlích s přídavkem vápence - úletový a ložový popílek (Fluidized Bed Combustion ash - FBC ash),
- zbytky po spalování biomasy (Plant ash),

- produkt z čištění kouřových plynů polosuchou metodou (product of Semi Dry Absorption method - SDA product),
- energosádrovec z mokré metody čištění kouřových plynů.[19][20]

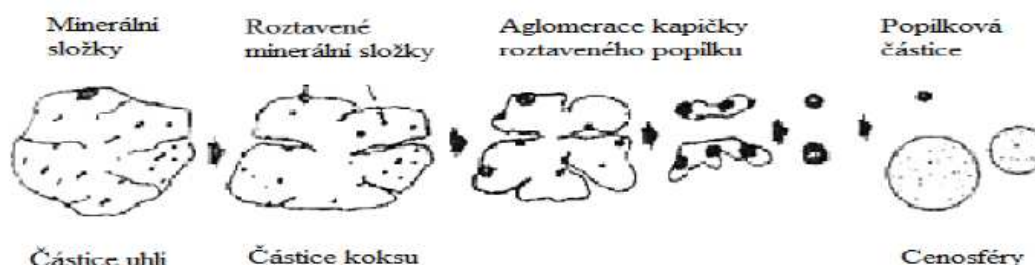
Možnosti využití těchto druhotných surovin jsou bohaté. Jejich výhodou je, že často mohou díky svým vlastnostem nahradit primární suroviny, popřípadě ještě přispět ke zlepšení výsledných vlastností vyrobeného materiálu. Bližšímu upřesnění aplikačních možností se bude věnovat další kapitola.

Popílky obecně jsou tvořeny jemnými zrny o velikosti 0–1 mm, které vznikají spalováním práškového uhlí a jsou unášeny spalinami do dalších částí kotle, kde jsou zachycovány na filtrech. Vlastnosti popílků se zásadně liší, a to podle typu použitého spalovacího zařízení a typu uhlí. Můžeme je rozdělit na dva základní druhy podle způsobu spalování. Spalováním v práškových ohništích vznikají tzv. klasické vysokoteplotní popílky, spalováním ve fluidních ohništích vznikají tzv. fluidní popílky. Oba druhy popílků se od sebe liší svým chemickým složením, morfologií i fyzikálními vlastnostmi. [21]

2.2.1. Vysokoteplotní popílky

Vysokoteplotní popílky vznikají spalováním černého nebo hnědého uhlí v práškových ohništích při teplotách 1400–1600 °C. Vznik tohoto typu popílku lze rozdělit do tří základních fází (obrázek 4):

- natavování minerálních složek dispergovaných v uhlí,
- aglomerace roztavených kapek popelovin s postupem výpalu,
- vznik popílku.[4]



Obrázek 4

Vznik popílku v práškových ohništích[4]

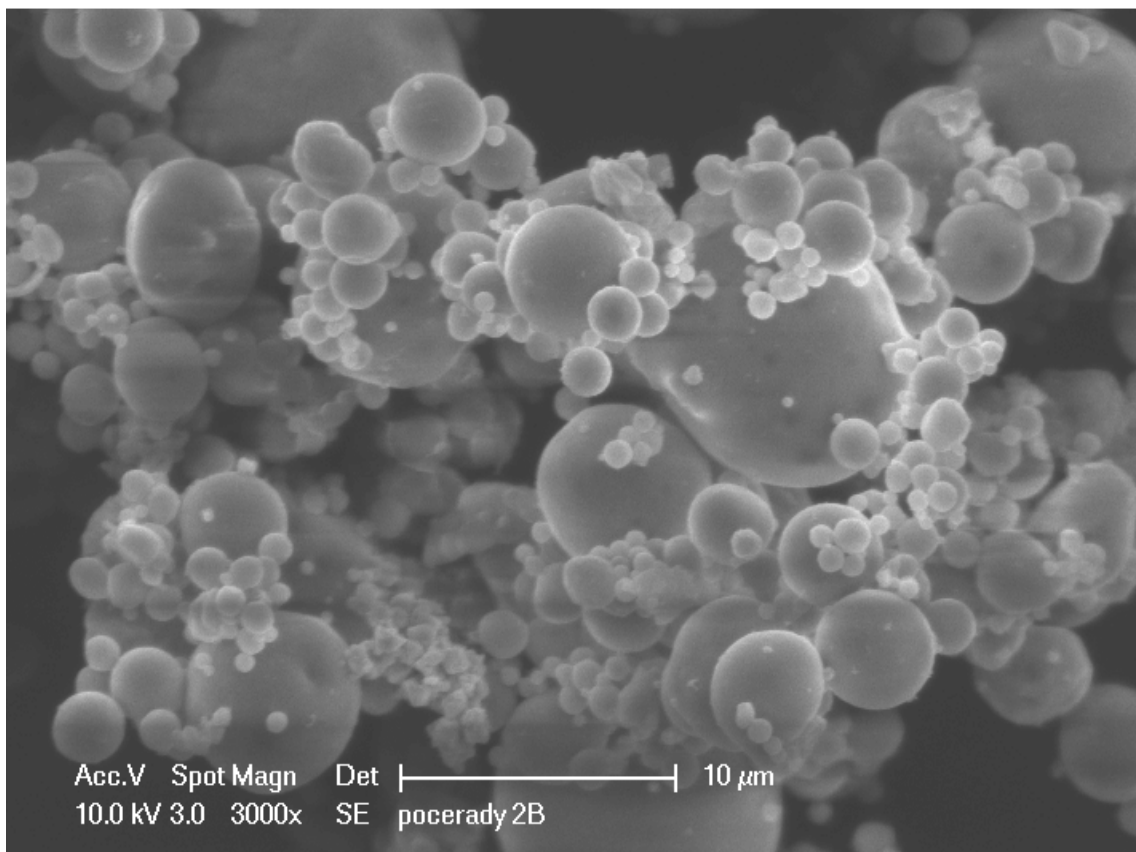
V první fázi dochází k natavování popelovin, minerálních složek jemně dispergovaných v uhlí dosahujících velikosti okolo 2 μm. Minerálními složkami mohou být kaolinit, pyrit, sulfáty, karbonáty a další. Roztavením těchto složek vzniknou diskrétní kapky taveniny, které zůstávají na povrchu zkoksovovaných částic uhlí, které tavenina nesmáčí. V průběhu hoření dochází k postupné aglomeraci těchto kapek. Takto vzniklá kapička je unášena spalinami ven z ohniště, dochází k prudkému ochlazení a vzniku sklovité struktury popílku. Experimenty prokázaly, že z jedné uhelné částice vznikne zhruba pět částic popílku.[4][22]

Zrna popílku vzniklá utužením taveniny obsahují 60–85 % sklovité fáze. V krystalické fázi je přítomen především mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), vzniklý rekrytalizací z hlinitokřemičité taveniny, křemen (SiO_2) a železnaté oxidy - hematit a magnetit. Množství krystalických fází závisí především na teplotě spalování a složení uhlí. V případě spalování hnědého uhlí

obsahují popílků nedopal (nespálené uhlí). Množství nedopalu závisí na jemnosti mletí uhlí, množství popelovin a prchavých složek obsažených v uhlí a na velikosti ohniště.[22][23]

Z popsaného fázového složení vyplývá chemické složení popílku. Z celkového obsahu popílku zaujímají 90 % tři základní oxidy: oxid křemičitý (SiO_2), oxid železitý (Fe_2O_3) a oxid hlinitý (Al_2O_3). V menší míře jsou zastoupeny oxidy alkalických kovů (Na_2O , K_2O), oxid vápenatý (CaO), oxid sírový (SO_3) a jiné sloučeniny a prvky ve stopovém množství. Popílků vzniklé spalováním mladého hnědého uhlí, především lignitu, mohou obsahovat až 20 % CaO . Po smísení s vodou reagují tyto popílků za vzniku vápenatých hydrosilikátů i bez přidavku aktivátoru. V praxi se ale spíše setkáme s popílků obsahujícími málo CaO , které nejsou schopny reakce s vodou. Při smíchání těchto popílků s alkalickým aktivátorem, hydroxidem vápenatým, dojde v přítomnosti vody ke vzniku vápenatých hydrosilikátů. Tato schopnost popílků se nazývá pucolanita.[23][24]

Barva popílků se pohybuje od světle hnědé po černou v závislosti na množství nedopalu. Díky vysokým teplotám a charakteru procesu vzniku jsou částice popílku kulovité, nejčastěji s uzavřeným povrchem (obrázek 5). Kromě nepórovitých plných kuliček se mohou vyskytovat i duté kuličky (cenosféry) nebo částečně vyplněné kuličky (plerosféry). Měrná hmotnost se u popílků pohybuje v intervalu $2,1\text{--}3,0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, zatímco specifický měrný povrch, důležitý z hlediska vyluhovatelnosti, je v rozmezí $170\text{--}1000\text{ m}^2/\text{kg}$. K dalším důležitým charakteristikám patří také granulometrické složení popílků, jehož hodnoty se pohybují v rozmezí od $5\text{ }\mu\text{m}$ do $50\text{ }\mu\text{m}$. [23][25]



Obrázek 5

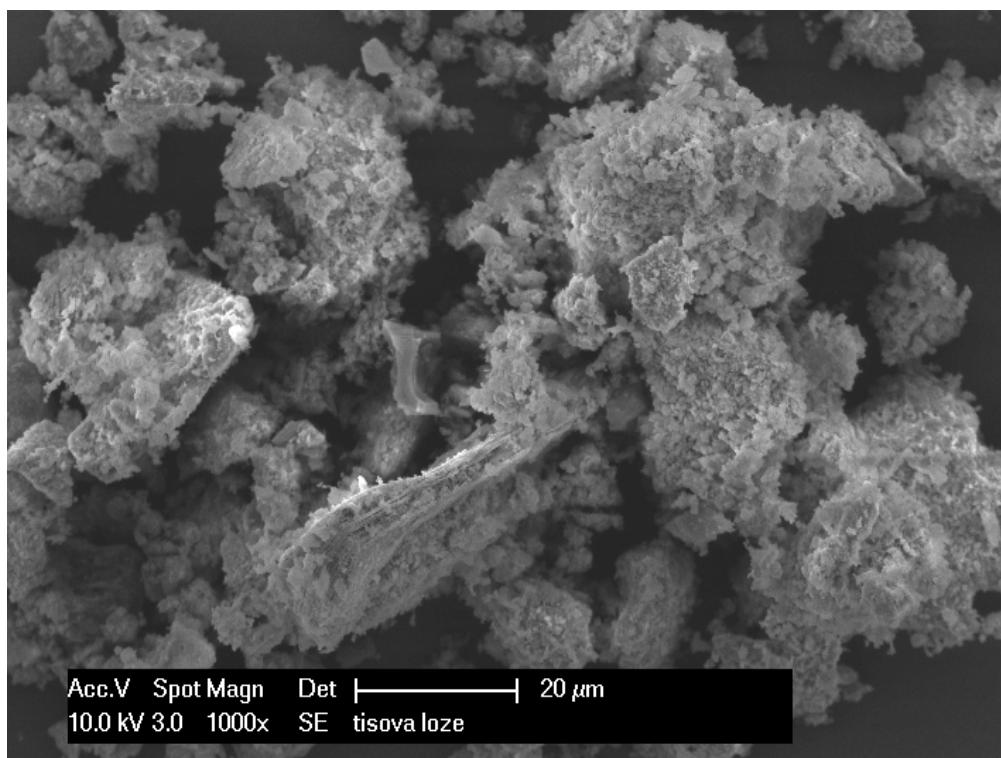
SEM snímek vysokoteplotního popílku z elektrárny Počerady (zvětšení 3000×)

Evropské normy rozlišují podle obsahu CaO dva typy popílků. Popílků křemičité mají zanedbatelný obsah CaO (< 5%) a vysoký obsah reaktivního SiO₂. Tyto popílků vznikají především spalováním hnědého uhlí. Naopak vápenaté popílků obsahují 15–40 % CaO a vznikají spalováním uhlí nižší kvality. V České republice převládá používání především křemičitých popílků, protože vápenaté se zde téměř nevyskytují. [24]

Další možné dělení je podle americké ASTM normy, kdy jsou popílků rozděleny do dvou tříd. Popílků třídy F obsahují více jak 70 hmot. % oxidů SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃. Tyto popílků vznikají spalováním kvalitnějších uhlí (antracit), mají nízký obsah vápna a pucolánové vlastnosti. Popílků třídy C obsahují 50–70 hmot. % oxidů SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃. Jedná se o popílků s vysokým obsahem vápna vzniklé spalováním méně kvalitního uhlí (lignit). Od třídy F se liší schopností reakce s vodou i bez aktivátoru.[25]

2.2.2. Fluidní popílků

Fluidní popílků díky nižší teplotě spalování neobsahují skelnou fázi a mullit. Na rozdíl od popílků vysokoteplotních obsahují vysoký podíl vápenatých sloučenin, a to díky odsíření probíhajícímu přímo ve fluidním ohništi. Fluidní popílků mohou obsahovat 15–35 % měkce páleného reaktivního vápna a 7–18 % anhydritu vzniklého při odsířování spalin. Díky obsahu těchto složek mají fluidní popílků hydraulické vlastnosti, tuhnou a tvrdnou po rozmíchání s vodou bez dalších příměsí. Nevýhodou vysokého obsahu vápna a anhydritu je prudká exotermní reakce po smíchání s vodou, vysoké pH výluhů a vysoká objemová roztažnost po zatuhnutí. Další nevýhodou je nižší obsah skelné fáze než u popílků vysokoteplotních, což zapříčiňuje snížení pucolánové aktivity.[24][26][27]



Obrázek 6

SEM snímek fluidního ložového popílku z elektrárny Tisová (zvětšení 1000×)

Morfologie částic fluidního popílku je také ovlivněna nízkou teplotou spalovacího procesu, při kterém se v ohništi částice nesmí spékat. Nevzniká tedy tavenina a zrna popílků zůstávají porézní s velkým měrným povrchem (obrázek 6). Částice popílku mohou být světle hnědé až šedé v závislosti na obsahu magnetitu nebo nespáleného uhlí, mají nepravidelné tvary s širokou distribucí velikostí. Díky velkému měrnému povrchu je při jejich použití do cementových nebo betonových směsí potřeba více záměsové vody. [26][28]

Jelikož reaktivita fluidních popílků silně závisí na měrném povrchu, je třeba rozeznávat dva základní typy popílků, a to popílků ložové a filtrové (úletové). Ložový popel obsahuje hrubší částice, které zůstaly ve spalovacím prostoru a propadly roštem pod fluidním prstencem. Filtrové popílků jsou naopak tvořeny jemnými podíly unášenými spaliny a jsou zachycovány na filtrech. U obou typů se projevuje nevýhoda kolísavých vlastností, zejména chemického složení, způsobená nestabilitou procesu spalování a velkou variabilitou vstupních surovin (uhlí a odsiřovací činidla).[24]

Z výše uvedených důvodů je využití fluidních popílků problematičtější než využití popílků vysokoteplotních a stále se hledají nové způsoby aplikace a možnosti úpravy vlastností těchto druhotných surovin. Za zmínku stojí výzkum a vývoj v oblasti zvýšení pucolánové aktivity, které se realizují prostřednictvím tří hlavních metod, a to pomocí tepelných úprav (nejčastěji v autoklávu), chemických reakcí s alkalickými činidly a mechanickou aktivací (mletím).[26]

2.2.3. Energosádrovec

Energosádrovec, tedy odpadní síran vápenatý je významná druhotná surovina vznikající při odsiřování spalin uhelných elektráren. Podle statistik byl v roce 2009 po popílcích druhou nejvíce produkovanou druhotnou energetickou surovinou v EU. I pro Českou republiku jsou odpadní sádrovce velmi důležité, a to především energosádrovec, protože v podstatě nahrazují málo dostupný přírodní sádrovec. Výhodou energosádrovce je vysoká čistota a vysoký obsah dihydrátu síranu vápenatého.[29][30]

Energosádrovec vystupuje z odsiřovacího procesu ve formě jemnozrnného vlhkého prášku s obsahem povrchové vlhkosti 8–12 %, čímž se odlišuje od suchého přírodního sádrovce. Vedle dihydrátu síranu vápenatého obsahuje energosádrovec řadu nečistot. Mohou to být zejména chloridy, fluoridy, rozpustné sodné a hořečnaté soli, siřičitan vápenatý a nezreagovaný vápenec. Obsah nečistot závisí na řadě faktorů, převážně na složení uhlí, podmínkách spalovacího procesu, čistotě přidávaného vápence. Barva energosádrovce závisí na použitém uhlí, energosádrovec ze spalování hnědého uhlí je výrazně tmavší než při spalování uhlí černého. [29][30]

Co se týká využití, je energosádrovec nejvíce využíván v cementářském průmyslu jako regulátor tuhnutí přidávaný do cementu. Dále se využívá pro výrobu sádrových stavebních materiálů jako jsou sádrové omítky, sádrokarton, sádrovláknité desky a podklady podlah. Nejčastěji se energosádrovec uskládá ve formě vysušených briket, které mají výhodu dobré skladovatelnosti i na volném prostranství, nejsou nasákové a nemrzou. Energosádrovec však lze využít i pro rekultivaci krajiny po dolování nebo jako hnojivo pro zlepšení vlastností půdy v zemědělství a lesnictví. Menší využití nachází také jako plnivo lepidel, laků, barev a papíru. Méně čisté nebo nevyužité zásoby energosádrovce jsou ukládány ve formě stabilizátu.[17] [29]

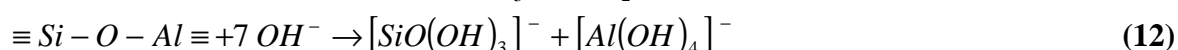
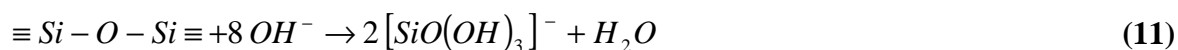
2.3. Pucolány

Pucolány můžeme definovat jako křemičité nebo hlinitokřemičité látky bez schopnosti samostatné vazebné reakce, ale schopné reagovat s hydroxidem vápenatým a vodou při běžných podmínkách za vzniku nerozpustných sloučenin tuhoucích a tvrdnoucích na vzduchu i ve vodě. Z chemického hlediska je důležitá přítomnost reaktivního oxidu křemičitého v amorfní formě. Dále jsou přítomny reaktivní křemičitany, hlinitany a hlinitokřemičitany. Právě amorfní oxid křemičitý reaguje s oxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, tedy stejných hydratačních produktů jako při hydrataci cementu. Právě tyto C-S-H fáze zajišťují stálost na vzduchu i pod vodou a jsou nositeli pevnosti.[23][31]

Název pucolán je odvozený od městečka Pozzuoli, které se nacházelo na úpatí Vesuvu, kde těžili Římané materiály právě s takovými vlastnostmi. Jednalo se o látky vulkanického původu, tedy vyvřeliny, vzniklé rychlým ochlazením magmatu. Mezi tyto tzv. pravé pucolány patří tufy, trasy, sopečné sklo. Dále do této skupiny můžeme ještě zařadit horniny sedimentárního původu jako křemelinu a diatomy. Druhou skupinu tvoří tzv. technogenní pucolány, které nabývají čím dál více na důležitosti. Můžeme mezi ně zařadit právě popílky z vysokoteplotního spalování, křemičité úlety a popely ze spalování biomasy. [31][32]

Rozhodující vlastností pro použití pucolánů je pucolánová aktivita, tedy schopnost reakce v přítomnosti vody za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku nerozpustných hydratačních produktů. Metod pro stanovení této aktivity je mnoho, všechny ale určují množství oxidu vápenatého, se kterým jsou pucolány schopny reagovat. Pro posouzení pucolánové aktivity je také důležitá kinetika probíhající reakce.[31]

Při běžné teplotě dochází k disociaci hydroxidu vápenatého ve vodném prostředí na ionty. Při 25 °C je hodnota pH nasyceného roztoku hydroxidu vápenatého 12,45. Vysoká koncentrace hydroxidových aniontů OH⁻ způsobuje štěpení vazeb v SiO₂ i v křemičitanech a hlinitokřemičitanech podle rovnic (11) a (12). Štěpením dochází ke vzniku křemičitanových a hlinitanových iontů, které mohou dále reagovat s vápenatými ionty přítomnými v roztoku. Touto reakcí dojde k tvorbě hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých. Křemičitanové složky jsou rozpouštěny rychleji, zatímco ke tvorbě hlinitanových iontů je potřeba větší koncentrace vápenatých iontů. Z toho plyne, že na pucolánových zrnech se nejprve tvoří C-S-H gely a na jejich povrchu hlinitany ve formě hexagonálních lístků C₄AH₁₃ (popřípadě jiné hydroalumináty).[31][33]



Pucolány se v dnešní době nejvíce používají jako příměsi do směsných pucolánových cementů. Výhoda částečné náhrady cementu pucolánem je ve spotřebování portlanditu vzniklého hydratací cementu na aktivaci pucolánu. Díky této reakci vzniká sekundární C-S-H gel, čímž je zvýšena výsledná pevnost materiálu. Výhodou je i snížení porosity přispívající k větší chemické odolnosti. Nevýhodou pucolánových cementů je nižší mrazuvzdornost, snižující se aktivita cementu s délkou skladovací doby a vysoká citlivost na teplotní podmínky při zpracování. [34]

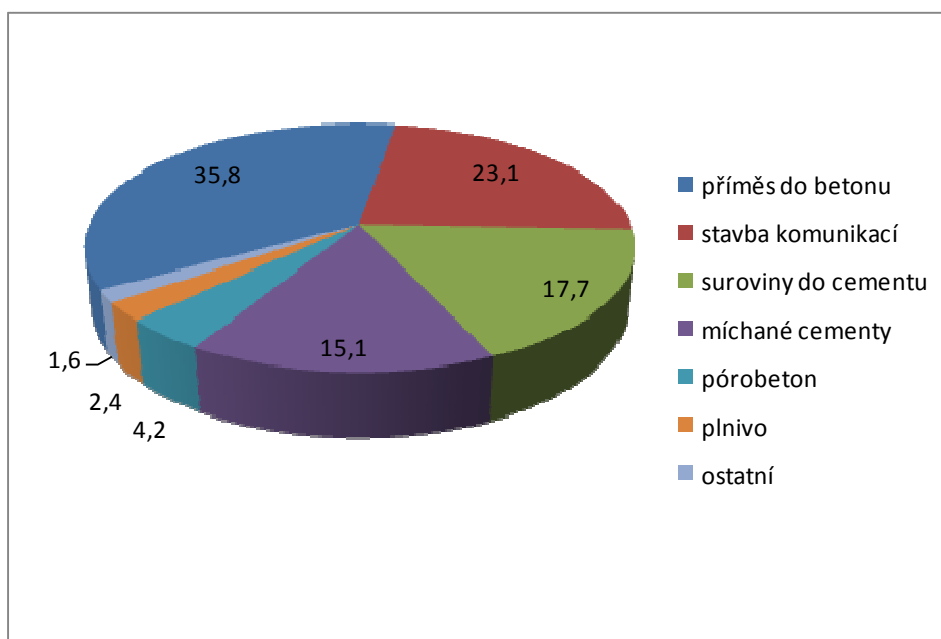
2.4. Aplikační možnosti tuhých zbytků spalování uhlí

Existuje mnoho důvodů pro využívání vedlejších energetických produktů, zejména popílku. Patří mezi ně snížení nákladů na odstraňování odpadů společně se snížením nároků na prostory pro skladování. Ekonomickou výhodou je příjem z prodeje druhotných surovin místo výdajů na jejich skládkování. Velkou výhodou je i možnost nahrazení přírodních primárních surovin, jejichž množství se snižuje a náklady spojené s jejich těžbou rostou. [25]

Nejvíce jsou popílků využívány ve stavebním průmyslu. Pro použití je vypracován celý soubor norem definujících základní požadavky na fyzikální a chemické vlastnosti jak pro klasické, tak i pro fluidní popílků. Popílků použité pro stavební praxi vylepšují zpracovatelnost a čerpatelnost betonových směsí, zvyšují vodotěsnost a trvanlivost betonů, snižují nároky na energii při výpalu cihel, atd. Použití popílků ve stavebnictví lze rozdělit do dvou skupin [4]:

- výroba stavebních materiálů a jejich využití ve stavebnictví,
- využití v dopravním a pozemním stavitelství.

Do první skupiny můžeme zařadit výrobu umělého kameniva, betonu, omítek, tmelů, cihel, keramiky, cementu, asfaltu, izolačních materiálů a pórobetonu. V dopravním stavitelství se popílků používají na násypy, jako podložní zemina, jako náhrada vápencových plniv, na zásypy a mnoho dalších aplikací. Procentuální zastoupení jednotlivých možností použití popílků ve stavebním průmyslu je prezentováno na obrázku 7, ze kterého vyplývá, že se popílek nejvíce využívá jako příměs do betonu.[4][23][35]



Obrázek 7

Možnosti využití popílků ve stavebním průmyslu v roce 2008 [23]

Mezi další aplikační možnosti popílků můžeme zařadit jejich použití k čištění odpadních vod. Popílků jsou díky své sorpční kapacitě schopny na sebe vázat organické i anorganické nečistoty a bývají tedy využívány jako levné, ale účinné absorbenty. V závislosti na složení a typu popílků je lze použít jako absorbenty těžkých kovů, fosfátů, fenolů, organických

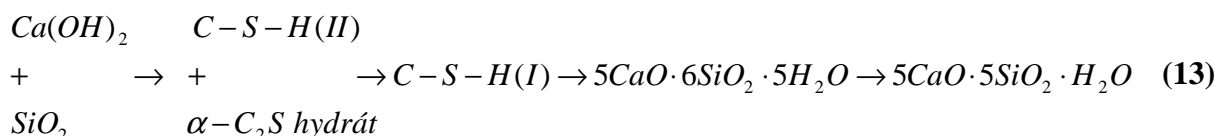
rozpuštědel a pigmentů obsažených právě v odpadních vodách. Popílek je vhodný i pro hydrotermální syntézu zeolitů, které se používají jako velmi účinné sorbenty. Jednou z dalších možných aplikací je příprava geopolymérů na bázi alkalicky aktivovaných popílků. Takto připravené geopolymery mají vlastnosti srovnatelné s klasickým betonem z portlandského cementu.[4][23] [25] [36]

Je patrné, že popílký mají spoustu aplikačních možností. Z tohoto důvodu se v dalších kapitolách zaměřím pouze na zpracování popílků hydrotermální syntézou v autoklávech. Touto cestou jsou popílký zpracovávány při výrobě pórobetonu a při syntéze zeolitů.

2.4.1. Pórobeton

Pórobeton patří mezi lehké stavební materiály díky své nízké objemové hmotnosti, která bývá nižší než $2\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Této nízké objemové hmotnosti je dosaženo makroporézní strukturou, kde je tuhá fáze nositelem pevnosti a plynná fáze zajišťuje izolační vlastnosti a snižuje objemovou hmotnost. Díky svým výhodným vlastnostem jako je snadná manipulace, objemová stálost, dobrá opracovatelnost, je pórobeton hojně využívaným materiálem pro průmyslové, obytné i zemědělské výstavby. Pórobetonů můžeme rozdělovat podle barvy na bílý, ve kterém se jako plnivo používá křemičitý písek, a šedý, kde se používá jako plnivo elektrárenský popílek. I když je v České republice upřednostňován spíše bílý pórobeton, šedá varianta nabízí možnost ekologického zužitkování sekundárních surovin namísto spotřebovávání primární neobnovitelné suroviny ve formě křemičitého písku. [4][37]

Obecně lze technologii výroby pórobetonu popsat sérií procesů. Nejprve jsou křemičité suroviny společně s páleným vápnem, cementem a dalšími surovinami pomlety, smíseny a homogenizovány. Následně se takto připravená surovinová směs rozmísí ve speciálních míchačkách s vodou a plynotvornou látkou. Vzniklá tekutá kaše se vylíje do forem, ve kterých probíhá vlastní nakypření a následné zatuhnutí směsi. Po zatuhnutí je přerost nad formou seříznut, směs je odformována a rozřezána na potřebné tvary. Poté následuje nejdůležitější krok, a to autoklávování. Při autoklávování dochází ke zpevnění hmoty díky vzniku vápenatých hydrosilikátů, především minerálu tobermoritu. Výsledná fázová struktura závisí na řadě faktorů ovlivňujících hydrotermální reakci, tedy reakci za zvýšené teploty a tlaku v prostředí nasycené vodní páry probíhající v autoklávu. Nejdůležitějšími faktory jsou tedy teplota a tlak. Při průmyslové výrobě pórobetonu se teploty pohybují v rozmezí $174\text{--}193\text{ }^\circ\text{C}$, čemuž odpovídá tlak $0,8\text{--}1,3\text{ MPa}$. Hlavní reakci probíhající při autoklávování lze schematicky zapsat takto [38]:



Z reakce je patrné, že spolu reagují vápenaté a křemičité složky za postupného vzniku minerálu tobermoritu. Následná přeměna na xonotlit je nechtěná z důvodu ztráty pevnosti výsledného produktu a vzniká při příliš dlouhém autoklávování nebo při teplotách nad $190\text{ }^\circ\text{C}$. Vedle této hlavní tobermoritické fáze vzniká další řada minerálů ze systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, které ale na vlastnosti pórobetonu nemají větší vliv.[38][39]

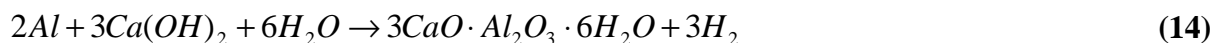
2.4.1.1. Suroviny

Pro výrobu pórobetonu se používají 4 základní druhy surovin a voda. Patří mezi ně maltoviny, křemičité látky, plynotvorné látky a pomocné suroviny. Výsledný vzhled a vlastnosti pórobetonové tvárnice záleží právě z velké části na složení a vlastnostech těchto vstupních surovin.[38]

Hlavní maltovinou je pálené vápno. Používá se čerstvé, nehašené vápno, což umožňuje využít teplo uvolněné při jeho hydrataci pro technologický proces. Vápno je důležité i při vlastní hydrotermální reakci, kdy tvoří jednu z hlavních reaktivních složek, což je znázorněno rovnicí (13). Použité vápno musí splňovat řadu požadavků, z nichž nejdůležitější je obsah celkového CaO alespoň 90 % ve vyžíhaném stavu. Další specifické vlastnosti jsou popsány v technické normě ČSN EN 459-2 „Vápno pro výrobu pórobetonů“. Vysoké požadavky na kvalitu použitého vápna jsou kladeny z toho důvodu, že nedostatečná a kolísavá jakost vápna je jednou z největších potíží při výrobě pórobetonu. Druhou neméně důležitou maltovinou je cement. Pro výrobu autoklávovaného pórobetonu se používá cement na bázi portlandského slínku. Nejčastěji se používá cement CEM I 42,5 R, tedy čistě portlandský cement s pevností v tlaku minimálně 42,5 MPa s vysokou počáteční pevností.[39]

Křemičité suroviny fungující jako aktivní plnivo obsahují reaktivní SiO₂ důležitý pro hydrotermální reakci. Používají se převážně dva druhy křemičitých surovin, křemičitý písek a elektrárenské popílky, a to především vysokoteplotní. Popílky se často používají v lokalitách, kde je malá zásoba křemičitého písku. Pro výrobu je důležité, že SiO₂ obsažený v popílcích je mnohem reaktivnější než SiO₂ obsažený v křemičitém písku. Je to způsobeno tím, že při hydrotermální reakci reaguje s hašeným vápnem nejen SiO₂ z popílku, ale i mullit, kterého v popílcích může být až 15 %. Velkou nevýhodou popílků je kolísání složení a jeho jemnost. Z tohoto důvodu, jak už bylo zmíněno, se pórobeton na bázi popílků vyrábí v menší míře než ten bílý, křemičitý pórobeton. Co se týče využití fluidních popílků, je zde řada problémů. Především vysoký obsah celkového i volného CaO a SO₃ a nevyhovující granulometrie nedovolují úplnou náhradu křemičitého písku fluidními popílků. Lze uvažovat pouze o částečné náhradě za klasické vysokoteplotní popílky. I tato částečná náhrada přináší uspoření pojiva o zhruba 5-10 % v závislosti na typu a druhu fluidního popílku. [4][38]

Jako plynotvorná látka je nejčastěji používán hliníkový prášek s obsahem aktivního hliníku nejméně 94 %. Plyn vyvolávající nakypření pórobetonové směsi vzniká podle následující rovnice:



Z rovnice je patrné, že za vznik pórovité struktury je při použití hliníkového prášku zodpovědný vodík, vznikající díky reakci hliníku s hašeným vápnem. Běžná spotřeba hliníkového prášku na 1 m³ pórobetonu činí 250 až 500 g·cm⁻³. [38]

Pomocné suroviny se ke směsi přidávají v menším množství kvůli usnadnění technologického procesu a zlepšení některých vlastností výrobků. Používá se energosádrovec ke zlepšení pevnosti výrobků a regulaci tuhnutí směsi. Dále se může přidávat hydroxid sodný, který zvyšuje alkalitu směsi a napomáhá úplnému zreagování hliníkového prášku. Může se přidávat také chlorid vápenatý k urychlení zatuhnutí směsi, kliš jako stabilizátor struktury pórobetonové směsi a další. [39][40]

Největší zastoupení na českém trhu má společnost Xella CZ s. r. o. s bílými pórobetonovými výrobky značky YTONG. Popílkový, šedý pórobeton se vyrábí ve společnosti H+H Česká republika s. r. o. v podobě výrobků s označením H+H CLASSIC, dále ve společnosti PÓROBETON Ostrava a. s. a ve společnosti PORFIX CZ s. r. o.[40]

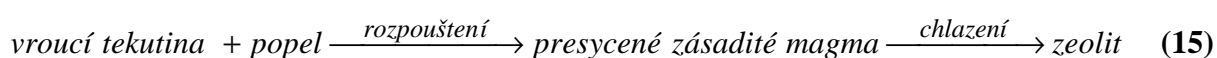
2.4.2. Zeolity

První přírodní zeolit byl objeven roku 1756 švédským mineralogem A. F. Crönstedem. Jednalo se o zeolit s názvem stilbit. Při zahřívání tento minerál vratně uvolňoval vodu a proto jej Crönsted pojmenoval podle řeckého *zeon* (var) a *lithos* (kámen). Od té doby se všechny přírodní i syntetické minerály s touto vlastností řadí do skupiny zeolitů. Po dlouhou dobu, téměř 200 let, byly zeolity opomíjenou skupinou minerálů, která nenacházela většího využití. Změna přišla ve 20. století, nejdřív v podobě většího porozumění jejich unikátním vlastnostem jako adsorpce plynů a iontová výměna. Dalším, pravděpodobně nejdůležitějším, krokem byla syntéza umělých zeolitů, která proběhla v letech 1949–1954, kdy byly Miltonem a Breckem syntetizovány zeolity A, X a Y, které našly uplatnění ve třech hlavních oborech: adsorpci, katalýze a iontové výměně. Dnes známe na 40 přírodních a až 197 syntetických druhů zeolitů. I přes velký počet synteticky vyrobených zeolitů mají přírodní zeolity své nezastupitelné místo a používají se především ve stavebnictví (lehčené kamenivo,...). Hlavními těženými typy jsou chabazit a clinoptilolit. Celkově se na světě vytěží kolem 3 300 tisíc tun přírodních zeolitů.[41][42][43][44]

Jak už bylo řečeno, jedná se o materiály s velkým potenciálem, které mají spoustu jedinečných vlastností. Jsou to selektivní adsorbenty s vysokou adsorpční kapacitou, dobré katalyzátory, jsou tepelně stabilní a jsou to velmi dobré iontoměniče. Z největší části jsou využívány jako detergenty, katalyzátory a adsorbenty. Pro průmysl jsou velice důležité právě při použití v katalytických procesech, kdy téměř veškerá výroba chemických látek je závislá na přítomnosti katalyzátoru. Jako adsorbenty se používají k odstranění vlhkosti a nežádoucích látek z tekutých směsí. Mezi další oblast aplikace patří zemědělství, kde se používají na upravování půdy, dále také v energetickém průmyslu k odstraňování nežádoucích izotopů z radioaktivního odpadu a v textilním průmyslu. [42][44]

2.4.2.1. Přírodní zeolity

Přírodní zeolity byly z počátku objevovány jako součásti vyvřelin, později i v horninách sedimentárních. Mohou vznikat řadou procesů, z nichž nejdůležitější je krystalizace z materiálu obsahujícího silikáty a alumináty společně s kationty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Krystalizace probíhá většinou při hydrotermálních podmínkách, tedy v přítomnosti vody, která zároveň slouží jako rozpouštědlo. Vzniklé bazické magma může být jak vulkanického původu, tak může vzniknout interakcí vroucí tekutiny s nezpevněnými vulkanickými materiály jako je sopečný popel. Sled reakcí při tvorbě přírodních zeolitů lze popsat následujícím schématem[45]:



Magma má bazický charakter z důvodu hydrolýzy původního sklovitého materiálu. Struktura zeolitu je dána teplotou, při které reakce probíhá a složením sopečného popela. [45][46]

Zeolity vznikající hydrotermálně z vulkanických hornin jsou charakteristické velkými krystaly a jejich obsah v hornině je většinou malý. Naproti tomu zeolity vzniklé diagenézí sedimentárních hornin jsou v horninách obsaženy ve větším množství. Tyto horniny se nazývají zeolitické tufy a jsou ve velké míře těženy a využívány. Zeolitické tufy i horniny kromě zeolitů obsahují další krystalické nebo amorfní fáze. Důležitým faktorem určujícím složení zeolitů i sekundárních fází je množství křemíku obsaženého v původní hornině. Z hornin s vysokým obsahem křemíku vzniká clinoptilolit, z hornin s nižším obsahem křemíku mohou vznikat méně křemičité zeolity jako analcim, phillipsit a chabazit.[45]

Hlavní směry využití zeolitů již byly popsány, používají se jako adsorbenty, v zemědělství, energetice a mnoha dalších oborech. Zajímavou aplikací je použití zeolitických tufů jako příměsí do cementu. Využívá se jich z důvodu jejich pucolánových vlastností. Směsné cementy s příměsí zeolitů mají vlastnosti pucolánových cementů a v lokalitách, kde se přírodní zeolity nachází, je jejich použití nasnadě.[45][47]

2.4.2.2. Syntéza

Syntéza zeolitů probíhá při hydrotermálních podmínkách, při kterých dochází ke krystalizaci reaktivního gelu při teplotách 80–200 °C při autogenním tlaku. K syntéze je potřeba zdroj SiO_2 a Al_2O_3 , silná báze (NaOH, KOH), rozpouštědlo (většinou voda, popřípadě jiné organické rozpouštědlo) a v některých případech tzv. templáty (organické látky působící jako šablony). Syntéza je velice komplexní proces a je ovlivněna řadou faktorů, mezi které patří složení syntézniho gelu, pH, teplota a tlak, délka syntézy, množství rozpouštědla a v neposlední řadě i druh a složení reaktantů. Jako zdroj SiO_2 se používá vodní sklo a mikrosilika, jako zdroj Al_2O_3 může být použit $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo hliníkový prášek. Možných reaktantů je více a jejich výběr závisí na typu zeolitu, který chceme syntetizovat. Dalším z velmi významných reaktantů je popílek, především vysokoteplotní, jehož složení je velmi podobné některým vulkanickým materiálům, ze kterých vznikají přírodní zeolity. První syntéza zeolitů s využitím popílků byla provedena Hollerem a Wirschingem v roce 1985. Výhodou použití popílků je bezesporu spotřeba sekundární levné suroviny na syntézu široce využívaného produktu. Nevýhodou použití popílků jako výchozí suroviny je nižší čistota získaného zeolitu. Ve většině případů se jedná o směs více zeolitů s konverzí okolo 60 %, zbytek je tvořen nezreagovaným popílkem. Použití těchto zeolitů je tedy částečně omezené, a proto se hledají stále nové postupy a metody, které by vedly ke zvyšování konverze při hydrotermální syntéze. Syntézou zeolitů z popílků se bude podrobněji zabývat další kapitola.[41][48][49]

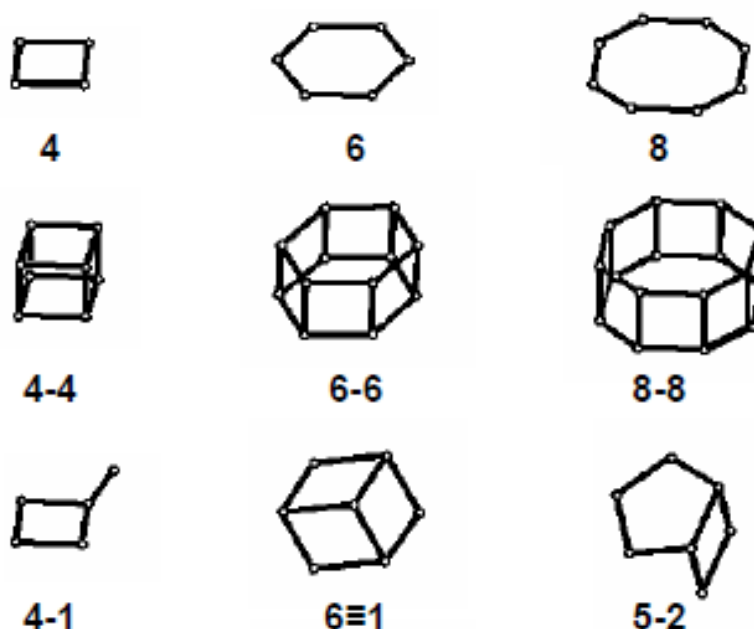
Přírodní i syntetické zeolity jsou utvářeny ve velice podobných podmínkách, rozdíl je u laboratorní syntézy, kdy je vše prováděno v uzavřeném systému. Dalším velkým rozdílem je čas. Přírodní zeolity jsou na rozdíl od těch umělých formovány v průběhu 1 000 a více let, při laboratorní syntéze se čas pohybuje v hodinách či dnech. Z tohoto důvodu mají syntetické krystaly vždy menší a méně dokonale vyvinuté krystaly. Jelikož vznikají za nerovnovážných podmínek, jsou syntetické zeolity metastabilní a mohou tedy za daných podmínek přecházet ve více stabilní typy zeolitů. Existuje řada zeolitů, které známe v obou formách, jak přírodní, tak i syntetické. [50]

2.4.2.3. Struktura zeolitů

Zeolity jsou definovány jako krystalické aluminosilikáty s tetraedrickou, prostorově uspořádanou strukturou, která obklopuje dutiny (kanály) vyplněné molekulami vody a ionty. Voda i ionty mají možnost volného pohybu, díky čemuž mají zeolity iontovýměnnou schopnost a jsou schopny reverzibilní dehydratace. Z definice plyne, že se zeolity skládají ze tří hlavních částí: tetraedrické sítě, volných kationtů a adsorbované fáze (vody).[51]

Zeolity můžeme zařadit do skupiny tektosilikátů, které jsou charakteristické trojrozměrnou vazbou tetraedrů SiO_4 a AlO_4 (obecně TO_4). Tyto základní tetraedry navzájem sdílí všechny své kyslíkové atomy a tvoří tak 3D strukturu. Výjimkou je vazba Al-O-Al, která je zakázána (Löwensteinovo pravidlo). Z toho plyne, že v okolí atomu hliníku musí být vždy vázány čtyři atomy kyslíku, zatímco atom křemíku může být spojen jak s křemíkovým atomem, tak s atomem hliníku. Konečný poměr Si/Al v zeolitech se může pohybovat od 1 do ∞ . V některých zeolitech mohou být atomy Si a Al nahrazeny jinými atomy ve vhodném oxidačním stavu (například P, Ge, Be, Mg,...).[43][52]

Tetraedry AlO_4 jsou nositeli záporného náboje, zatímco tetraedry SiO_4 jsou formálně neutrální. Kvůli dosažení elektroneutality je negativní náboj na mřížce vyrovnáván kationty obvykle alkalických kovů (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), kovů alkalických zemin (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) nebo dalšími anorganickými (NH_4^+ , H_3O^+) a organickými kationty nacházejícími se v mimostrukturních pozicích. Množství kationtů potřebných ke kompenzaci záporného náboje je určen poměrem Si/Al. Takto popsána struktura je ideální předpoklad. Ve skutečnosti obsahuje zeolitická struktura množství defektů v závislosti na podmínkách syntézy.[41][43]



Obrázek 8

Sekundární struktury zeolitů [41]

Tetraedry se spolu různě propojují do tzv. sekundárních struktur, které poté tvoří základní jednotky prostorového uspořádání zeolitů (obrázek 8). Stavební jednotky mohou být popsány základním vzorcem [53]:



kde A^{m+} je kationt vyvažující negativní náboj mřížky a x/y vyjadřuje poměr Si/Al. Různým propojováním těchto základních jednotek vznikají zeolity s různou strukturou. Jednotlivé typy zeolitů se poté odlišují různým tvarem a velikostí kanálových oken, přítomností či nepřítomností dutin a kanálových propojení. Velikost kanálu je určena počtem (4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14) a typem uzlových atomů (Si, Al). Právě velikost a tvar této kanálové struktury poté určuje iontovýměnnou schopnost a katalytické vlastnosti. [41][53]

Díky svému uspořádání mají zeolity otevřenou strukturu, což znamená, že mají velký povrch a obsahují póry. Velikost póru se pohybuje v rozmezí 3–8 Å. Z hlediska velikosti póru lze poté zeolity rozdělit do třech kategorií:

- zeolity s malými póry (0,30–0,45 nm),
- zeolity se středně velkými póry (0,45–0,60 nm),
- zeolity s velkými póry (0,6–0,8 nm).

Je důležité zmínit, že velikost pórů v připraveném zeolitu není vždy stejná. Při zvyšování teploty dochází ke změnám ve velikostech pórů a ke změnám v jejich uspořádání. [42]

Název zeolitů je podle pravidel komise mezinárodní zeolitické asociace tvořen jedinečným třípísmenným kódem. Kód je odvozen z názvu nebo typu materiálu a nevyjadřuje celkovou charakteristiku daného zeolitu. Z toho důvodu jsou při jeho popisu uvedeny doplňující informace. Jako příklad lze uvést zeolit gismondin, jehož kód je GIS. [51]

2.5. Hydrotermální syntéza

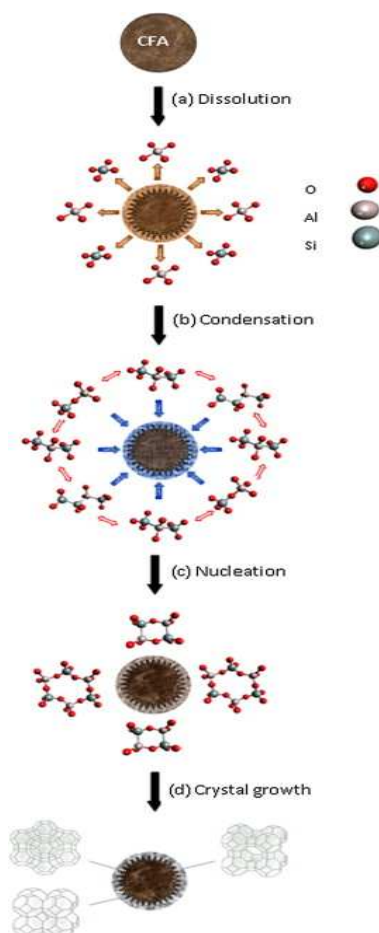
Hydrotermální syntéza je definována jako syntéza probíhající v uzavřeném systému, kdy dochází k reakci výchozích látek v prostředí vodného roztoku za teplot vyšších než laboratorních a tlaku větším než 1 MPa. Díky těmto podmínkám dochází ke zvýšení rozpustnosti výchozích látek, a tedy ke zvýšení jejich reaktivity. Výhodou hydrotermální syntézy je možnost řídit reakce změnou procesních podmínek, a tím řídit strukturu a vlastnosti produktů. Oproti reakcím v pevném stavu, kde záleží na difuzi reaktantu k rozhraní, je u hydrotermální syntézy jiný reakční mechanismus, kdy reakce probíhá přes roztok. Hydrotermální reakce jsou používány především k syntéze nových produktů ve formě krystalů nebo prášku, k fázovým přeměnám, k podpoře růstu krystalů, k extrakci kovů z rud, k dehydrataci a mnohým dalším procesům. [50][54][55]

Jak už bylo řečeno, syntetické zeolity mohou být připraveny z vysokoteplotních popílků, a to pomocí alkalické hydrotermální reakce. Průběh syntézy lze rozdělit do několika fází: nejdříve dochází k rozpouštění aluminosilikátů obsažených v popílku, poté dojde k jejich kondenzaci následované krystalizací zeolitů (obrázek 9). Pro první fázi je nejdůležitější množství hydroxidových OH^- iontů. Báze přispívá ke zvýšení rozpustnosti výchozí látky, a to díky rozrušení siloxanové vazby, což popisují následující rovnice [43]:



Množství rozpuštěných aluminosilikátů poté určuje míru konverze i její rychlost. Problém při rozpouštění popílků je menší reaktivita aluminosilikátové fáze než u čistých látek a navíc jsou zde i příměsi jiných látek jako CaO a mullit, které snižují celkovou rozpustnost. Z tohoto důvodu záleží konverze i složení výsledného zeolitu ve velké míře právě na složení daného popílku. Po rozpouštění dochází ke kondenzaci aluminátových a silikátových iontů, které na povrchu popílku vytvoří vrstvičku aluminosilikátového gelu. Z gelu se při třetí fázi vytváří nuklea, která narostou do výsledných krystalů zeolitů. [49][56][57]

Hydrotermální reakce jsou prováděné v autoklávu, do kterého je nalita směs popílku a roztoku zásady (NaOH, KOH). Složení výsledného materiálu závisí na druhu použité zásady a její koncentraci, poměru množství popílku k množství roztoku této zásady, teplotě, tlaku a době hydrotermální reakce. Obecně platí, že čím více skelné fáze popílek obsahuje, tím je potřeba méně času k syntéze zeolitů, se zvyšujícím se obsahem mullitu potřebný reakční čas roste. Změnou podmínek reakce je možno připravit mnoho druhů zeolitů jako Na-P1 zeolit, analcim, phillipsit, zeolity A, X a Y a mnohé další, lišící se jak složením, tak svou adsorpční kapacitou.[25][49]



Obrázek 9

Schéma průběhu zeolifikace částice popílku[49]

3 CÍL PRÁCE

Tato diplomová práce si klade za cíl prozkoumat možnosti použití sekundárních energetických produktů jako výchozích surovin pro hydrotermální reakce, a to především popílků vzniklých spalováním uhlí. Při vhodné alkalické aktivaci popílků lze v hydrotermálních podmínkách připravit různé druhy zeolitů. Pro syntézu zeolitů byly jako vhodné prekurzory vybrány popílký z vysokoteplotního i z fluidního spalování uhlí. Jako hlavní prekurzor byl použit pro hydrotermální syntézu vysokoteplotní popílek, ke kterému byly přidávány dva různé alkalické aktivátory, a to hydroxid sodný a hydroxid draselný. Dále byla prozkoumána možnost alkalické aktivace fluidních popílků v hydrotermálních podmínkách.

V práci budou zkoumány různé vlivy jako teplota hydrotermální reakce, koncentrace a typ použitého aktivátoru a rozdílné poměry roztok/popílek. Fázové složení připravených vzorků bude zjišťováno pomocí rentgenové difrakční analýzy. U připravených vzorků bude dále zjišťována kationová výměnná kapacita sloužící k posouzení případné využitelnosti připravených vzorků. V neposlední řadě bude pro potvrzení předchozích analýz využita skenovací elektronová mikroskopie.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části této práce jsou popsány suroviny, metody a techniky používané při přípravě jednotlivých vzorků. V druhé části této kapitoly jsou popsány metody, jimiž byly připravené vzorky testovány.

4.1. Použité suroviny

Pro přípravu zkušebních směsí pro hydrotermální syntézu byly použity následující vstupní suroviny:

- jemně mletý vysokoteplotní popílek z elektrárny Počerady,
- jemně mletý fluidní ložový popílek z elektrárny Tisová,
- fluidní filtrační popílek z elektrárny Tisová,
- hydroxid sodný p. a.,
- hydroxid draselný p. a.,
- destilovaná voda.

4.2. Příprava zkušebních směsí

Zkušební směsi pro hydrotermální reakce byly připraveny smícháním popílku s alkalickým aktivátorem, a to hydroxidem sodným nebo draselným. Bylo připraveno několik sad vzorků lišících se jak koncentrací použitého aktivátoru, tak použitým množstvím tohoto aktivátoru vzhledem k množství použitého popílku. Roztoky hydroxidů byly připraveny v koncentracích 0,5M, 1M, 1,5M a 2M a k popílkům byly přidávány v poměrech roztok [ml]/popílek[g] v hodnotách 5 ml/g, 10 ml/g a 20 ml/g. Obecné schéma přípravy zkušebních směsí je shrnuto v tabulce 1. Takto připravené směsi byly autoklávovány v laboratorních autoklávovacích bombičkách.

Autoklávovací bombičky byly umístěny do laboratorní sušárny na teploty v rozmezí 130–180 °C na dobu 24 hodin. Po vyjmutí z bombičky bylo u připravených vzorků změřeno pH roztoku vzorku pomocí pHmetru. Vzorky byly poté zfiltrány na Büchnerově nálevce, několikrát promyty destilovanou vodou a vysušeny při laboratorní teplotě.

Tabulka 1

Obecné schéma přípravy zkušebních směsí

Vzorek	Roztok aktivátoru		Popílek [g]	Poměr roztok/popílek [ml·g ⁻¹]
	Koncentrace [mol·dm ⁻³]	Objem [ml]		
A5	0,5	50	10	5
A10		100	10	10
A20		100	5	20
B10	1	100	10	10
B20		100	5	20
C10	1,5	100	10	10
C20		100	5	20
D10	2	100	10	10
D20		100	5	20



Obrázek 10

Autoklávovací bombičky s vnitřní teflonovou vložkou

4.3. Stanovení kationtové výměnné kapacity u připravených vzorků

Kationtová výměnná kapacita (KVK, anglicky CEC = cation exchange capacity) je definována jako míra kapacity materiálu vázat výměnné kationty. Hodnota CEC tedy indikuje sumu negativního náboje přítomného v definovaném množství materiálu. Z toho vyplývá, že hodnota CEC závisí na struktuře zeolitu a je velmi důležitým parametrem určujícím výsledné vlastnosti zeolitů. Ve většině případů se CEC vyjadřuje v mmol kladných nábojů na kg vzorku, tedy v mmol chemických ekvivalentů na kg vzorku. Podle potřeby lze použít vyjádření v mekv/100 g nebo v cmol(+)/kg.[58][59]

Při stanovení CEC se nejčastěji využívá vytěsnění výměnných iontů ze sorpčního komplexu roztokem vhodné soli a následného změření koncentrace vytěsněných kationtů v extraktu. Při reakci dochází k výměně kationtů navázaných elektrostatickými silami v zeolitické mřížce s kationty přítomnými v roztoku. Celý proces lze demonstrovat jednoduchou rovnicí:[59]



kde M_1 je kationt vázaný v zeolitické struktuře a M_2 je kation přítomný v roztoku. Pro stanovení CEC se používá několik metod a při prezentaci výsledků je vždy nutné uvést zvolenou metodu stanovení, a to z toho důvodu, že se hodnoty CEC naměřené podle různých metod mohou lišit.[58]

Pro stanovení CEC připravených vzorků byl použit postup podle Gillmana, který odpovídá normě ČSN ISO 11260: Kvalita půdy - Stanovení kationtové výměnné kapacity při pH půdy a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu barnatého. Princip tohoto stanovení spočívá v nasycení sorpčního komplexu vzorku ionty barya opakovanou extrakcí roztokem chloridu barnatého při pH vzorku. Následně se k takto nasycenému vzorku přidá známé množství roztoku síranu hořečnatého. Všechno přítomné baryum se vysráží ve formě síranu barnatého a hořečnaté ionty se naváží na uvolněná místa sorpčního komplexu vzorku. Zbývající hořčík přítomný v roztoku je poté stanoven metodou ICP-OES. Vedle stanovení CEC vybraných vzorků byl z extraktu půdy chloridem barnatým stanoven obsah kationtů přítomných v sorpčním komplexu vzorku.

Postup:

- Do 50 ml centrifugačních nádobek bylo naváženo 2,50 g vzorku (m_1).
- Bylo přidáno 30 ml 0,1M roztoku chloridu barnatého, který byl 60 min extrahován na třepačce.
- Poté byly nádobky se vzorky odstředěny po dobu 10 min při 4 000 g.
- Roztok nad vzorkem byl slit a ke vzorku v nádobce bylo přidáno 30 ml 0,1M roztoku chloridu barnatého. Postup byl zopakován pro tři přídatky chloridu barnatého.
- Ke vzorku v centrifugační nádobce bylo přidáno 30 ml 0,0025M roztoku chloridu barnatého, který byl extrahován přes noc na třepačce.
- Suspenze byla odstředěna (10 min, 4 000 g), roztok nad vzorkem byl odlit a obsah nádobky byl zvážen (m_2).
- Do nádobky bylo přidáno 30 ml 0,02M roztoku síranu hořečnatého, který byl extrahován 120 min na třepačce.
- Po odstředění (10 min, 4 000 g) byl roztok nad vzorkem převeden přes řídký filtr.
- Pro stanovení obsahu hořčíku bylo pipetováno 200 μ l do odměrné baňky 100 ml, bylo přidáno 0,3 ml 0,1M roztoku chloridu barnatého a baňka byla doplněna po značku destilovanou vodou.

Pro výpočet hodnoty CEC byly použity následující vztahy:

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot (30 + m_2 - m_1)}{30} [\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

c_2 - korigovaná koncentrace hořčíku ve zředěném extraktu (korekce na objem kapaliny zadrženy v půdě po centrifugaci)

c_1 - stanovená koncentrace hořčíku ve zředěném vzorku [$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$]

m_2 - hmotnost vlhkého vzorku [g]

m_1 - hmotnost navážky vzorku před extrakcí [g]

$$CEC = \frac{(c_b - c_2) \cdot 30000}{m} [\text{mmol chem.ekv.} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

CEC - kationtová výměnná kapacita vzorku

c_b - koncentrace hořčíku ve zředěném roztoku slepého pokusu [$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$]

m - hmotnost navážky půdy [g].

4.4. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Difrakční prášková analýza slouží k určování struktury pevných látek, přičemž každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme látku schopni identifikovat. Principem metody je interakce monochromatického rentgenového záření s elektrony atomů. Tato metoda je experimentálně jednoduchá, poskytuje informace z poměrně velkého objemu vzorku, díky čemuž se hodí i pro kvantitativní analýzu. Vedle krystalických pevných látek lze pomocí této metody zkoumat i tenké polykrystalické vrstvy.

V krystalech jsou atomy uspořádány periodicky a při interakci se svazkem rentgenového záření dochází po pružném rozptylu k interferenci tohoto rentgenového záření, což vede ke vzniku difrakčních maxim. Poloha, intenzita a tvar vzniklých difrakčních maxim závisí na druhu atomů a na jejich uspořádání v prostoru. Pomocí pružného rozptylu RTG záření dostáváme výsledné difrakční obrazce, nazývané difraktogramy, pomocí kterých jsme schopni identifikovat danou krystalickou látku a můžeme určit její množství ve vzorku. K difrakci dochází pouze při splnění Braggovy podmínky, kterou lze vyjádřit následující rovnicí:

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

kde d je mezivrstevná vzdálenost, θ je difrakční úhel rentgenového paprsku, n je celé číslo určující řád reakce a λ je vlnová délka primárního rentgenového záření. Tato podmínka říká, že difraktovaný paprsek vzniká pouze, dopadne-li primární svazek rentgenového záření na soubor rovnoběžných rovin o mezivrstevné vzdálenosti d právě pod úhlem θ . Pro vlastní analýzu vstupních surovin i připravených vzorků byl použit přístroj Empyrean od firmy Pananalytical (obrázek 11).[60][61]

Fázové složení použitých popílků bylo stanoveno rentgenovou difrakční analýzou. Na obrázcích 13, 14 a 15 jsou prezentovány difraktogramy použitých popílků, jejichž fázové složení je uvedeno v tabulce 2. Kromě kvalitativní analýzy přítomných fází tabulka obsahuje jejich přibližné orientační zastoupení ve vzorku podle následující škály:

- (+++) fáze tvoří majoritní složku
- (++) fáze přítomna ve značném množství
- (+) fáze přítomna v malém množství
- (-) fáze není přítomna



Obrázek 11
Rentgenový difraktometr Empyrean od firmy Pananalytical[60]



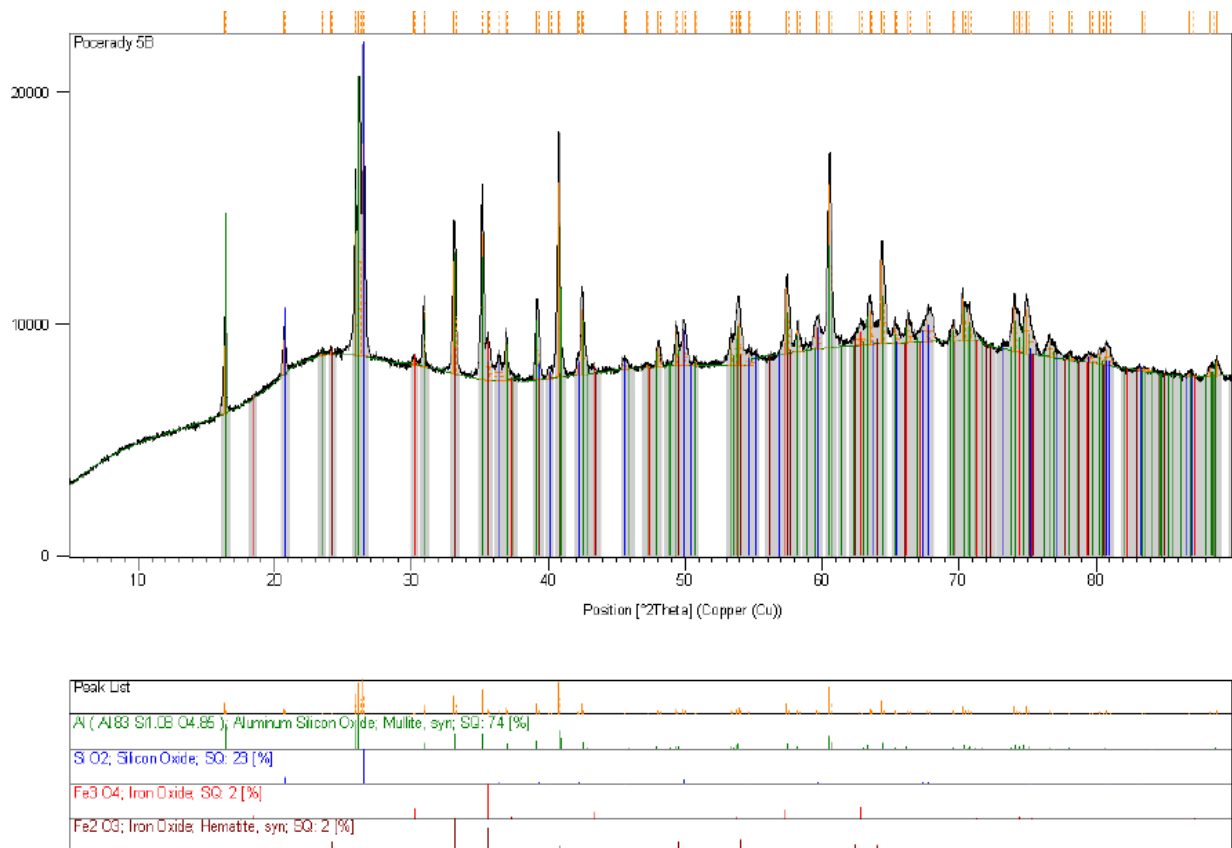
Obrázek 12
Fluorescenční spektrometr EX6600 Xenometrix[62]

Tabulka 2

Přibližné zastoupení jednotlivých fází v použitých popílcích

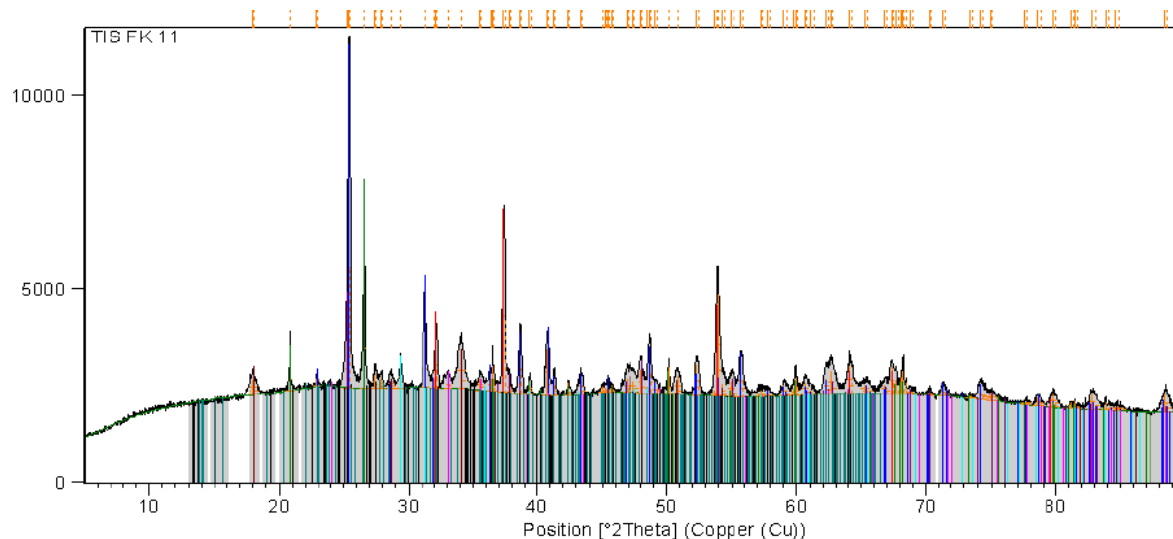
Popílký	Vysokoteplotní	Fluidní	
	Počerady	Tisová lože	Tisová filtr
Mullit	+++	-	-
Křemen	++	-	-
Magnetit	+	-	-
Hematit	+	+	+
Křemen	-	+	++
Anhydrit	-	+++	++
Oxid vápenatý	-	+	+
Kalcit	-	+	+
Anatas	-	+	+
Portlandit	-	+	+
Ortoklas	-	+	+
Albit	-	+	+
Muskovit	-	-	+
Amorfní fáze	+++	++	++

Z výsledků XRD analýzy je patrné rozdílné složení vysokoteplotních a fluidních popílků. U vysokoteplotního popílku je ve velkém množství přítomen mullit společně s křemenem. Tyto fáze vznikají díky vysoké teplotě ve spalovacích pecích. Rozdíl oproti fluidním popílkům je i v množství amorfní fáze, přičemž vysokoteplotní jí obsahují daleko více. Složení ložového i filtrového fluidního popílku se od sebe významně neliší, v popílcích se nachází velké množství anhydritu a v menší míře je zde i volné vápno. Obě tyto fáze jsou ve fluidních popílcích přítomny díky procesu odsiřování probíhajícímu přímo ve fluidním kotli. Další významnou fází vyskytující se u fluidních popílků je křemen, který se bude s velkou pravděpodobností účastnit reakcí v autoklávu. Více křemene obsahuje filtrový popílek.



Obrázek 13

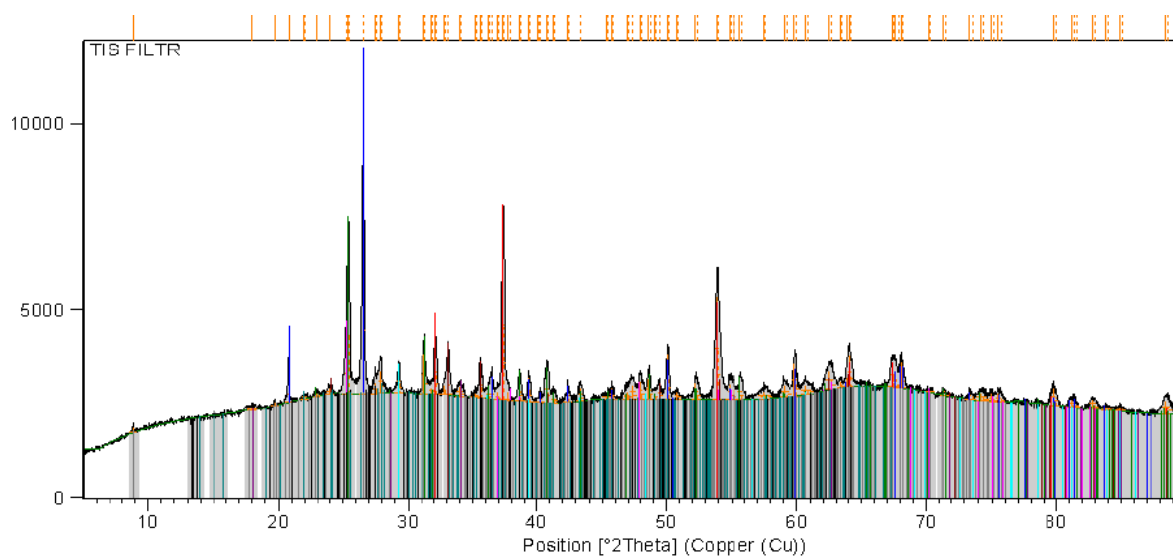
Difraktogram vysokoteplotního popílku z elektrárny Počerady



Phase Name	Chemical Formula	Structure	Weight %
Ca (S O 4)	Calcium Sulfate, Anhydrite	Orthorhombic, Amma	48 [%]
Si O 2	Silicon Oxide, Quartz	Hexagonal, P3121	17 [%]
Ca O	Calcium Oxide, Lime	Cubic, Fm-3m	10 [%]
Ca (O H) 2	Calcium Hydroxide, Portlandite	Hexagonal, P-3m1	7 [%]
Ca (C O 3)	Calcium Carbonate, Calcite	Rhombohedral, R-3c	2 [%]
Fe 2 O 3	Iron Oxide, Hematite	Rhombohedral, R-3c	1 [%]
Ti O 2	Titanium Oxide, Anatase	Tetragonal, I41/amd	7 [%]
K (Al Si 3 O 8)	Potassium Aluminum Silicate, Orthoclase	Anorthic, C-1	3 [%]
Na (Al Si 3 O 8)	Sodium Aluminum Silicate, Albite (heat-treated)	Anorthic, C-1	3 [%]

Obrázek 14

Difraktogram ložového popílku z elektrárny Tisová



Phase Name	Chemical Formula	Structure	Weight %
Si O 2	Silicon Oxide, Quartz	Hexagonal, P3121	34 [%]
Ca (S O 4)	Calcium Sulfate, Anhydrite	Orthorhombic, Amma	30 [%]
Ca O	Calcium Oxide, Lime	Cubic, Fm-3m	13 [%]
Fe 2 O 3	Iron Oxide, Hematite	Rhombohedral, R-3c	4 [%]
Ca (C O 3)	Calcium Carbonate, Calcite	Rhombohedral, R-3c	3 [%]
Ti O 2	Titanium Oxide, Anatase	Tetragonal, I41/amd	4 [%]
Ca 1 0 0 O 2 0 0 H 2 0 0	Portlandite, Portlandite	Hexagonal, P-3 m 1	1 [%]
K (Al Si 3 O 8)	Potassium Aluminum Silicate, Orthoclase	Anorthic, C-1	4 [%]
Na (Al Si 3 O 8)	Sodium Aluminum Silicate, Albite (heat-treated)	Anorthic, C-1	5 [%]
K (Al 2 Fe 1 2 Al Si 3 O 1 0) (O H) 2	Potassium Aluminum Iron Silicate Hydroxide, Muscovite-2M 1	Monoclinic, C2/c	2 [%]

Obrázek 15

Difraktogram filtrového popílku z elektrárny Tisová

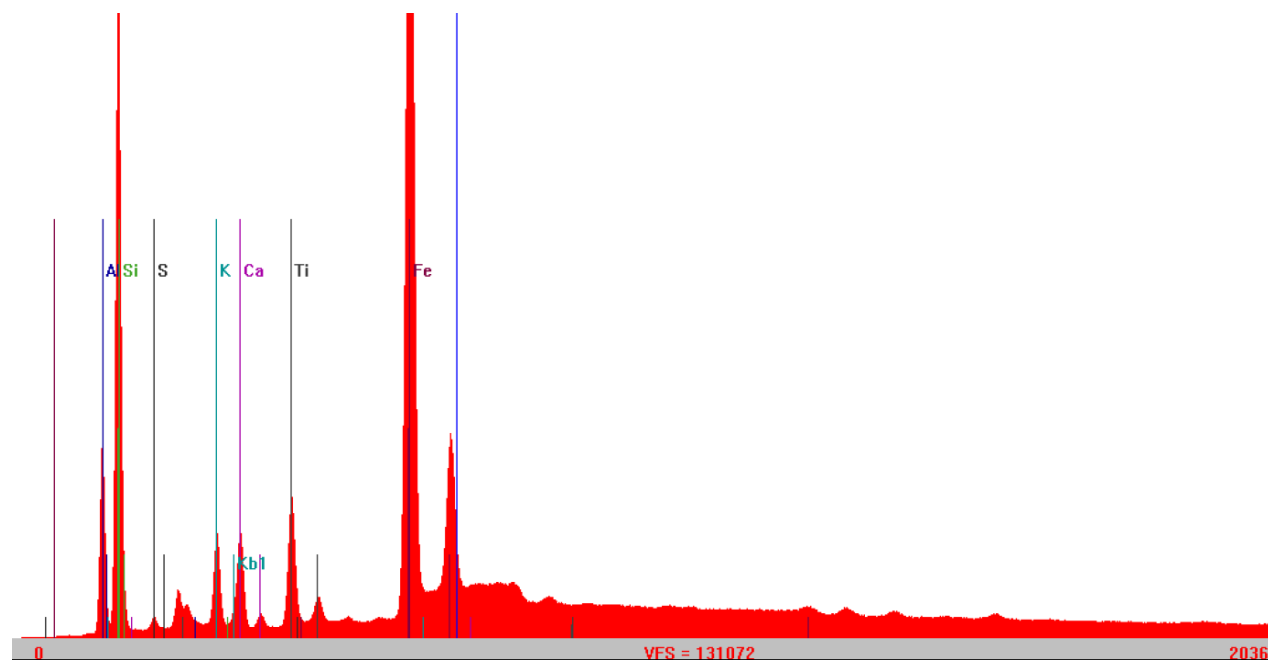
4.5. Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Rentgenová fluorescenční analýza je analytická metoda používaná ke zjišťování chemického složení téměř všech druhů materiálů. Používá se ve všech oblastech průmyslu i výzkumu. Metoda je založena na interakci rentgenového záření emitovaného rentgenkou se vzorkem, při kterém je uvolněno sekundární (fluorescenční) záření, které je měřeno. Jedná se o jednoduchou nedestructivní metodu, kdy vzorky lze měřit v téměř jakékoli formě.

Při interakci rentgenového záření o dostatečně velké energii může dojít k vyrazení elektronu z vnitřních elektronových hladin atomu (hladina K). Vzniklá vakance je zaplněna elektronem z vnějších slupek (hladiny L, M). Elektron z vnějších hladin má vyšší energii než elektron v hladině K, díky čemuž dojde k vyzáření přebytečné energie při zaplňování vakance. Tato vyzářená energie je poté detekována jako sekundární (fluorescenční) záření a je pro každý prvek charakteristická. Na základě poloh emisních čar tedy lze určit kvalitativní složení vzorku, intenzita těchto charakteristických emisních čar poskytuje informaci o kvantitativním složení. Při měření na vzduchu lze pomocí této metody identifikovat prvky v rozsahu Al - U, při použití vakua lze identifikovat až Be.[62][63]

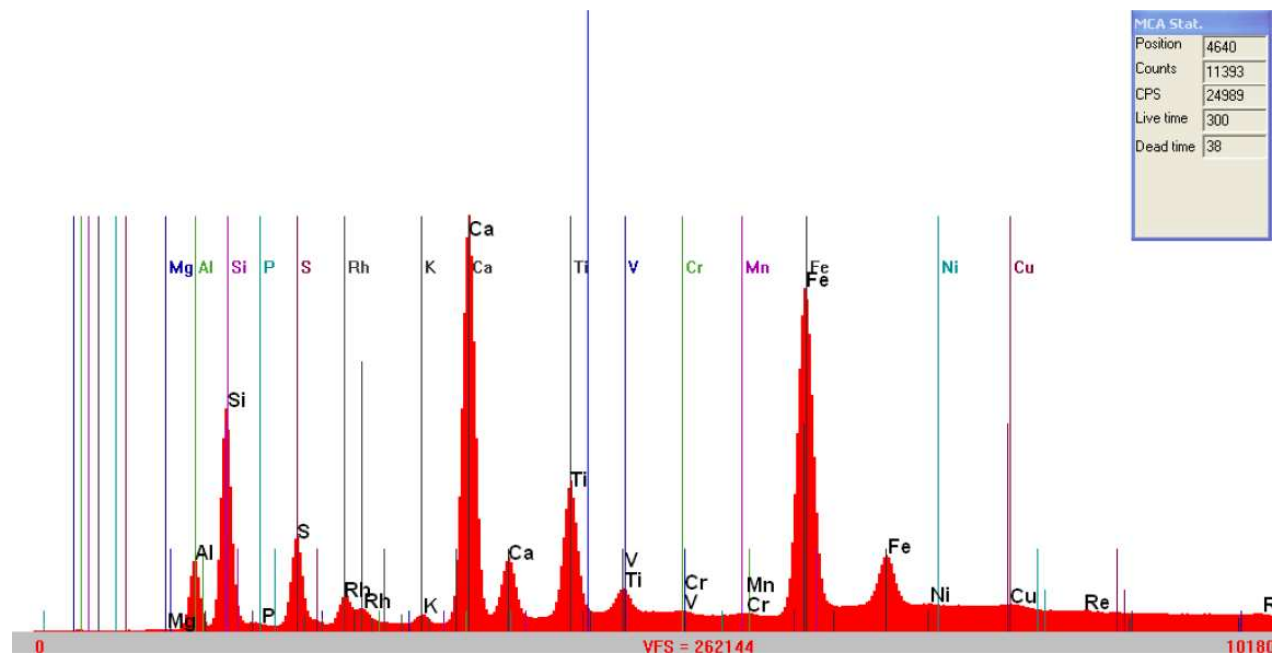
Lze rozlišit dva typy fluorescenčních spektrometrů - vlnově disperzní a energiově disperzní. U vlnově disperzního spektrometru dochází k separaci RTG záření na krystalu, a to na základě vlnových délek. U energiově disperzního spektrometru je sekundární záření detekováno na základě rozdílných energií fotonů záření. Pro analýzu vstupních surovin byl použit energiově disperzní fluorescenční spektrometr EX6600 Xenometrix (obrázek 12). [62]

Pomocí XRF analýzy bylo stanoveno prvkové složení použitých popílků. Kvalitativní složení lze určit z naměřených spekter prezentovaných na obrázcích 16, 17, 18. V tabulce 3 je prezentováno semikvantitativní zastoupení prvků v popílcích. V tabulce jsou uvedeny hodnoty pouze pro prvky vyskytující se v popílcích ve větším než stopovém množství.



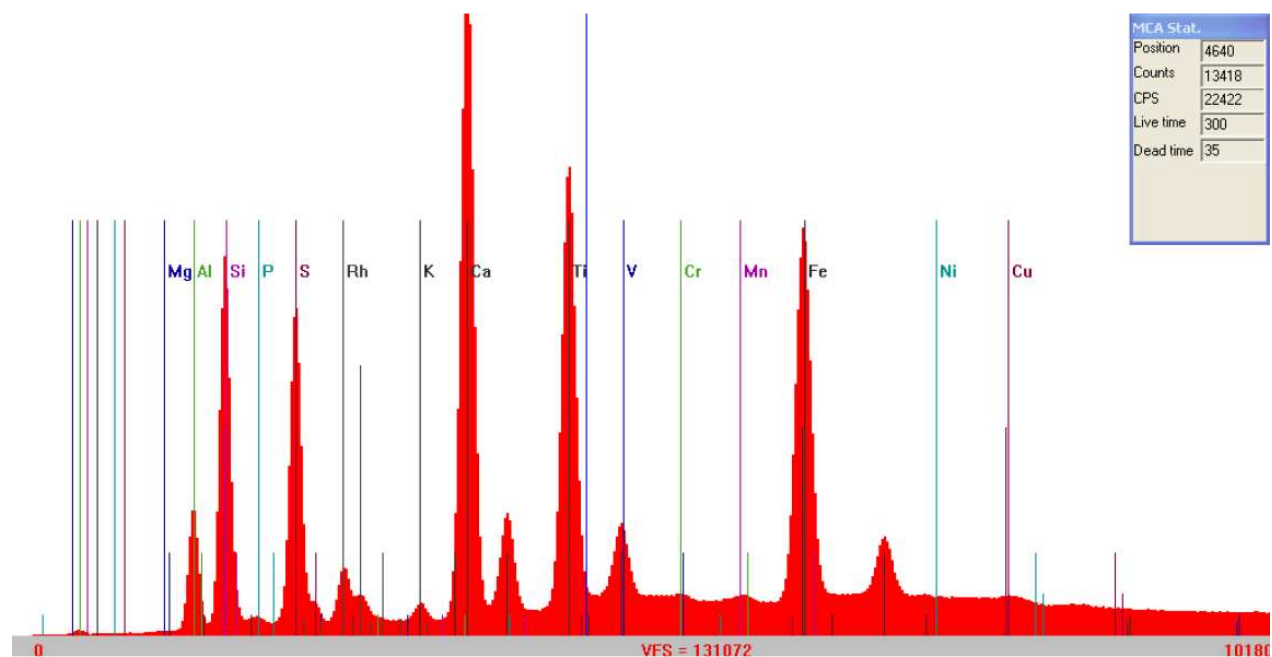
Obrázek 16

XRF spektrum pro vysokoteplotní popílek z elektrárny Počerady



Obrázek 17

XRF spektrum pro fluidní filtrový popílek z elektrárny Tisová



Obrázek 18

XRF spektrum pro fluidní ložový popílek z elektrárny Počerady

Tabulka 3

Semikvantitativní zastoupení prvků v popílcích

	Semikvantitativní zastoupení prvků v popílcích [%]						
Popílek	Al	Si	Ca	Fe	Ti	K	S
Počerady	18,667	55,034	3,134	15,182	3,254	4,183	0,545
Tisová lože	12,812	27,118	20,495	10,465	15,185	0,722	10,369
Tisová filtr	13,875	31,096	22,404	15,609	8,445	0,737	5,780

Z výsledků XRF analýzy je patrné, že všechny popílků použité jako vstupní suroviny obsahují ve velké míře křemík a hliník. Tyto prvky jsou nezbytné pro tvorbu zeolitických struktur. Železo je v popílcích přítomno podle XRD analýzy ve formě hematitu, popřípadě magnetitu. U fluidních popílků je patrné vyšší množství vápníku a síry, odpovídající fázovému ložení, kdy ve fluidních popílcích je podle XRD analýzy přítomen anhydrit společně s volným vápnem. U fluidních popílků je také přítomno mnoho prvků ve stopových množstvích, které by ale na reakce probíhající při hydrotermálních procesech neměly mít větší vliv.

4.6. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie je metoda sloužící k výzkumu struktury látek. Principem této zobrazovací metody je interakce svazku vysoce nabitých primárních elektronů s povrchem vzorku. Zdrojem primárních elektronů je žhavená katoda, kterou může být W drátek, tyčinka z hexaboridu lanthanu nebo Schottkyho katoda. Tento primární svazek elektronů je fokusován pomocí elektronové optiky. Jelikož se jedná o skenovací metodu, proud nabitých elektronů přejíždí po vzorku a z každého bodu je emitován signál, který následně vytváří finální obraz. Celý pracovní prostor je ve vysokém vakuu a měřené vzorky musí být vodivé. [64][65]



Obrázek 19

Mikroskop ZEISS EVO LS 10

Při interakci primárních elektronů se vzorkem dochází současně k několika jevům. Při nepružných srážkách může dojít ke vzniku Augerových elektronů, sekundárních elektronů, charakteristického i spojitého rentgenového záření. Při pružných srážkách je část elektronů odražena a lze je detekovat jako zpětně odražené elektrony. Detekce sekundárních elektronů (SE), vyražených primárním svazkem elektronů z vnějších slupek atomů vzorku, přináší informaci o reliéfu vzorku s velkým rozlišením. Detekce zpětně odražených elektronů (BSE) přináší informaci o chemickém složení vzorku. Materiály s vyšším atomovým číslem odrážejí elektrony více než atomy s nižším atomovým číslem. Z tohoto důvodu odpovídají světlejší části finálního obrazu atomům s vyšším atomovým číslem. Uvolněné rentgenové záření lze využít pro účely EDS analýzy, kdy je pomocí energiově disperzního spektrometru měřena energie vzniklého rentgenového záření. Touto metodou lze poté rychle stanovit typ a množství prvku ve vzorku. Pro přesnější prvkovou analýzu lze použít také WDS analýzu, při které je vlnově disperzním spektrometrem určena charakteristická vlnová délka rentgenového záření.[64][65]

SEM analýza připravených práškových vzorků byla provedena na mikroskopu ZEISS EVO LS 10 s rozlišením 3 nm a zvětšením až 1 000 000× (obrázek 19).

4.7. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

ICP-OES je analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato metoda kombinuje ICP sloužící jako zdroj kladně nabitých částic a OES, která tyto částice detekuje. Principem metody je přeměna atomů prvků ve vzorku na ionty pomocí plazmového výboje. Výhodou této metody je vysoká přesnost, nízké limity stanovení, možnost stanovení téměř všech prvků periodické tabulky a je touto technikou možné stanovovat i stopové množství prvků ve vzorku. [64][66]

Vzorky mohou být měřeny v plynné nebo kapalné formě, při analýze pevných látek je třeba je převést do roztoku. K samotné ionizaci atomů ve vzorku dochází v hořáku s indukčně vázaným plazmatem, které je vytvářeno pomocí střídavého vysokofrekvenčního pole. Nejčastěji se používá Ar plasma. Vzorek ve formě aerosolu je nosným plynem (většinou argon) dopravován do plazmového hořáku, kde vlivem teplot okolo 10 000 K dochází k vysušení, odpaření a atomizaci aerosolu. Volné atomy jsou posléze ionizovány a excitovány. Tyto excitované stavy jsou nestabilní a relaxují na základní stav za vyzáření fotonu o přesně definované vlnové délce. Emitované světlo prochází monochromátorem na citlivý detektor, který převádí intenzitu emitovaného záření na elektrický signál, který je zesílen a zpracován. Výsledkem je emisní čárové spektrum, ve kterém podle vlnové délky detekovaných fotonů lze určit, jaký prvek je přítomen v roztoku vzorku. Při vhodné kalibraci lze určit také koncentraci tohoto prvku ve vzorku. [66]

Pomocí této metody byla stanovena kationtová výměnná kapacita u připravených vzorků. Pro toto stanovení byl použit spektrometr ULTIMA 2 od HORIBA Scientific.

4.8. Stanovení měrného povrchu metodou BET

Měrný povrch je nezbytný parametr potřebný pro stanovení využitelnosti materiálů v různých aplikacích. Pomocí experimentální techniky nelze měřit jeho absolutní hodnotu, proto určujeme tzv. specifický měrný povrch, jehož hodnota vždy závisí na způsobu měření. Znalost této veličiny je potřebná především pro studium sorpčních a adsorpčních procesů, dále určuje reaktivitu pevných látek, například aktivitu katalyzátoru. V průmyslových aplikacích je snaha připravit materiály s co největším měrným povrchem.[48][67]

Velmi často se ke stanovení specifického měrného povrchu používá metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller), která využívá adsorpci plynu na povrchu vzorku. Adsorpce je děj, při kterém dochází k zachycení molekul plynu (adsorptiv) na povrchu pevné látky (adsorbent). Tato fyzisorpce je fyzikální děj probíhající za všech teplot a tlaků a je způsobena Van der Waalsovými silami. Během fyzisorpce nedochází k přenosu ani ke sdílení elektronů, vazby molekul adsorbované látky nejsou štěpeny. Jedná se tedy na rozdíl od chemisorpce o vratný proces, kdy se během regenerace uvolňuje adsorbovaná látka, a to zvýšením teploty nebo snížením tlaku. Ke zjištění hodnoty měrného povrchu je třeba stanovit průběh adsorpční izotermy, která poskytuje informace o rovnovážném stavu příslušného adsorpčního systému. Lze ji získat měřením rovnovážného tlaku plynu v závislosti na adsorbovaném množství tohoto plynu při konstantní teplotě. Jelikož při fyzisorpci dochází k adsorpci do více vrstev, používá se k charakterizaci naměřené adsorpční izotermy právě metoda BET, která zobecňuje Langmuirovu rovnici pro monovrstevnou adsorpci na povrchu adsorbentu. BET rovnice předpokládá, že první vrstva adsorbované látky se sorbuje podle Langmuirovi teorie a další vrstvy adsorbovaného plynu mají vlastnosti kapaliny.[48] [68]

Specifický měrný povrch byl stanovován u připravených vzorků při 180 °C, jako adsorpční plyn byl použit dusík a měření bylo provedeno na přístroji NOVA 2200 od firmy Quantachrome Instruments.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou popsány a diskutovány výsledky provedených experimentů. V první části této kapitoly jsou diskutovány především výsledky z XRD analýz. Dále jsou zde uvedeny výsledky stanovení kationové výměnné kapacity u vybraných vzorků a výsledky ze skenovacího elektronového mikroskopu.

Jako výchozí suroviny pro hydrotermální reakce byl zvolen popílek z vysokoteplotního spalování z elektrárny Počerady a popílky z fluidního spalování z elektrárny Tisová. Pro alkalickou aktivaci byly použity dva alkalické aktivátory, hydroxid sodný a draselný.

5.1. Využití vysokoteplotního popílku jako suroviny pro hydrotermální reakce aktivovaného pomocí NaOH

Pro hydrotermální reakci byl nejprve použit vysokoteplotní popílek z elektrárny Počerady jako výchozí surovina. K alkalické aktivaci byl nejprve použit hydroxid sodný. Byly zkoumány různé faktory ovlivňující průběh hydrotermálních procesů, a to při stejné autoklávovací době 24 hodin. Jedním ze zásadních vlivů je zvolená koncentrace alkalického aktivátoru. V následujících kapitolách budou prezentovány výsledky z XRD analýz vzorků připravených při čtyřech různých koncentracích NaOH. Souhrnné zhodnocení vlivu koncentrace NaOH na tvorbu nových fází v připravených vzorcích bude uvedeno na konci této kapitoly společně se zhodnocením vlivu rozdílných faktorů na pH roztoku po hydrotermální syntéze.

5.1.1. Alkalická aktivace 0,5M roztokem NaOH

V první řadě experimentů byly sledovány dva rozdílné faktory ovlivňující průběh hydrotermální syntézy, a to rozdílná teplota a různý poměr roztok/popílek při použití 0,5M roztoku NaOH. Pro sledování vlivu teploty byly zvoleny tři teploty 130 °C (tlak 0,3 MPa), 160 °C (tlak 0,6 MPa) a 180 °C (tlak 1 MPa). Při každé teplotě byly připraveny 3 směsi lišící se poměrem roztok/popílek, přičemž hodnoty tohoto poměru byly voleny 5 ml/g, 10 ml/g a 20 ml/g. Fázové složení vzorků bylo zjištěno pomocí XRD analýzy.

Označení vzorků odpovídá zvolené teplotě, poměru roztok/popílek, zvolenému alkalickému aktivátoru a koncentraci 0,5M tohoto aktivátoru (viz tabulka 1). Označení A5_130_Na tedy označuje vzorek připravený ze směsi popílku a 0,5M roztoku NaOH v poměru 5 ml/g při 130 °C. Výsledky z XRD analýzy jsou prezentovány v tabulce 4. Identifikované fáze a jejich přibližné množství je vyčteno z jednotlivých difraktogramů.

Z výsledků XRD analýzy je patrné, že v připravených vzorcích vznikají nové fáze. Vzorky připravené při 130 °C obsahují malé množství zeolitu Na-P1. Tento zeolit má vzorec $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a patří do skupiny gismondinu (GIS). Obsah tohoto zeolitu je ve všech připravených vzorcích velmi podobný. Vedle nově vzniklé fáze vzorky obsahují nezreagované fáze z vysokoteplotního popílku a velké množství amorfnní fáze. Porovnáním difraktogramů těchto třech vzorků je patrné, že poměr roztok/popílek nemá na výsledné fázové složení velký vliv. Celkově lze říci, že teplota 130 °C a délka reakce 24 hodin jsou příliš nízké pro syntézu významnějšího množství nových fází. Patrně by bylo potřeba při 130 °C prodloužit dobu reakce, aby mohlo dojít ke zreagování především mullitu a křemene. Z tohoto důvodu byla teplota 130 °C vyřazena z dalších experimentů jako příliš nízká. Difraktogram pro vzorek A20_130_Na je zobrazen v příloze.

Tabulka 4

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 0,5M roztokem NaOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

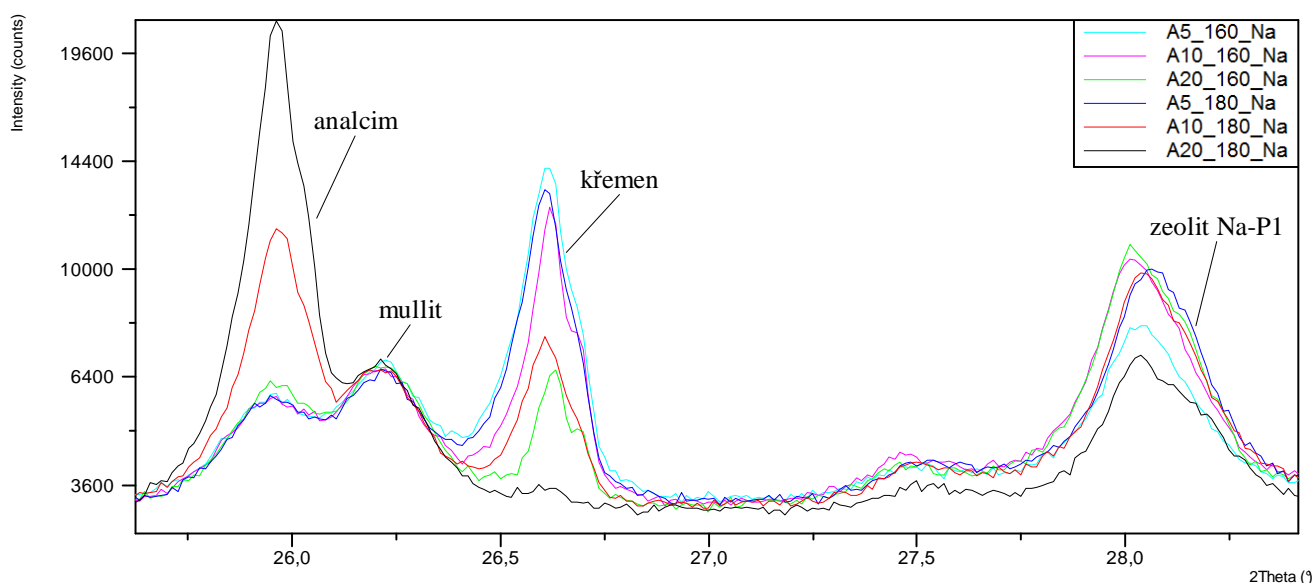
	A5_130_Na	A10_130_Na	A20_130_Na	A5_160_Na	A10_160_Na	A20_160_Na
Mullit	+++	+++	+++	++	++	++
Křemen	++	++	++	++	++	+
Magnetit	+	+	+	+	+	+
Hematit	+	+	+	+	+	+
Kalcit	-	-	-	-	-	-
Zeolit Na-P1	+	+	+	+	+	++
Zeolit W	-	-	-	+	+	+
Analcim	-	-	-	-	-	+
Amorfní fáze	++	++	++	++	++	++
pH	12,76	12,96	13,04	12,29	12,81	13,02

	A5_180_Na	A10_180_Na	A20_180_Na
Mullit	++	++	++
Křemen	++	+	+
Magnetit	+	+	+
Hematit	+	+	+
Kalcit	+	+	+
Zeolit Na-P1	++	+	+
Zeolit W	+	+	+
Analcim	+	++	++
Amorfní fáze	++	++	+
pH	12,20	12,83	13,11

Při zvýšení teploty na 160 °C ve vzorcích vzniká vedle zeolitu Na-P1 také zeolit W, jehož vzorec je $K_{10,32}(SAI_{10,3}Si_{21,7}O_{64}) \cdot 24,32H_2O$ a patří do skupiny merlinoitu (MER). Jedná se o draselný zeolit, který vznikl díky přítomnosti draslíku ve výchozím popílku. U vzorku A20_160_Na navíc ještě vzniká malé množství analcimu, zeolitu o složení $Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$, který je zařazený do vlastní skupiny s označením ANA. Porovnáním difraktogramů těchto tří vzorků lze vyčíst několik trendů. Se zvyšujícím se poměrem roztok/popílek narůstá i množství zeolitu Na-P1, současně klesá obsah křemene. Množství mullitu a amorfní fáze se výrazně nemění.

Ve vzorcích připravených při 180 °C jsou přítomné všechny tři dříve zmíněné zeolity. Je zde patrný vliv změny poměru roztok/popílek na množství zeolitu Na-P1, přičemž se zvyšujícím se poměrem klesá množství tohoto zeolitu. Důvodem je patrně tvorba analcimu právě na úkor zeolitu Na-P1. V celé řadě také vzniká malé množství zeolitu W. Množství křemene i amorfní fáze také se zvyšujícím se poměrem roztok/popílek klesá, množství mullitu je u všech třech vzorků velmi podobné. U této řady ještě oproti předchozím vzniklo nepatrné množství kalcitu, který patrně vznikl při míchání směsi reakcí s CO_2 obsaženým ve vzduchu. Difraktogram pro vzorek A20_180_Na je zobrazen v příloze.

Hlavní píky difraktogramu pro hlavní identifikované fáze ve vzorcích připravených při 160 °C a 180 °C jsou zobrazeny na obrázku 20. Z intenzity těchto píků lze vyčíst míru zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích. Celkově lze poté říci, že vyšší teplota a vyšší hodnota poměru roztok/popílek podporuje tvorbu analcimu současně se snížením množství zeolitu Na-P1. Vedle těchto dvou zeolitů vzniká nezávisle na měnícím se poměru roztok/popílek a na zvyšující se teplotě malé množství zeolitu W. Se zvyšující se teplotou a poměrem roztok/popílek se výrazně snižuje množství křemene i množství amorfni fáze a zvyšuje se množství vzniklých zeolitických fází. Mullit přítomný ve velkém množství v popílku z menší části zreagoval, ale stále ho ve vzorcích zůstalo značné množství. Hematit a magnetit během autoklávování nezreagovaly a zůstaly ve vzorcích ve stejném množství.



Obrázek 20

Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 0,5M roztokem NaOH

5.1.2. Alkalická aktivace 1M roztokem NaOH

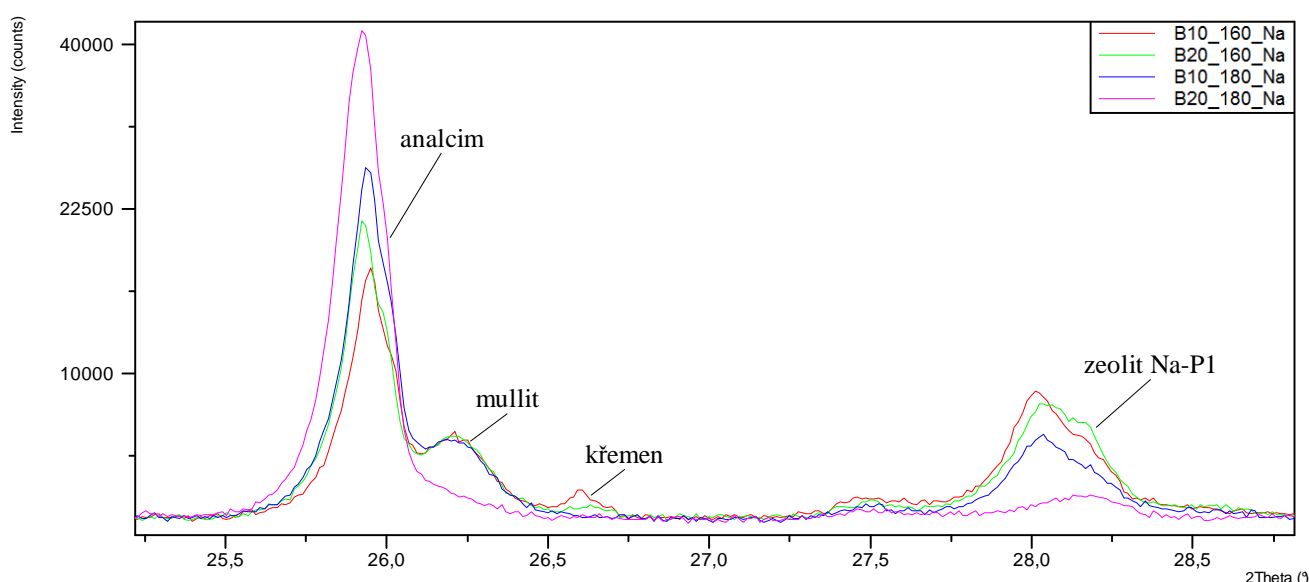
Stejně jako v předchozí řadě experimentů byly i při použití 1M roztoku NaOH zkoumány dva vlivy, a to teplota hydrotermální reakce a různý poměr roztok/popílek. Teploty byly na základě předchozích experimentů zvoleny pouze dvě 160 °C (tlak) a 180 °C (tlak 1 MPa). Také hodnoty poměrů roztok/popílek byly zkoumány pouze dvě, a to 10 ml/g a 20 ml/g. Nejnižší hodnota poměru 5 ml/g, která byla zkoumána v předchozí kapitole byla z dalších experimentů vyřazena jako příliš nízká. Při zvolených podmínkách by mělo dojít k dokonalejšímu zreagování fází obsažených v popílku, vedoucímu ke vzniku většího množství nových, převážně zeolitických fází. Uvedeným podmínkám odpovídá i označení vzorků (viz tabulka 1). Výsledky z XRD analýzy jsou prezentovány v tabulce 5.

Z výsledků je patrné, že stejně jako u předchozích vzorků vznikají tři zeolity, a to zeolit Na-P1, zeolit W a analcim. U vzorku B20_180_Na jsou navíc přítomné v malém množství zeolity gmelinit a carbobystrit (difraktogram je zobrazen v příloze.). První jmenovaný má vzorec $K_{5,44}Na_{8,4}(Al_8Si_{16}O_{32}) \cdot 8,9H_2O$ a patří do skupiny gmelinitu (GME). Jedná se o draselno-sodný zeolit, který mohl vzniknout díky přítomnosti draslíku v popílku. Druhý jmenovaný zeolit má vzorec $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(CO_3) \cdot 4H_2O$ a patří do skupiny kankrinitu (CAN).

Tabulka 5

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 1M roztokem NaOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	B10_160_Na	B20_160_Na	B10_180_Na	B20_180_Na
Mullit	++	++	++	+
Křemen	+	+	-	-
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	+	+	+
Kalcit	+	+	-	-
Zeolit Na-P1	+	+	+	+
Zeolit W	+	+	+	+
Analcim	++	++	++	+++
Gmelinit	-	-	-	+
Carbobystrit	-	-	-	+
Amorfní fáze	+	+	+	+
pH	13,18	13,27	12,99	13,07



Obrázek 21

Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 1M roztokem NaOH

Z detailu difraktogramu pro píky hlavních fází zobrazeného na obrázku 21 je patrné, že se zvyšující se teplotou a poměrem roztok/popílek se zvyšuje obsah analcimu. U vzorku B20_180_Na tvoří analcim hlavní fázi. Opačný trend lze pozorovat u zeolitu Na-P1, jehož množství se s přibývajícím teplotou a zvyšujícím se poměrem roztok/popílek snižuje. Obsah mullitu i křemene klesá se zvyšující se teplotou i poměrem roztok/popílek, přičemž křemen u vzorků připravených při 180 °C je už zcela rozpuštěný. Lze tedy konstatovat, že vyšší teplota společně s vyšší hodnotou poměru roztok/popílek výrazně přispívá k rozpouštění fází přítomných ve výchozím popílku, což napomáhá tvorbě zeolitů. Magnetit a hematit, fáze přítomné v popílku, zůstaly nezreagované.

5.1.3. Alkalická aktivace 1,5M roztokem NaOH

Při použití 1,5M roztoku NaOH byly zkoumány stejné faktory ovlivňující hydrotermální proces jako u vzorků připravených s roztokem 1M NaOH, označení vzorků odpovídá podmínkám experimentu (viz tabulka 1). Výsledky XRD analýzy jsou zobrazeny v tabulce 6.

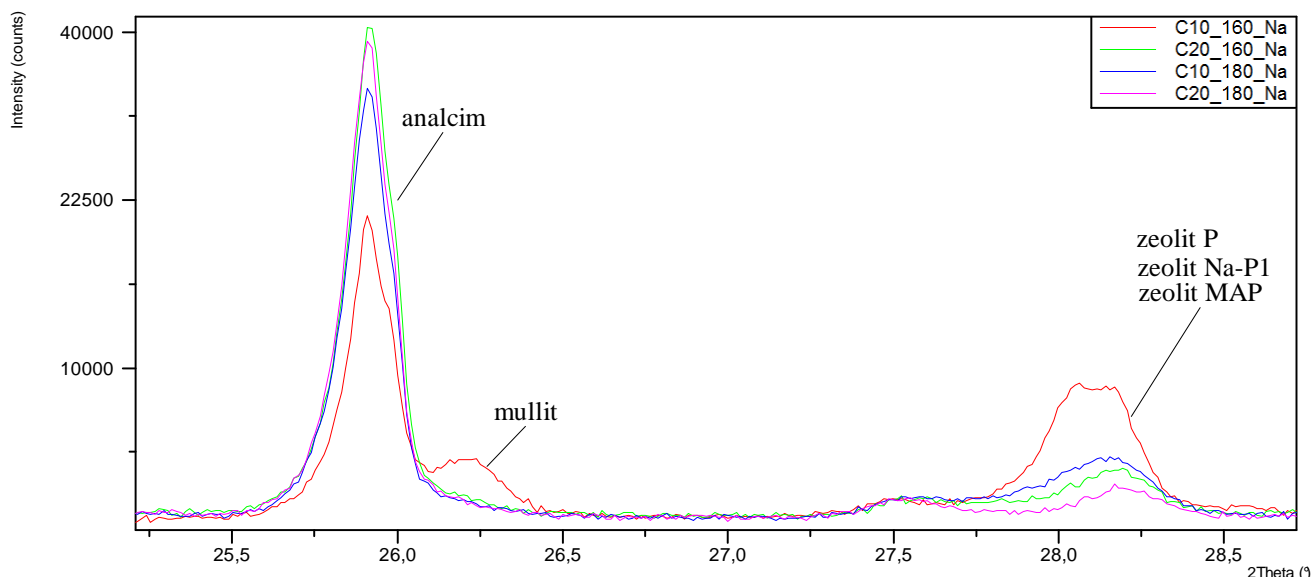
Tabulka 6

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 1,5M roztokem NaOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	C10_160_Na	C20_160_Na	C10_180_Na	C20_180_Na
Mullit	++	+	+	-
Křemen	-	-	-	-
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	-	-	-
Zeolit Na-P1	+	+	-	-
Zeolit W	+	+	+	+
Analcim	++	+++	+++	+++
Gmelinit	-	+	+	+
Carbobystrit	-	+	+	+
Zeolit MAP	-	-	+	-
Zeolit P	-	-	-	+
Amorfní fáze	+	+	+	+
pH	13,32	13,33	13,16	13,20

U vzorků připravených při 180 °C vznikly nové fáze, a to zeolit MAP a zeolit P. Oba tyto zeolity patří do stejné strukturní skupiny jako zeolit Na-P1, tedy do skupiny gismondinu (GIS) a liší se pouze nepatrně ve svém složení. Vzorec zeolitu MAP je $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 15,17\text{H}_2\text{O}$ a vzorec zeolitu P je $\text{Na}_{3,55}(\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32}) \cdot 10,66\text{H}_2\text{O}$. Difraktogramy pro vzorky připravené při 180 °C jsou zobrazeny v příloze.

Z detailu difraktogramu pro píky hlavních fází zobrazeného na obrázku 22 je patrné, že stejně jako u předchozí sady se množství analcimu zvyšuje s teplotou hydrotermální reakce. Je zde ovšem patrný větší vliv poměru roztok/popílek, přičemž více analcimu vzniká vždy při vyšším poměru, i když je teplota nižší. Z detailu píky pro analcim je zřejmé, že vzorek připravený při 160 °C a poměru 20 ml/g ho obsahuje více než vzorek připravený při 180 °C a poměru 10 ml/g. Nejvíce zeolitu Na-P1 je přítomno ve vzorku C10_160_Na, přičemž množství tohoto zeolitu s poměrem roztok/popílek klesá. U vzorků připravených při 180 °C už tento zeolit přítomný není, namísto něho vznikly strukturně podobné zeolity MAP a P. Jelikož je jejich struktura velmi podobná, mají i podobný difraktogram. Tato skutečnost se projeví na detailu píky zobrazujícího zeolit Na-P1 v případě vzorků připravených při 160 °C, přičemž pro vzorky připravené při 180 °C tento pík přísluší zeolitu MAP, respektive zeolitu P. Množství zeolitu W je pro všechny vzorky přibližně stejné. Zeolity carbobystrit a gmelinit nevznikly pouze u vzorku C10_160_Na, v ostatních vzorcích jsou přítomny v malém množství. Obsah mullitu klesá s rostoucí teplotou a poměrem roztok/popílek. Křemen není přítomen v žádném vzorku, rovněž lze předpokládat, že železité a železnaté složky se reakcí neúčastnily.



Obrázek 22

Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 1,5M roztokem NaOH

5.1.4. Alkalická aktivace 2M roztokem NaOH

V poslední řadě byly zkoumány stejné dva faktory ovlivňující hydrotermální reakci jako v předchozích experimentech, a to s použitím 2M roztoku NaOH, přičemž označení vzorků odpovídá zvoleným podmínkám experimentů (viz tabulka 1). Výsledky z XRD analýzy jsou prezentovány v tabulce 7.

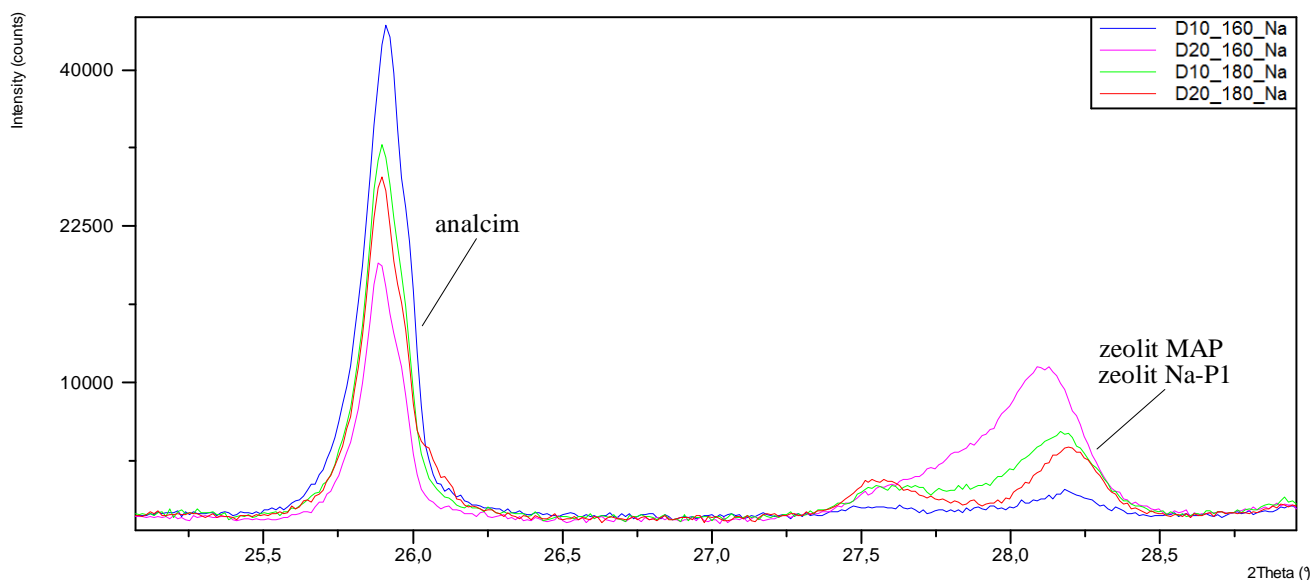
Z výsledků je patrné, že došlo ke zreagování veškerého mullitu i křemene, a to ve všech vzorcích. Lze předpokládat, že železité a železnaté složky se reakcí neúčastnily. Hlavní fází tvoří u všech vzorků zeolit analcim, doplněn zeolitem Na-P1, respektive zeolitem MAP. V malé míře je ve všech vzorcích zastoupen zeolit W, gmelinit a carbobystrit.

Tabulka 7

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 2M roztokem NaOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	D10_160_Na	D20_160_Na	D10_180_Na	D20_180_Na
Mullit	-	-	-	-
Křemen	-	-	-	-
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	-	+	-	+
Zeolit Na-P1	-	+	-	+
Zeolit W	+	+	+	+
Analcim	+++	++	+++	++
Gmelinit	+	+	+	+
Carbobystrit	+	+	+	+
Zeolit MAP	-	+	+	+
Zeolit P	+	-	-	-
Amorfní fáze	+	+	+	+
pH	13,35	13,39	13,21	13,17

Z detailu difraktogramu pro píky hlavních fází zobrazeného na obrázku 23 lze vyčíst, že nejvíce analcimu obsahuje vzorek D10_160_Na. Majoritní část tvoří tato fáze i u vzorku D10_180_Na, u vzorků s poměrem roztok/popílek v hodnotě 20 ml/g je obsah analcimu menší. Z detailu difraktogramu je opět patrné, že charakteristické difrakce určující zeolity MAP a Na-P1 se překrývají a je tedy komplikované je od sebe odlišit. Je pravděpodobné, že při vysoké koncentraci roztoku NaOH a vysokém poměru roztok/popílek je analcim i zeolit Na-P1 nestabilní a přechází na další podobné zeolitické fáze, pravděpodobně tedy na zeolit MAP (difraktogram vzorku D20_160_Na je zobrazen v příloze).



Obrázek 23

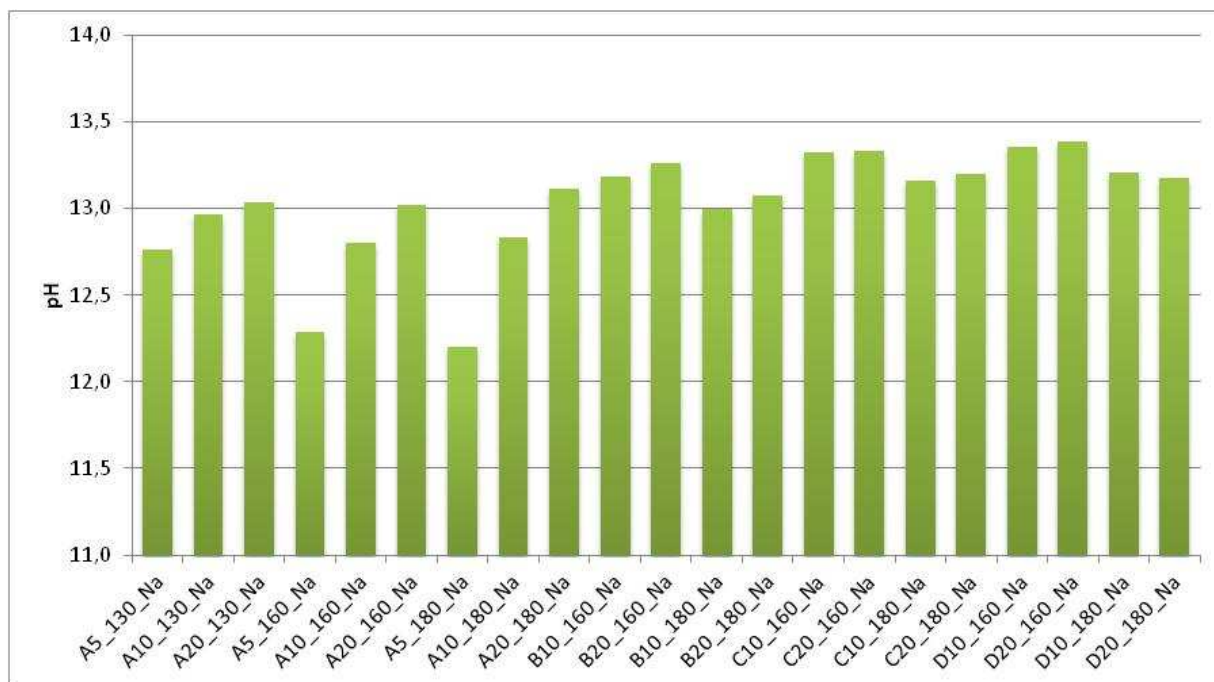
Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 2M roztokem NaOH

Zhodnocení vlivu koncentrace:

Obecně lze říci, že s rostoucí koncentrací roztoku NaOH, který působí při hydrotermálním procesu jako alkalický aktivátor, narůstá množství nově vzniklých zeolitických fází. Vyšší koncentrace roztoku NaOH napomáhá k rozpouštění dvou hlavních fází přítomných ve vysokoteplotním popílku, a to křemene a mullitu. Díky rozpouštění těchto fází může systém v průběhu hydrotermální syntézy lépe reagovat a vzniká tak větší množství zeolitů. Lze také pozorovat postupné snižování množství amorfni fáze s narůstající koncentrací roztoku NaOH. Naopak zvyšující se koncentrace roztoku NaOH nemá žádný vliv na železnaté fáze vyskytující se ve vysokoteplotním popílku, hematit a magnetit. Tyto dvě fáze nepodléhají za zvolených podmínek žádným změnám.

Při použití roztoku NaOH vznikají ve větší míře dva zeolity, a to zeolit Na-P1 a analcim. Z výsledků XRD analýzy lze usoudit, že s rostoucí koncentrací vzniká více analcimu pravděpodobně na úkor zeolitu Na-P1, který vzniká ve větším množství při nižších koncentracích. Při použití 2M roztoku NaOH dochází k tvorbě zeolitu MAP, a to pravděpodobně na úkor analcimu. Změna koncentrace roztoku NaOH nemá větší vliv na tvorbu draselného zeolitu W, který vzniká při všech použitých koncentracích v téměř stejném množství. Při koncentraci roztoku NaOH větší než $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ vznikají ve velmi malém množství dva další zeolity, a to gmelinit a carbobystrit.

Vliv zvolených faktorů na pH autoklávovaných roztoků je zobrazen na obrázku 24. Z grafu je patrné, že nezávisle na měnících se faktorech zůstává hodnota pH roztoků přibližně stejná a je úměrná koncentraci roztoku hydroxidu sodného.



Obrázek 24

Graf zobrazující hodnoty pH roztoků vzorků připravených alkalickou aktivací roztokem NaOH

5.2. Využití vysokoteplotního popílku jako suroviny pro hydrotermální reakce aktivovaného pomocí KOH

Stejně jako u vzorků, kde byl jako alkalický aktivátor použit hydroxid sodný, je i pro vzorky připravené s hydroxidem draselným, plnicím roli alkalického aktivátoru, použit jako výchozí látka vysokoteplotní popílek z elektrárny Počerady. Zkoumány byly různé faktory ovlivňující hydrotermální proces, přičemž délka hydrotermální reakce byla vždy 24 hodin. V následujících kapitolách budou prezentovány výsledky z XRD analýz vzorků připravených při čtyřech různých koncentracích KOH. Souhrnné zhodnocení vlivu koncentrace KOH na tvorbu nových fází v připravených vzorcích bude uvedeno na konci této kapitoly společně se zhodnocením vlivu rozdílných faktorů na pH roztoku po hydrotermální syntéze.

5.2.1. Alkalická aktivace 0,5M roztokem KOH

Při použití 0,5M roztoku KOH byly sledovány dva různé vlivy, a to teplota a poměr roztok/popílek. Na základě předchozích experimentů byly zvoleny teploty 160 °C (tlak 0,6 MPa) a 180 °C (tlak 1 MPa). Vliv poměru roztok/popílek byl zkoumán pro tři hodnoty, a to 5 ml/g, 10 ml/g a 20 ml/g. Přítomnost a přibližné množství fází v připravených vzorcích bylo zjištěno pomocí rentgenové difrakční analýzy, přičemž výsledky jsou prezentovány v tabulce 8.

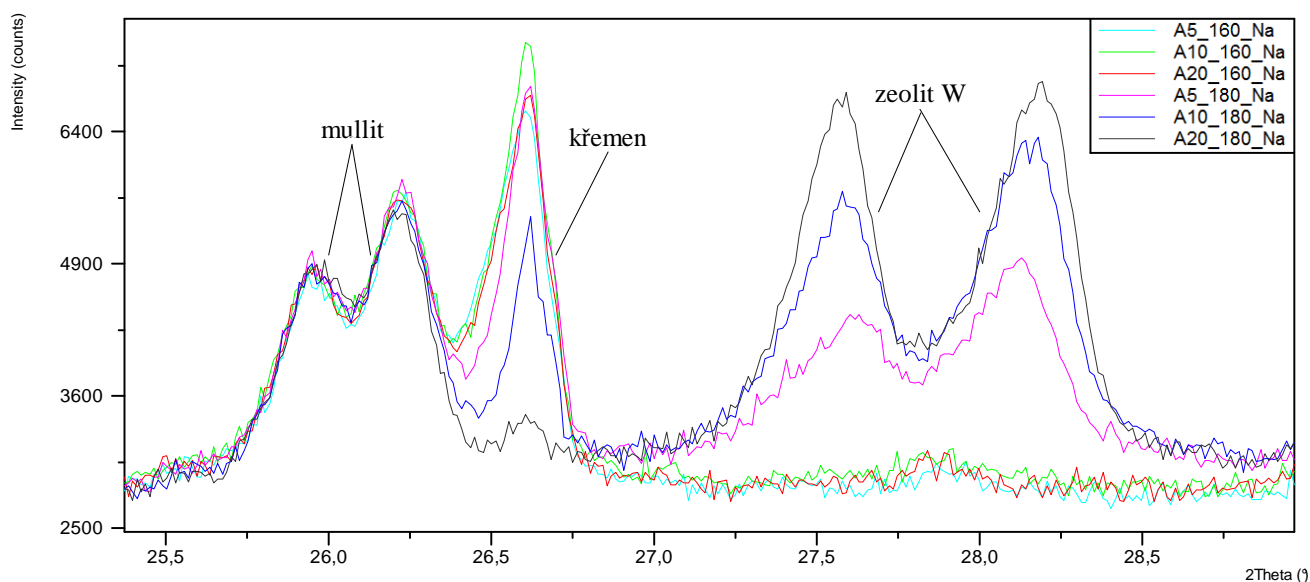
Označení vzorků odpovídá teplotě hydrotermální reakce, použité koncentraci roztoku KOH a poměru roztok/popílek (viz tabulka 1). Označení A5_160_K tedy patří vzorku připravenému smícháním vysokoteplotního popílku s 0,5M roztokem KOH v poměru 5 ml/g autoklávovaného 24 hodin při teplotě 160 °C.

Z výsledků XRD analýzy je patrné, že při hydrotermální reakci vznikly dvě nové fáze, a to zeolit W a perliolit. Jak už z předchozích kapitol víme, zeolit W je draselný zeolit patřící do skupiny merlionitu a lze ho zapsat vzorcem $K_{10,32}(Al_{10,3}Si_{21,7}O_{64}) \cdot 24,32H_2O$. Perliolit je také zeolit a jeho složení lze přibližně popsat vzorcem $K_9Na(Ca,Sr)(Al_{12}Si_{24}O_{72}) \cdot 15H_2O$, přičemž ho lze zařadit do skupiny zeolitu Linde L (LTL). Ze vzorce je patrné, že ve struktuře tohoto zeolitu je kromě draslíku navázán také sodík, vápník a patrně i menší množství stroncia. Přesné zastoupení těchto prvků ale není možné určit, vzorec je tedy pouze orientační. Difraktogram vzorku A20_180_K je zobrazen v příloze.

Tabulka 8

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 0,5M roztokem KOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	A5_160_K	A10_160_K	A20_160_K	A5_180_K	A10_180_K	A20_180_K
Mullit	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Křemen	++	++	++	++	+	+
Magnetit	+	+	+	+	+	+
Hematit	+	+	+	+	+	+
Zeolit W	+	+	+	+	++	++
Perliolit	+	+	+	+	+	+
Amorfní fáze	++	++	++	++	++	++
pH	13,21	13,23	13,32	12,52	13,00	13,16



Obrázek 25

Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 0,5M roztokem KOH

Z detailu difraktogramu zobrazujícího píky hlavních fází přítomných ve vzorcích na obrázku 25 je patrné, že s rostoucí teplotou ubývá množství křemene, u vzorků připravených při 180 °C je patrný i trend úbytku křemene s rostoucím poměrem roztok/popílek. Současně s ubývajícím množstvím křemene narůstá množství zeolitu W, který se u vzorků připravených při 160 °C vyskytuje v nepatrném množství, ale u vzorků připravených při vyšší teplotě jeho množství prudce narůstá. Množství nezreagovaného mullitu je u všech vzorků v podstatě stejné, koncentrace 0,5M roztoku KOH je tedy příliš nízká na rozpuštění mullitu v průběhu hydrotermálního procesu. Perliolitu vzniklo ve všech vzorcích velmi malé množství, které se v jednotlivých vzorcích významně neliší. Hematit ani magnetit se reakcí v průběhu hydrotermálního procesu pravděpodobně významně neúčastní a jejich množství tedy zůstává přibližně stejné.

5.2.2. Alkalická aktivace 1M roztokem KOH

Jako další v řadě byl použit 1M roztok KOH. Při této koncentraci byly sledovány stejné dva vlivy jako v předchozí kapitole, s tím rozdílem, že poměr roztok/popílek v hodnotě 5 ml/g byl vynechán jako příliš nízký. Směsi byly tedy připraveny pouze v poměrech 10 ml/g a 20 ml/g a autoklávovány při 160 °C a 180 °C. Označení vzorků odpovídá těmto zvoleným podmínkám (viz tabulka 1). Výsledky z XRD analýzy jsou uvedeny v tabulce 9.

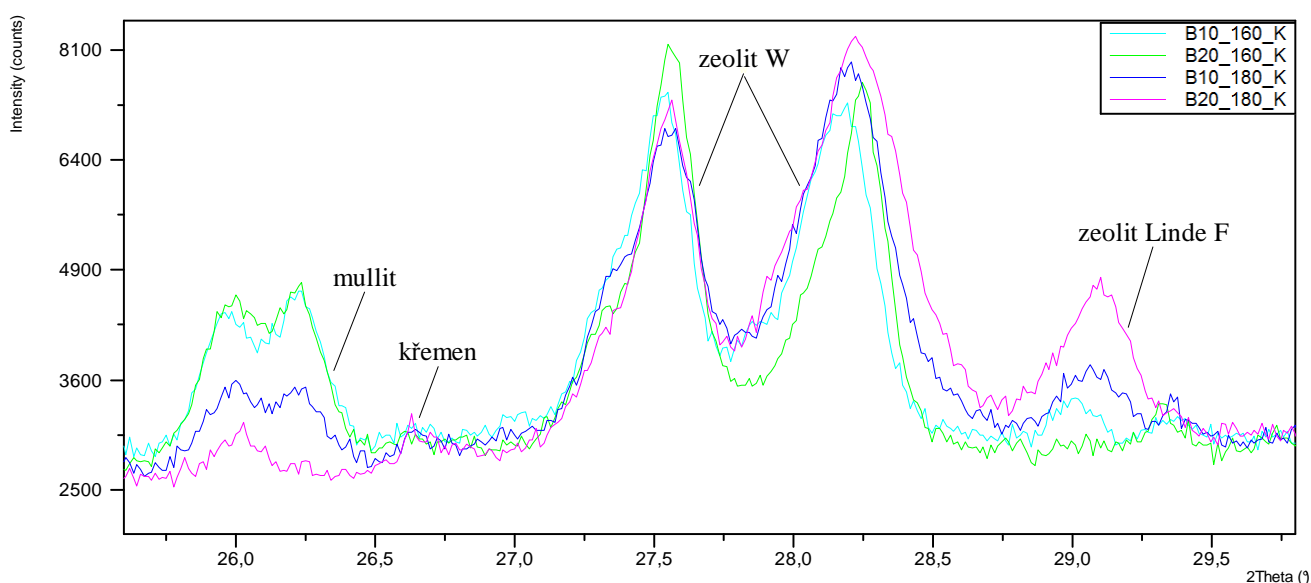
Z výsledků prezentovaných v tabulce 9 je zřejmé, že kromě zeolitu W a perliolitu vznikly u vzorků připravených při vyšší teplotě dva další zeolity, a to zeolit Linde F a offretit. Zeolit Linde F patří do skupiny edingtonitu (EDI) a jeho přibližné složení lze zapsat vzorcem $K(AlSiO_4) \cdot 1,5H_2O$. Druhý jmenovaný zeolit offretit je hlavní zástupcem své skupiny (OFF) a jeho přibližný vzorec lze zapsat $KCaMg(Al_5Si_{13}O_{36}) \cdot 16H_2O$, přičemž množství vázané vody je velmi proměnné. Difraktogram vzorku B20_180_K je zobrazen v příloze.

Tabulka 9

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 1M roztokem KOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	B10_160_K	B20_160_K	B10_180_K	B20_180_K
Mullit	++	++	+	+
Křemen	+	+	+	+
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	-	-	-
Zeolit W	+++	+++	+++	+++
Zeolit Linde F	-	-	+	+
Offretit	-	-	-	+
Perliolit	+	-	+	-
Amorfni fáze	++	++	++	++
pH	13,40	13,47	13,56	13,48

Na obrázku 26 je zobrazen detail difraktogramu pro píky hlavních fází a zeolitu Linde F. Z výsledků lze určit trend klesajícího množství mullitu a křemene s rostoucí teplotou a rostoucím poměrem roztok/popílek. Množství křemene je ve všech vzorcích minimální, křemen se tedy působením 1M roztoku KOH při daných podmínkách rozpustil. Hlavní krystalickou fází ve všech čtyřech vzorcích tvoří zeolit W, jehož množství s rostoucí teplotou a poměrem roztok/popílek nepatrně narůstá. U všech vzorků je stále přítomný poměrně vysoký podíl amorfni fáze. U vzorků připravených při 180 °C vzniká zeolit Linde F, jehož množství narůstá se zvyšujícím se poměrem roztok/popílek. U vzorku B20_180_K navíc vznikl v malém množství offretit. Hematit ani magnetit se pravděpodobně reakcí v autoklávu nezúčastňují.



Obrázek 26

Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 1M roztokem KOH

5.2.3. Alkalická aktivace 1,5M roztokem KOH

Při použití 1,5M roztoku KOH byly zkoumány stejné faktory ovlivňující hydrotermální proces jako u vzorků připravených s roztokem 1M KOH, označení vzorků odpovídá podmínkám experimentu (viz tabulka 1). Výsledky XRD analýzy jsou prezentovány v tabulce 10.

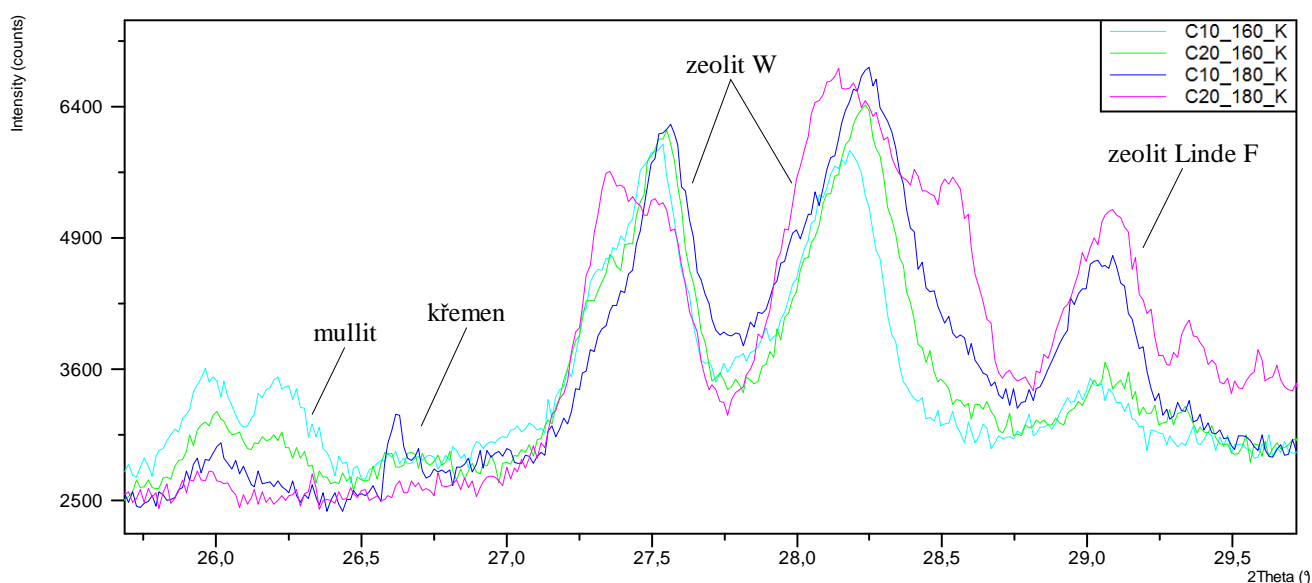
Z výsledků je patrné, že ve vzorcích vznikl převážně zeolit W, doplněný zeolitem Linde F, offretitem a perlialitem. Z detailu difraktogramu pro píky hlavních fází zobrazeném na obrázku 27 je patrné, že se zvyšující teplotou a poměrem roztok/popílek se snižuje množství mullitu a lehce narůstá množství zeolitu W. U vzorku C20_180_K pravděpodobně na úkor zeolitu W vzniká nová fáze, kterou ale nebylo možné pomocí XRD analýzy určit, jelikož její difrakční maxima nejsou součástí databáze. Křemen je přítomný v malé míře ve vzorcích s poměrem roztok/popílek v hodnotě 10 ml/g.

Z obrázku 27 je dále patrný nárůst obsahu zeolitu Linde F s narůstající teplotou i poměrem roztok/popílek. V malé míře je zastoupen offretit, a to u vzorků připravených při 180 °C. Stejně tak je v malém množství zastoupen perliolit, a to pouze u vzorků s použitým poměrem roztok/popílek v hodnotě 10 g/l. Ve všech vzorcích je stále přítomné značné množství amorfní fáze. Hematit ani magnetit se pravděpodobně hydrotermální reakce neúčastní.

Tabulka 10

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 1,5M roztokem KOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	C10_160_K	C20_160_K	C10_180_K	C20_180_K
Mullit	+	+	+	-
Křemen	+	-	+	-
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	-	-	-
Zeolit W	+++	+++	+++	+++
Zeolit Linde F	-	+	+	+
Offretit	-	-	+	+
Perliolit	+	-	+	-
Amorfní fáze	++	++	++	++
pH	13,67	13,66	13,80	13,87



Obrázek 27

Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 1,5M roztokem KOH

5.2.4. Alkalická aktivace 2M roztokem KOH

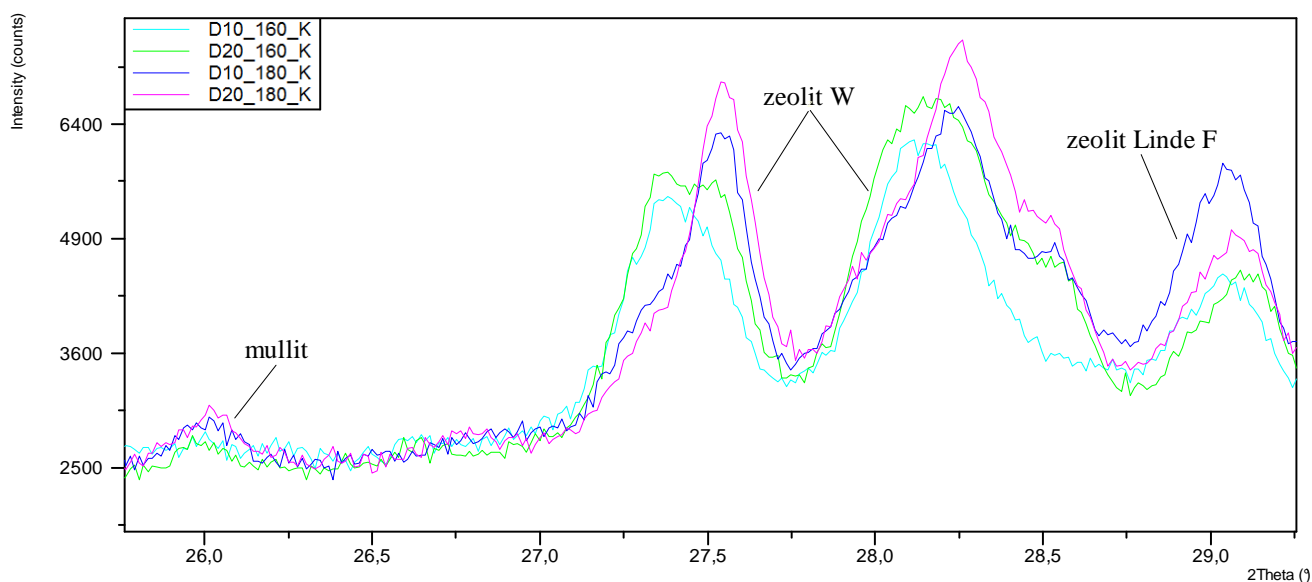
Jako poslední v řadě byly připraveny vzorky s použitím 2M roztoku KOH, přičemž byly sledovány vlivy stejných faktorů jako v předchozích kapitolách, tedy teplota a poměr roztok/popílek. Označení vzorků odpovídá podmínkám experimentu (viz tabulka 1). Výsledky z XRD analýzy jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 2M roztokem KOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	D10_160_K	D20_160_K	D10_180_K	D20_180_K
Mullit	+	+	+	+
Křemen	-	-	-	-
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	-	-	-
Zeolit W	+++	+++	+++	+++
Zeolit Linde F	+	+	+	+
Offretit	-	+	+	+
Perlialit	+	-	+	+
Amorfni fáze	++	++	++	++
pH	13,85	13,88	13,98	13,90

Z výsledků je patrné, že vznikly stejné zeolity jako u vzorků s použitím nižších koncentrací, a to zeolit W, zeolit Linde F, offretit a perlialit. Z detailu difraktogramu pro píky hlavních fází zobrazeného na obrázku 28 je patrné, že se téměř veškerý mullit rozpustil. Další fáze z popílku křemen už není obsažena v žádném vzorku, zatímco obsah amorfni fáze je stále poměrně značný. Hlavní krystalickou fází je zeolit W, jehož množství narůstá s rostoucí teplotou i rostoucím poměrem roztok/popílek. Znatelný je i nárůst zeolitu Linde F s rostoucí teplotou. Vedle těchto dvou ve větší míře zastoupených krystalických fází jsou v malé míře ve vzorcích zastoupeny další zeolity offretit a perlialit. Stejně jako u předchozích vzorků i zde zůstávají pravděpodobně nezreagované dvě další fáze přítomné v popílku, hematit a magnetit.

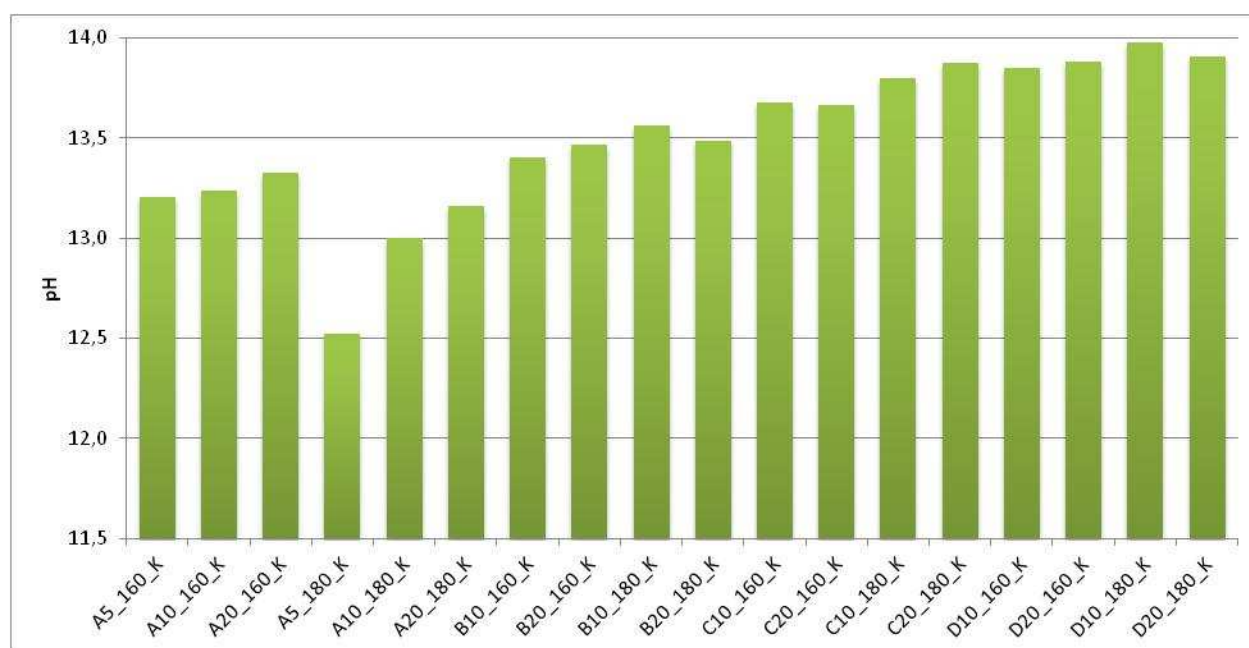
**Obrázek 28**

Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 2M roztokem KOH

Zhodnocení vlivu koncentrace:

Obecně lze říci, že s rostoucí koncentrací roztoku KOH, který působí při hydrotermálním procesu jako alkalický aktivátor, klesá množství mullitu a křemene. Obě fáze se tedy s rostoucí koncentrací roztoku KOH lépe rozpouštějí. Tento trend nelze pozorovat u amorfní fáze, jejíž množství s rostoucí koncentrací roztoku KOH klesá pouze málo a tvoří stále významnou část připravených vzorků. Působením roztoku KOH při hydrotermálních podmínkách vzniká především zeolit W, jehož množství se s narůstající koncentrací mění pouze málo. Lze konstatovat, že nejvíce ho vzniká při použití 1M roztoku KOH. Při použití více koncentrovaných roztoků jeho množství klesá. Důvodem snížení obsahu tohoto zeolitu je pravděpodobně tvorba dalšího zeolitu, a to zeolitu Linde F, jehož množství s rostoucí koncentrací roztoku KOH narůstá. Vedle těchto dvou čistě draselných zeolitů vznikají také zeolity obsahující více kationtů, a to offretit a perliolit. Obě tyto fáze vznikají pouze v menším množství a změna koncentrace roztoku KOH nemá na jejich obsah výraznější vliv. Stejně jako při použití NaOH jako alkalického aktivátoru i zde zůstávají ve vzorcích nezreagované fáze z vysokoteplotního popílku, a to hematit a magnetit.

Na obrázku 29 je zobrazen graf reprezentující vliv zvolených podmínek ovlivňujících hydrotermální proces na pH roztoku měřeného po hydrotermální reakci. Z grafu je patrné, že zvolené podmínky nemají na hodnotu pH výraznější vliv.



Obrázek 29

Graf zobrazující hodnoty pH roztoků vzorků připravených alkalickou aktivací roztokem KOH

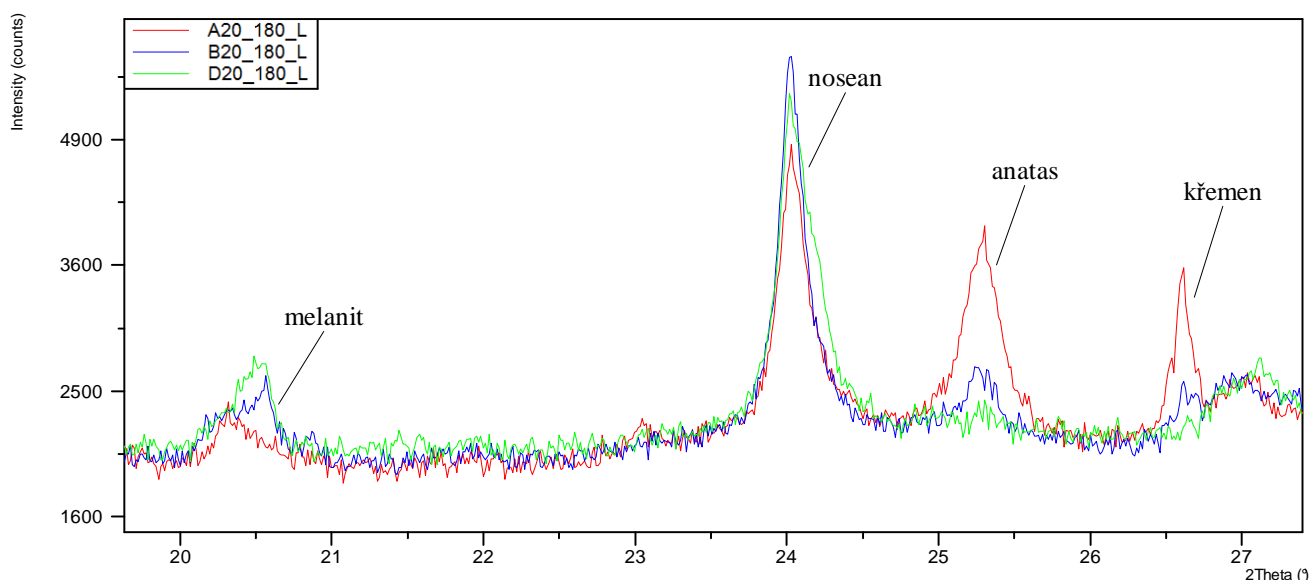
5.3. Využití fluidních popílků jako suroviny pro hydrotermální reakce

V dalších experimentech byl jako výchozí surovina zvolen fluidní popílek z elektrárny Tisová. Byly použity dva typy tohoto popílku, a to fluidní ložový popílek a fluidní úletový popílek. Byl zkoumán vliv zvolené koncentrace alkalického aktivátoru na průběh hydrotermálního procesu. Jako alkalický aktivátor byl použit hydroxid sodný. Vzorky byly připravovány po dobu 24 hodin při 180 °C. Výchozí směs pro autoklávování byla míchána v poměru roztok/popílek v hodnotě 20 ml/g. Tyto podmínky byly zvoleny na základě předchozích experimentů, kde se jeví jako nejvhodnější pro rozpuštění fází přítomných v popílku a pro následnou syntézu nových, převážně zeolitických fází. V následujících kapitolách budou prezentovány výsledky XRD analýzy připravených vzorků.

5.3.1. Využití fluidního ložového popílku z elektrárny Tisová

Pro hydrotermální zpracování při 180 °C byl nejprve zvolen ložový fluidní popílek z elektrárny Tisová. Označení vzorků odpovídá zvoleným podmínkám a mění se koncentraci roztoku NaOH (viz tabulka 1). Označení A20_180_L tedy odpovídá vzorku připravenému ze směsi ložového fluidního popílku s 0,5M roztokem NaOH v poměru 20 ml/g autoklávovanému při 180 °C. Výsledky z XRD analýzy připravených vzorků jsou prezentovány v tabulce 12.

Z výsledku je patrné, že ve všech třech vzorcích vznikly čtyři nové fáze. Nosean jehož vzorec lze zapsat $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, patří mezi zeolity a lze ho zařadit do skupiny sodalitu (SOD). Katoit je minerál patřící mezi nesosilikáty a lze ho zapsat vzorcem $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{x-3}(\text{OH})_{4x}$, kde $x = 1,5 - 3$. Tobermorit je minerál patřící mezi inosilikáty, jeho vzorec je $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Poslední novou fází je melanit. Stejně jako katoit patří tento minerál do skupiny nesosilikátů a jeho složení lze zapsat vzorcem $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_{1,58}\text{Ti}_{1,42}\text{O}_{12})$. Difraktogram vzorku D20_180_L je zobrazen v příloze.



Obrázek 30

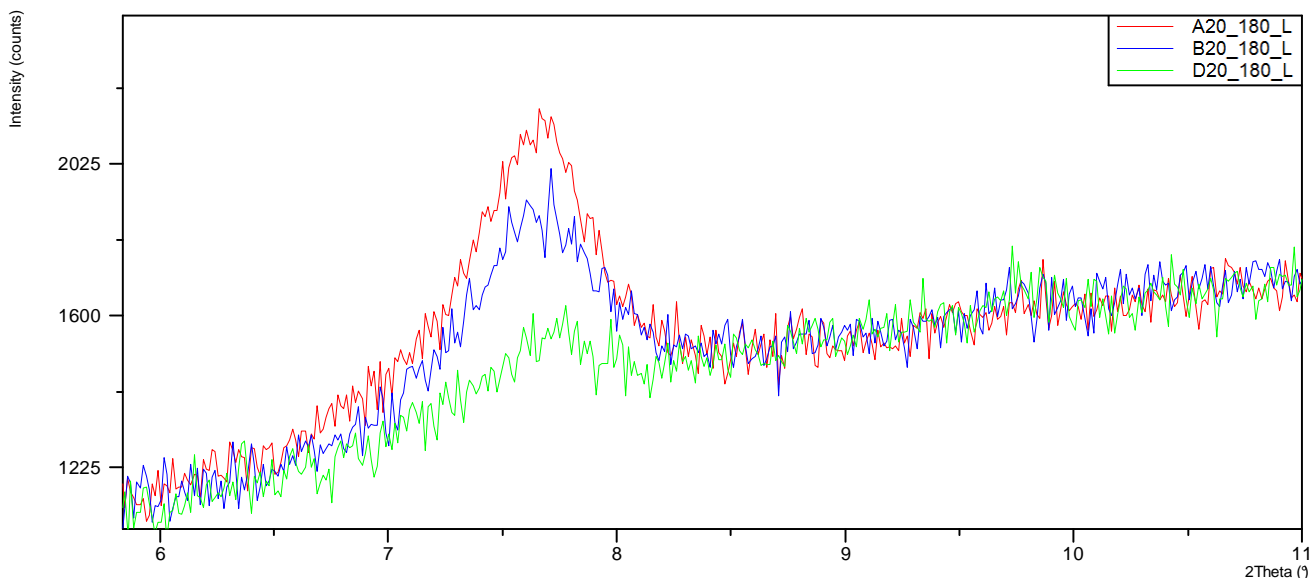
Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s fluidním ložovým popílkem

Z detailu difraktogramu zobrazeného na obrázku 30 je patrné, že se zvyšující se koncentrací roztoku NaOH se snižuje množství fází přítomných v popílku, tedy křemene, a anatasu. Stejně tak se snižuje i množství kalcitu. Ostatní fáze z popílku, tedy anhydrit, oxid vápenatý, portlandit, ortoklas a albit ve všech vzorcích zcela zreagovaly a ve vzorcích se již nevyskytují. Z obrázku 31, na kterém je zobrazen detail difraktogramu píku pro tobermorit, je dále patrný trend snižujícího se množství tobermoritu se zvyšující se koncentrací roztoku NaOH. Zeolit nosean vzniká díky přítomnosti síranu vápenatého ve fluidním popílku a nejvíce ho vzniklo ve vzorku B20_180_L. Vyšší koncentrace roztoku NaOH tedy tvorbu tohoto zeolitu nepodporuje. Množství melanitu se se zvyšující koncentrací roztoku NaOH zvyšuje, a to pravděpodobně na úkor anatasu. Množství katoitu je u všech vzorků téměř stejné, nepatrně se snižuje s rostoucí koncentrací roztoku NaOH. Množství amorfnní fáze u všech vzorků je v podstatě stejné jako u výchozího fluidního ložového popílku. Celkově lze říci, že při autoklávování fluidního ložového popílku vznikají nové minerální fáze a v menší míře i zeolit nosean, a to při zachování pH roztoku.

Tabulka 12

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s využitím fluidního ložového popílku a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	A20_180_L	B20_180_L	D20_180_L
Křemen	+	+	-
Anhydrit	-	-	-
CaO	-	-	-
Kalcit	+	+	-
Anatas	+	+	-
Portlandit	-	-	-
Ortoklas	-	-	-
Albit	-	-	-
Magnetit	+	+	+
Katoit	+	+	+
Nosean	+	+	+
Melanit	+	+	+
Tobermorit	+	+	+
Amofrní fáze	++	++	++
pH	12,84	13,08	13,17



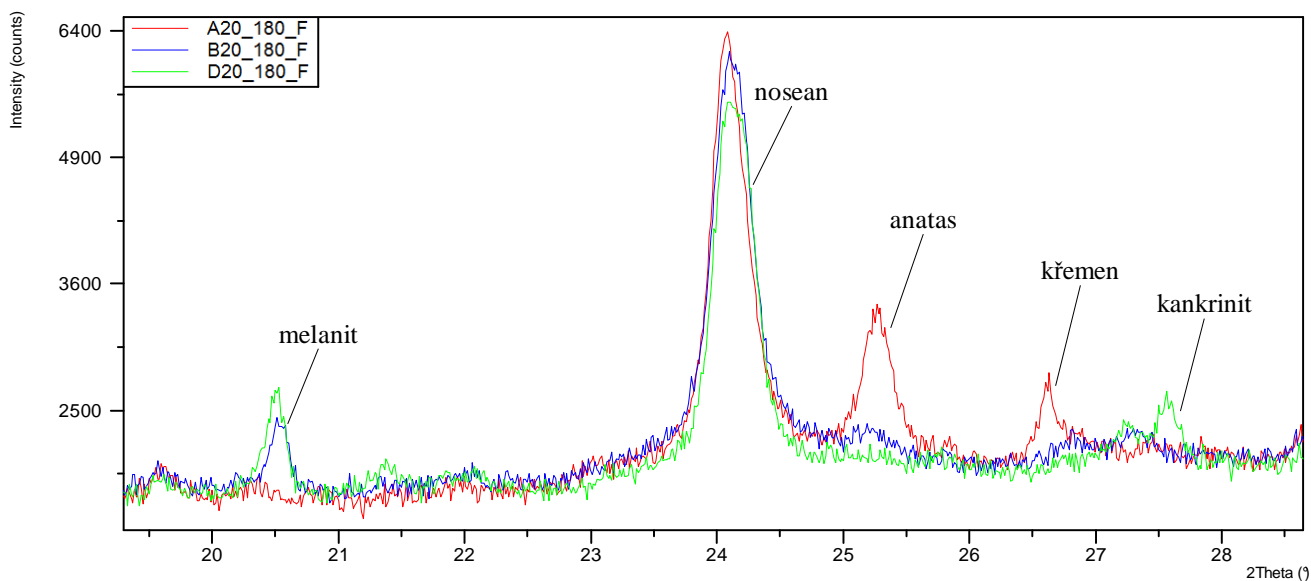
Obrázek 31

Detail difraktogramu pro pík tobermoritu ukazující jeho zastoupení ve vzorcích připravených s fluidním ložovým popílkem

5.3.2. Využití fluidního filtrového popílku z elektrárny Tisová

Při stejných podmínkách jako v předchozí kapitole byly připraveny vzorky s použitím filtrového fluidního popílku. Označení odpovídá použitým podmínkám (viz tabulka 1), kdy F značí filtrový fluidní popílek. Výsledky z XRD analýzy jsou prezentovány v tabulce 13.

Z výsledků je patrné, že došlo stejně jako u ložového popílku ke zreagování anhydritu, oxidu vápenatého, portlanditu, ortoklasu a albitu ve všech vzorcích. Při hydrotermální reakci vznikly čtyři nové fáze, a to nosean, katoit, melanit a tobermorit. Ve vzorku D20_180_F navíc ještě vznikla nová fáze, kankrinit. Jedná se o zeolit patřící do skupiny kankrinitu (CAN) a lze ho zapsat vzorcem $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Obrázek 32

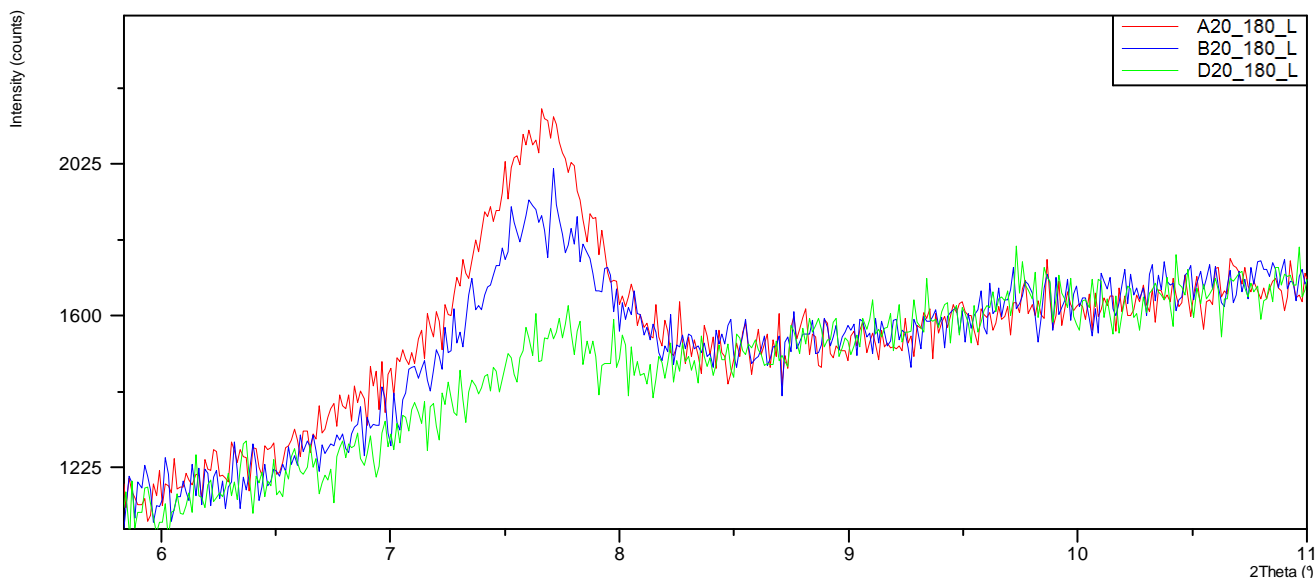
Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s fluidním filtrovým popílkem

Tabulka 13

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s využitím fluidního filtrového popílku a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	A20_180_F	B20_180_F	D20_180_F
Křemen	+	-	-
Anhydrit	-	-	-
CaO	-	-	-
Hematit	+	+	+
Kalcit	+	+	+
Anatas	+	-	-
Portlandit	-	-	-
Ortoklas	-	-	-
Albit	-	-	-
Katoit	+	+	-
Nosean	++	++	++
Melanit	+	++	++
Tobermorit	++	++	+
Kankrinit	-	-	+
Amorfní fáze	++	++	++
pH	12,70	12,89	13,00

Z detailu difraktogramu zobrazeném na obrázku 32 je patrné, že křemen a anatas jsou přítomné pouze u vzorků A20_180_L, u vzorků připravených s použitím koncentrovanějších roztoků NaOH už fáze nejsou přítomné. Se zvyšující se koncentrací roztoku NaOH rapidně narůstá množství minerálu melanitu. Naopak opačný trend lze pozorovat u nárůstu zeolitu noseanu. Jeho množství naopak klesá se zvyšující se koncentrací roztoku NaOH. Množství katoitu se zvyšující se koncentrací roztoku NaOH také klesá. Díky těmto trendům pravděpodobně vzniká u vzorku D20_180_F malé množství kankrinitu (difraktogram tohoto vzorku je zobrazen v příloze.). Z detailu difraktogramu zobrazujícího pík pro tobermorit zobrazeném na obrázku 33 je patrný pokles množství tohoto minerálu s rostoucí koncentrací roztoku NaOH. Množství amorfní fáze je nepatrně menší než u samotného filtrového fluidního popílku, ale její množství v připravených vzorcích se výrazně neliší. U všech vzorků tedy došlo k syntéze nových krystalických fází, a to na úkor fází přítomných ve filtrovém popílku. Díky alkalické aktivaci filtrového ložového popílku tedy vznikají nové minerály, ale především dvě zeolitické fáze, a to nosean a kankrinit. Při hydrotermální syntéze nedochází k výrazným změnám hodnot pH roztoků.



Obrázek 33

Detail difraktogramu pro pík tobermoritu ukazující jeho zastoupení ve vzorcích připravených s fluidním filtrovým popílkem

5.4. Kationtová výměnná kapacita (CEC)

Jelikož se zeolity často používají jako iontoměniče, byla u připravených vzorků stanovena kationtová výměnná kapacita. Hodnota CEC nám říká, jaké množství kladných nábojů je kilogram vzorku schopen vázat. Pro stanovení byly vybrány vzorky připravené v poměru roztok/popílek v hodnotě 20 ml/g. Tyto vzorky byly vybrány, protože z výsledků XRD analýzy plyne jasný trend, že se zvyšujícím se poměrem roztok/popílek narůstá i obsah zeolitů ve vzorku. Pro srovnání byly stanoveny i hodnoty výměnné kapacity výchozích popílků, jak vysokoteplotního tak i fluidních. Výsledky stanovení kationtové výměnné kapacity vzorků připravených z vysokoteplotního popílku jsou prezentovány v tabulce 14.

Tabulka 14

Hodnoty kationtové výměnné kapacity pro vzorky připravené z vysokoteplotního popílku

Aktivace roztokem NaOH		Aktivace roztokem KOH	
Vzorek	CEC [mmol chem.ekv./kg]	Vzorek	CEC [mmol chem.ekv./kg]
Vysokoteplotní popílek		3,51	
A20_130_Na	190,04	A20_160_K	137,89
A20_160_Na	335,92	A20_180_K	285,39
A20_180_Na	314,73	B20_160_K	296,12
B20_160_Na	339,21	B20_180_K	259,51
B20_180_Na	215,44	C20_160_K	301,03
C20_160_Na	281,86	C20_180_K	294,74
C20_180_Na	221,25	D20_160_K	234,67
D20_160_Na	292,07	D20_180_K	242,91
D20_180_Na	241,64		

Z hodnot CEC zobrazených v tabulce 14 je patrné, že u vzorků připravených hydrotermální alkalickou aktivací s použitím NaOH i KOH došlo k výraznému nárůstu hodnot CEC oproti výchozímu vysokoteplotnímu popílku. Hodnoty se liší více jak o dva řády, z čehož plyne, že díky hydrotermální syntéze vznikly nové fáze schopné kationtové výměny. Hodnoty CEC pro dva různé alkalické aktivátory jsou velmi podobné, přičemž vyšší hodnoty byly naměřeny u vzorů aktivovaných roztokem NaOH. Tento výsledek má pravděpodobně dvě různá vysvětlení. První příčinou vyšších hodnot CEC může být vznik zeolitů s vyšší výměnnou kapacitou, než je tomu u zeolitů připravených s roztokem KOH. Druhou příčinou vyšší hodnoty CEC je pravděpodobně větší množství syntetizovaných zeolitických fází ve vzorcích připravených s roztokem NaOH oproti vzorkům připraveným s roztokem KOH. Tento trend koresponduje s výsledky XRD analýzy. Z výsledků je dále zřejmé, že už při teplotě 130 °C v systému vznikly nové zeolitické fáze zvyšující schopnost kationtové výměny, a to poměrně výrazně. Pokud tento výsledek porovnáme s výsledkem z XRD analýzy, lze vyjádřit závěr, že už malý obsah zeolitů ve vzorku výrazně zvyšuje kationtovou výměnnou kapacitu.

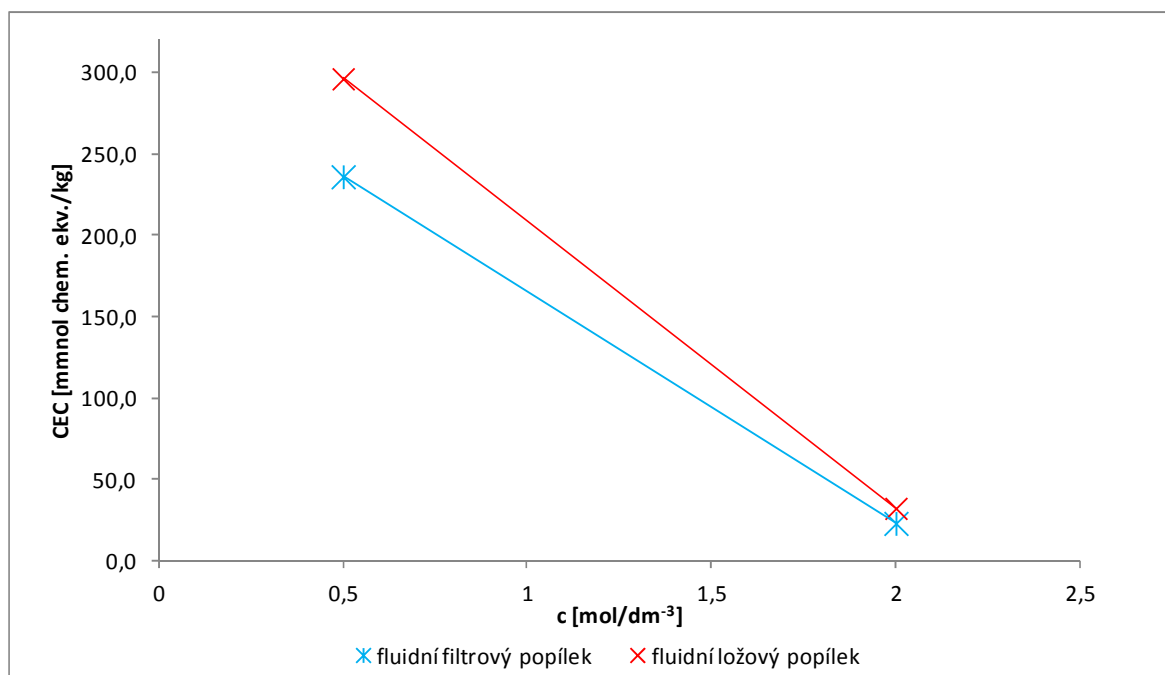
Tabulka 15

Hodnoty kationtové výměnné kapacity pro vzorky připravené z fluidních popílků

Aktivace roztokem NaOH	
Vzorek	CEC
	[mmol chem.ekv./kg]
Filtrový popílek	523,94
A20_180_F	235,87
D20_180_F	23,29
Ložový popílek	475,56
A20_180_L	296,04
D20_180_L	32,49

Tabulka 15 prezentuje výsledky ze stanovení hodnoty CEC pro vzorky připravené z fluidního filtrového a ložového popílku. Z výsledků je patrný opačný trend, než tomu bylo u vzorků z vysokoteplotního popílku. U vzorků připravených z fluidních popílků se hodnota kationtové výměnné kapacity výrazně snižuje se zvyšující se koncentrací roztoku NaOH. Tento trend je zobrazen na obrázku 34. Nejvyšší hodnoty CEC mají výchozí fluidní popílků. Tento jev lze vysvětlit vznikem nových krystalických fází během hydrotermální syntézy. Tyto fáze jsou podle XRD analýzy většinou minerály, které výměnnou schopnost nemají. Vznikem nových fází je snížen obsah amorfni fáze v popílku, která má pravděpodobně vysokou iontovýměnnou schopnost. Vliv na hodnotu CEC má pravděpodobně i granulometrie vzorků a výchozích látek, která však nebyla sledována a nelze tedy vyslovit podrobnější závěry.

Diskuzi vlivu teploty hydrotermální reakce a koncentrace roztoku alkalického aktivátoru na hodnoty CEC u vzorků připravených z vysokoteplotního popílku se budou věnovat následující kapitoly.

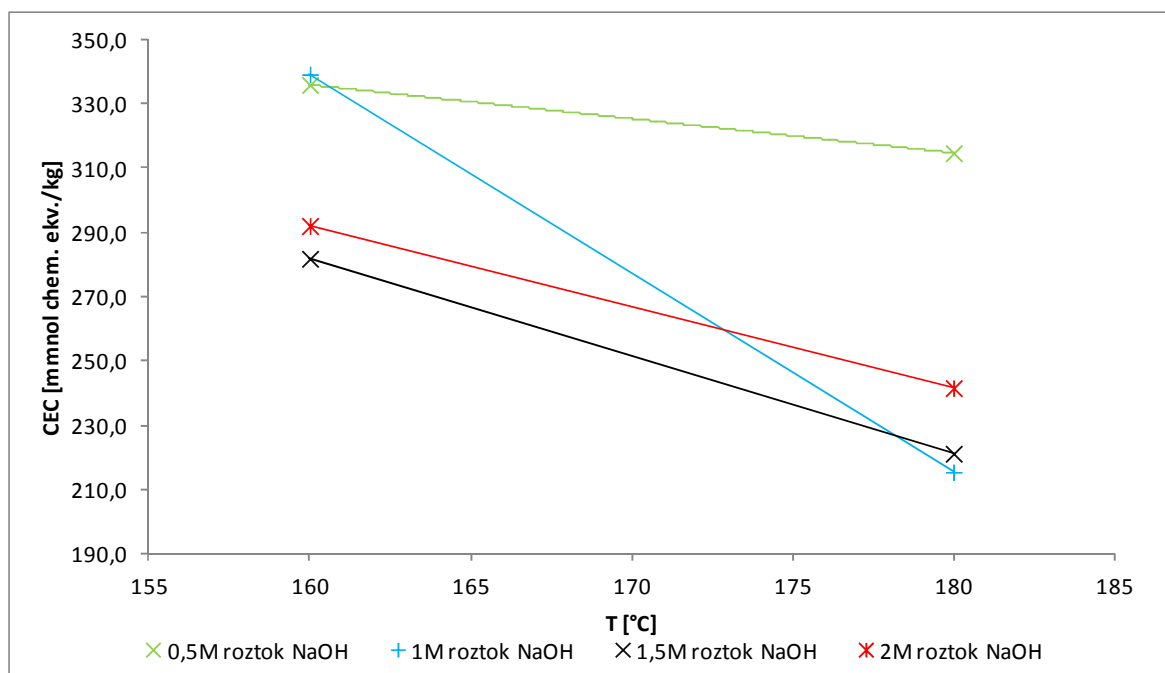


Obrázek 34

Graf závislosti kationtové výměnné kapacity na koncentraci roztoku NaOH u vzorků připravených z fluidních popílků při 180 °C

5.4.1. Alkalická aktivace roztokem NaOH

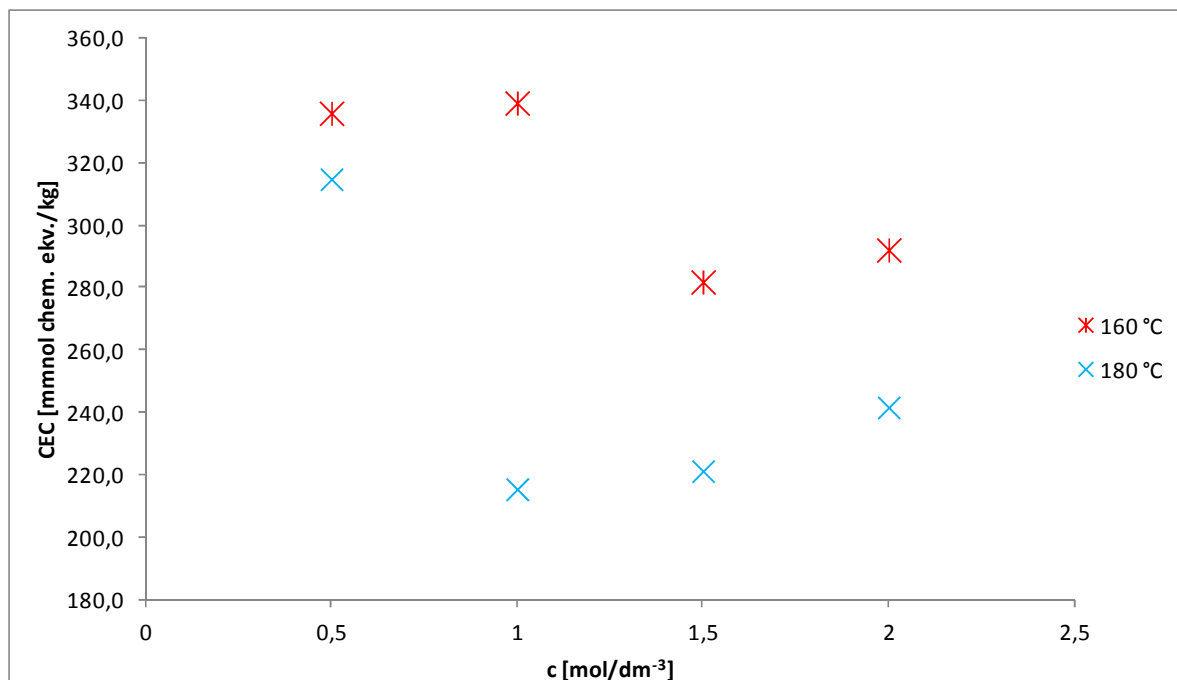
Jak už bylo řečeno, kationtová výměnná kapacita byla stanovena u vzorků připravených při použití poměru roztok/popílek v hodnotě 20 ml/g. Byly sledovány dva vlivy na schopnost kationtové výměnné kapacity připravených vzorků, a to vliv teploty hydrotermální reakce a vliv koncentrace roztoku NaOH.



Obrázek 35

Graf závislosti kationtové výměnné kapacity vzorků na teplotě hydrotermální reakce při různých koncentracích roztoku NaOH

Na obrázku 35 je zobrazen graf vystihující závislost změny schopnosti výměnné kapacity na teplotě hydrotermální reakce, při které byl vzorek připraven. Je patrné, že u všech vzorků připravených nezávisle na použité koncentraci roztoku NaOH hodnota CEC s vzrůstající teplotou klesá. Nejvýraznější je pokles u vzorků připravených s 1M roztokem NaOH. Tento klesající trend lze vysvětlit klesajícím množstvím zeolitu Na-P1 současně s narůstajícím množstvím analcimu. Je pravděpodobné, že zeolit Na-P1 má díky své struktuře větší schopnost kationtové výměny než jakou má analcim. Tento výsledek lze vyslovit na základě výsledků z XRD analýzy, kdy s narůstající teplotou klesá množství zeolitu Na-P1 a narůstá množství analcimu. Stejný klesající trend hodnoty CEC lze pozorovat u závislosti výměnné kapacity na vzrůstající koncentraci roztoku NaOH (obrázek 36). Stejně jako při zvyšující se teplotě i při zvyšující se koncentraci roztoku NaOH narůstá množství analcimu na úkor zeolitu Na-P1, což koresponduje se snižující se hodnotou CEC. Z obrázku 36 je také patrný malý nárůst hodnot CEC u vzorků s použitím 2M roztoku NaOH oproti vzorkům připraveným s 1,5M roztokem NaOH. Tento nárůst je pravděpodobně zapříčiněn vznikem dalších zeolitů P a MAP právě u vzorků připravených s 2M roztokem NaOH. Celkově lze tedy říci, že i když se podíl zeolitických fází ve vzorcích s narůstající teplotou hydrotermální reakce a s rostoucí koncentrací roztoku NaOH podle XRD analýzy zvyšuje, kationtová výměnná schopnost vzorků nezávisí na podílu zeolitických fází, ale na druhu připravených zeolitů. Vzorek obsahující menší množství zeolitů ze skupiny gismondinu (Na-P1, P a MAP) má vyšší iontovýměnnou schopnost než vzorek obsahující velké množství analcimu ze skupiny analcimu. Kationtová výměnná kapacita pravděpodobně významně závisí na struktuře připravených zeolitů.



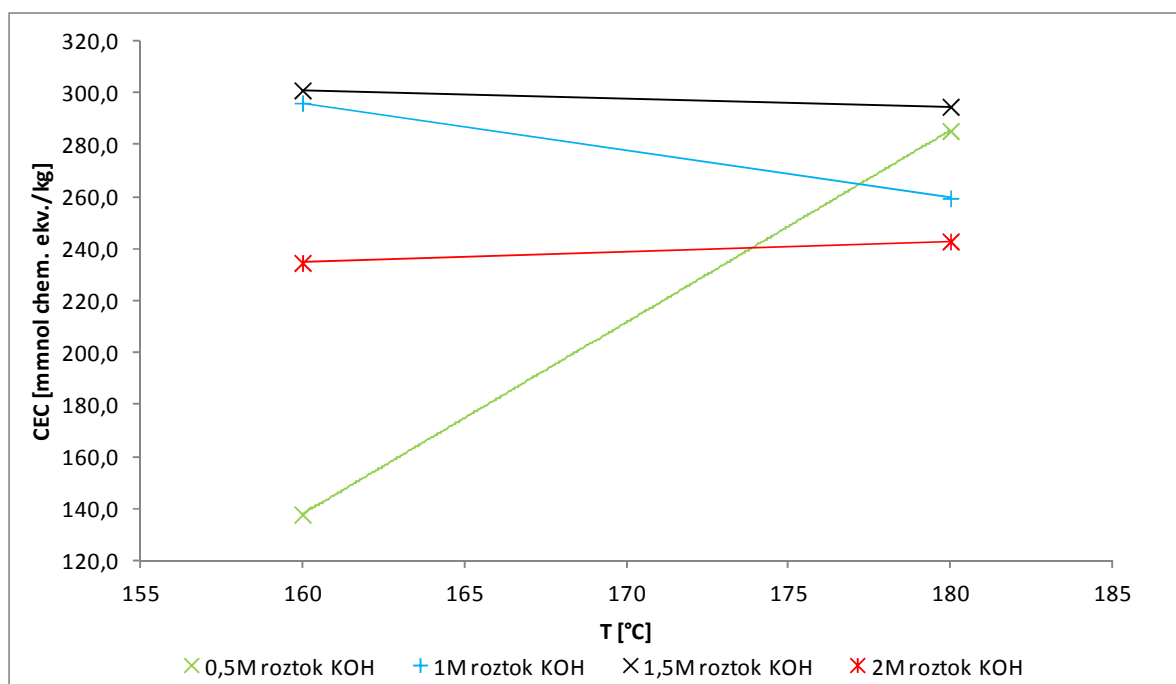
Obrázek 36

Graf závislosti kationtové výměnné kapacity vzorků na koncentraci roztoku NaOH použité při hydrotermální reakci

5.4.2. Alkalická aktivace roztokem KOH

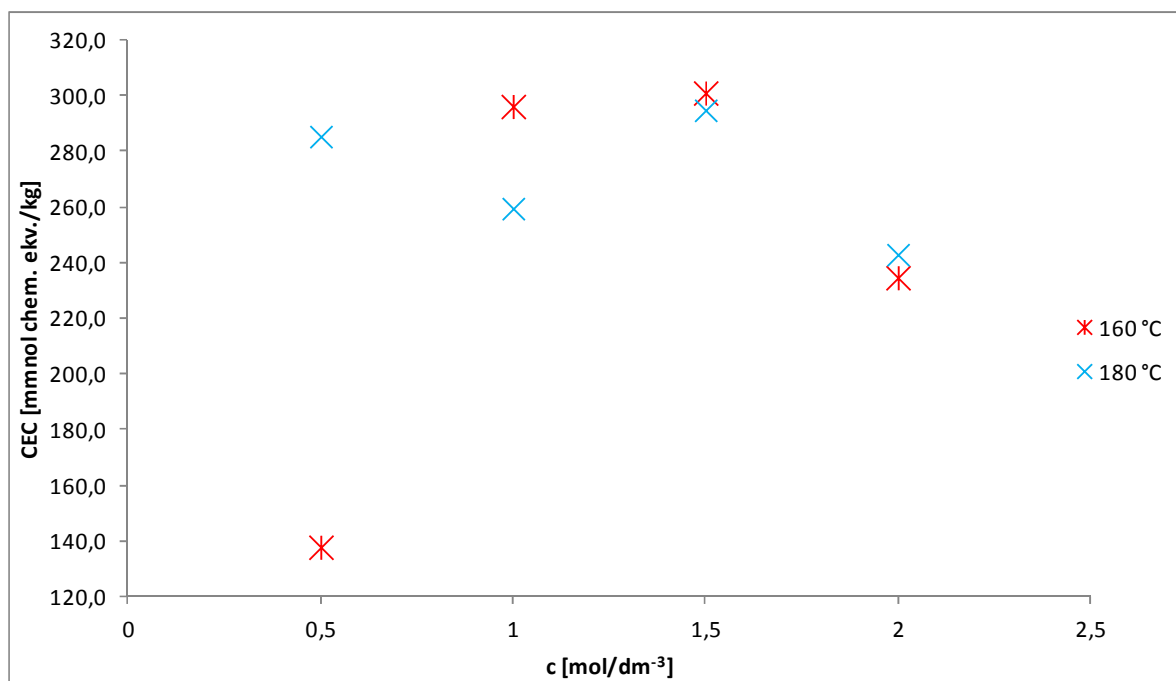
U vzorků připravených s roztokem KOH byly sledovány stejné vlivy jako v předchozí kapitole, tedy teplota hydrotermální reakce a koncentrace roztoku KOH.

Na obrázku 37 je zobrazena závislost kationtové výměnné kapacity připravených vzorků na teplotě hydrotermální reakce při různých koncentracích roztoku KOH. Z grafu je patrný podstatný nárůst hodnoty CEC při zvýšení teploty na 180 °C u vzorků připravených s 0,5M roztokem KOH. Tento nárůst je způsoben vznikem většího množství zeolitu W, který zvyšuje schopnost kationtové výměny vzorku. U ostatních vzorků připravených při vyšších koncentracích žádný výrazný trend nelze pozorovat, hodnoty CEC při různých teplotách jsou téměř totožné. Závislost hodnot CEC na měnící se koncentraci roztoku KOH je zobrazena na obrázku 38. Z grafu je opět patrné, že hodnoty kationtové výměnné kapacity se s vzrůstající koncentrací příliš nemění. Patrný je pouze nárůst při zvýšení koncentrace roztoku KOH nad $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, což je způsobeno nárůstem množství zeolitu W. U vzorků připravených při vyšší koncentraci roztoku KOH je hodnota CEC pravděpodobně ovlivněna poměrem množství zeolitu W a zeolitu Linde F. Jelikož trend není nijak výrazný nelze vyslovit jednoznačné závěry a určit, který zeolit je schopný lépe vyměňovat kationty.



Obrázek 37

Graf závislosti kationtové výměnné kapacity vzorků na teplotě hydrotermální reakce při různých koncentracích roztoku KOH



Obrázek 38

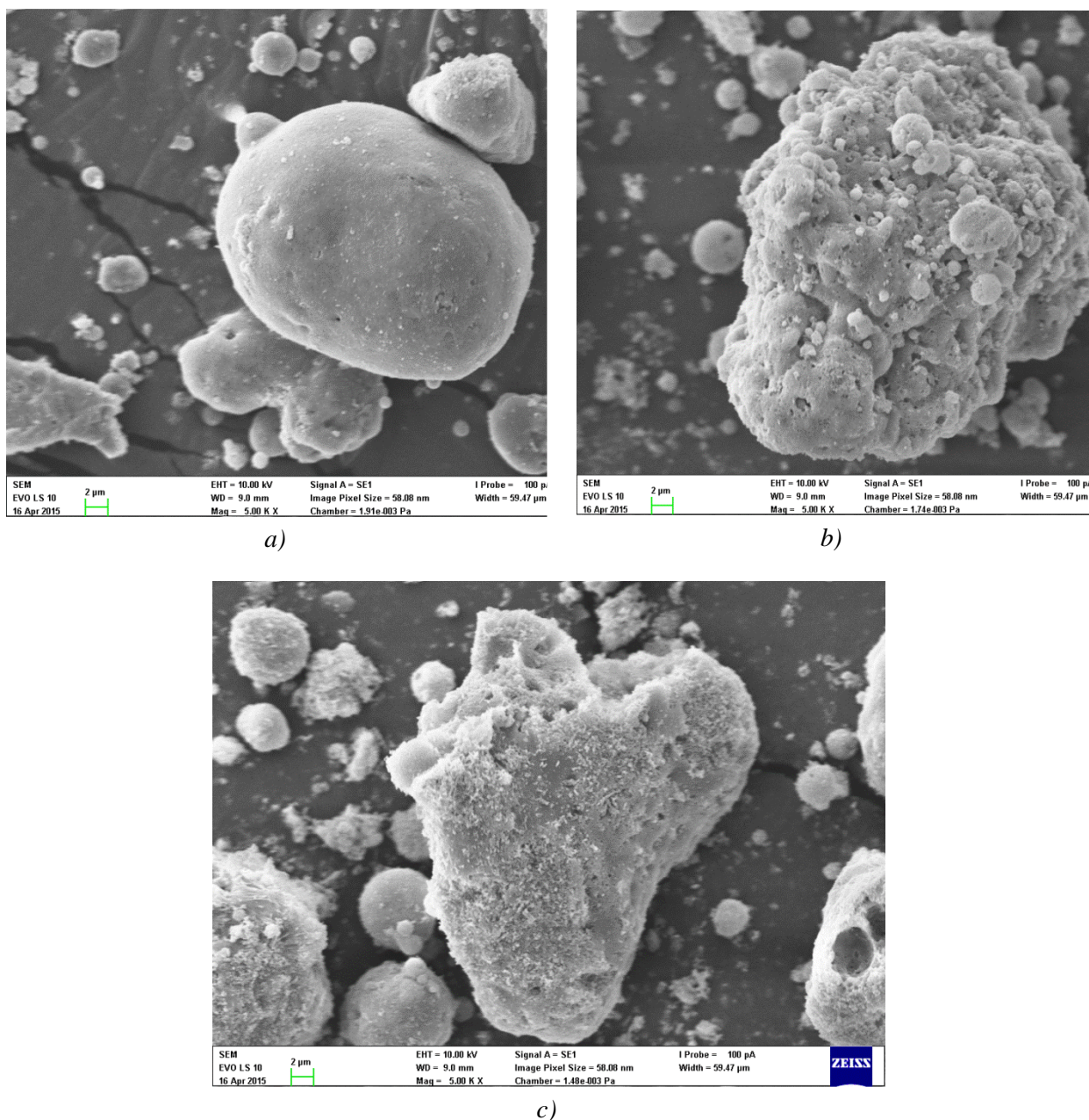
Graf závislosti kationtové výměnné kapacity vzorků na koncentraci roztoku KOH použité při hydrotermální reakci

5.5. Skenovací elektronová mikroskopie

Díky skenovací elektronové mikroskopii jsme schopni posoudit změnu struktury částic v připravených vzorcích. Pro tuto analýzu byly vybrány z každé řady vzorky připravené ze směsi popílku a alkalického aktivátoru v poměru roztok/popílek v hodnotě 20 ml/g. Tyto vzorky podle XRD analýzy obsahují ve většině případů větší množství nových fází než vzorky připravené v poměru roztok/popílek v hodnotě 10 ml/g. Sledován byl vliv teploty hydrotermální reakce a změny koncentrace roztoku alkalického aktivátoru, a to pro vzorky připravené z vysokoteplotního popílku s roztokem NaOH i KOH. U vzorků připravených z fluidních popílků byly vybrány vzorky připravené z filtrového popílku. Důvodem je velmi podobné složení připravených vzorků z obou druhů fluidního popílku, přičemž filtrový popílek podle výsledků z XRD analýzy obsahuje nových fází více.

5.5.1. Alkalická aktivace vysokoteplotního popílku roztokem NaOH

Jako první byl sledován vliv teploty hydrotermální reakce, a to u vzorků z vysokoteplotního popílku aktivovaného 0,5M roztokem NaOH. Snímky vzorků A20_130_Na, A20_160_Na a A20_180_Na jsou zobrazeny na obrázku 39. Z obrázku je patrná změna morfologie částic vzorku se zvyšující se teplotou. Při teplotě 130 °C se ve vzorku nacházejí sférické částice vysokoteplotního popílku a nelze zde pozorovat nové fáze. Při zvýšení teploty na 160 °C se povrch částice popílku viditelně mění, narůstají zde nové fáze. Tento jev je patrnější u vzorku připraveného při 180 °C. Při vysoké teplotě došlo ke změně tvaru částic, na povrchu můžeme pozorovat pórovité fáze, které podle XRD analýzy patří zeolitu Na-P1 a analcimu.



a)

b)

c)

Obrázek 39

SEM snímky vzorků (zvětšení 5000×), a) vzorek A20_130_Na, b) vzorek A20_160_Na, c) vzorek A20_180_Na

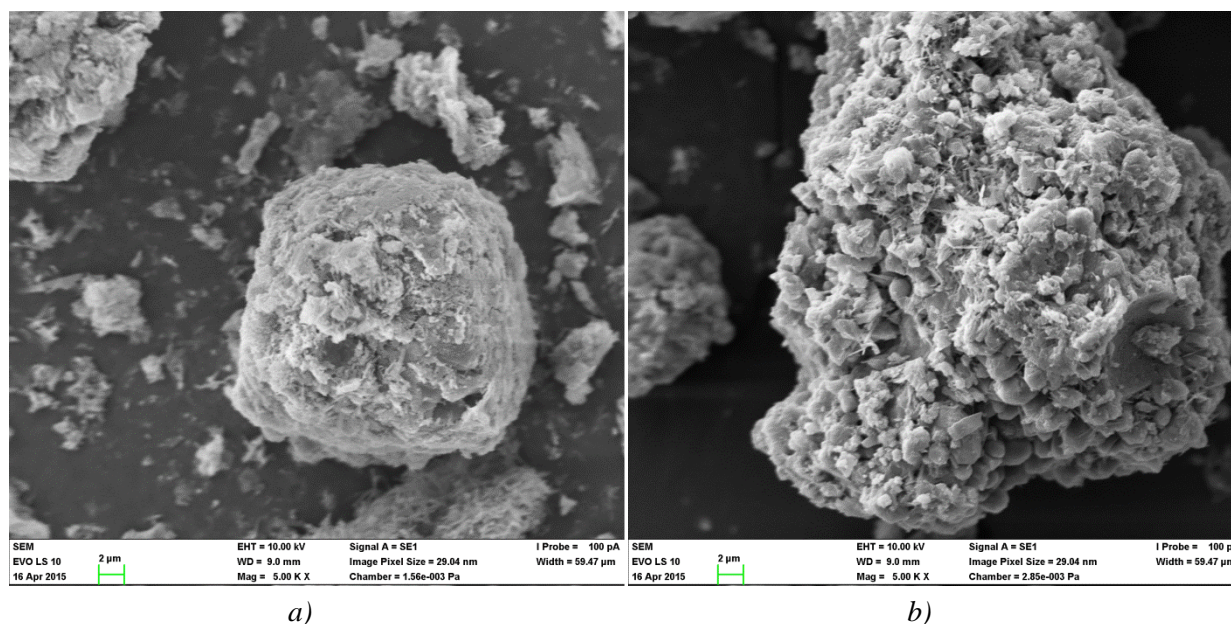
Na obrázku 40 jsou zobrazeny snímky vzorků připravených při 180 °C sledující vliv koncentrace na výslednou strukturu vzorku. Na obou snímcích můžeme vidět nové fáze vznikající na povrchu částic popílku, přičemž u vzorku připraveného s 2M roztokem NaOH je velmi pravděpodobné, že vrstva produktů prorostla do velkého objemu původních částic a vzorek je tvořen z velkého množství zeolity. Jednotlivé zeolity ze snímku identifikovat nelze, protože mají velmi podobnou strukturu. Celkově lze tedy díky SEM snímkům potvrdit závěr z XRD analýzy, že při zvyšující se teplotě a koncentraci roztoku NaOH narůstá množství nových fází. Tuto skutečnost potvrzuje i změna měrného povrchu, který byl pomocí metody BET stanoven u vzorků připravených při 130 °C a 180 °C a s použitím 0,5M, 1M

a 2M roztoku NaOH. Výsledky stanovení měrného povrchu jsou prezentovány v tabulce 16. U vzorků připravených s 0,5M roztokem NaOH došlo díky zvýšení teploty ze 130 °C na 180 °C ke zdvojnásobení specifického měrného povrchu. U vzorků s použitím 1M a 2M roztoku NaOH jsou hodnoty specifického měrného povrchu obdobné jako u vzorku připraveného při 130 °C. Opětovný pokles hodnot při zvýšení koncentrace roztoku NaOH lze připsat vzniku jiného druhu zeolitu s menším měrným povrchem než jaký má vzorek A20_180_Na, který obsahuje větší množství zeolitu Na-P1. Tento zeolit má tedy výrazně větší specifický měrný povrch než zeolit analcim, který tvoří hlavní fázi u vzorků připravených s vyšší koncentrací NaOH. Tento jev koresponduje i s výsledky stanovení kationtové výměnné kapacity, kdy vzorky s obsahem zeolitu Na-P1 mají větší schopnost vyměňovat ionty.

Tabulka 16

Hodnoty specifického měrného povrchu vzorků připravených s roztokem NaOH

Vzorek	A20_130_Na	A20_180_Na	B20_180_Na	D20_180_Na
S_{BET} [m ² /g]	27,547	59,277	26,690	25,942



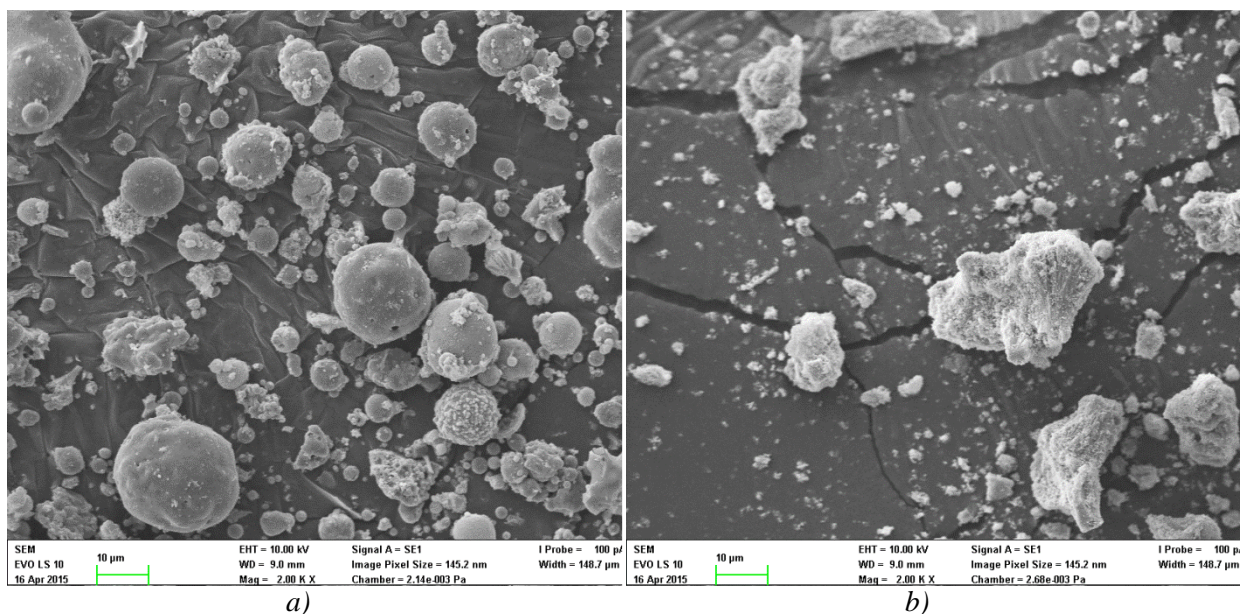
Obrázek 40

SEM snímky vzorků (zvětšení 5000×), a) vzorek B20_180_Na, b) vzorek D20_180_Na

5.5.2. Alkalická aktivace vysokoteplotního popílku roztokem KOH

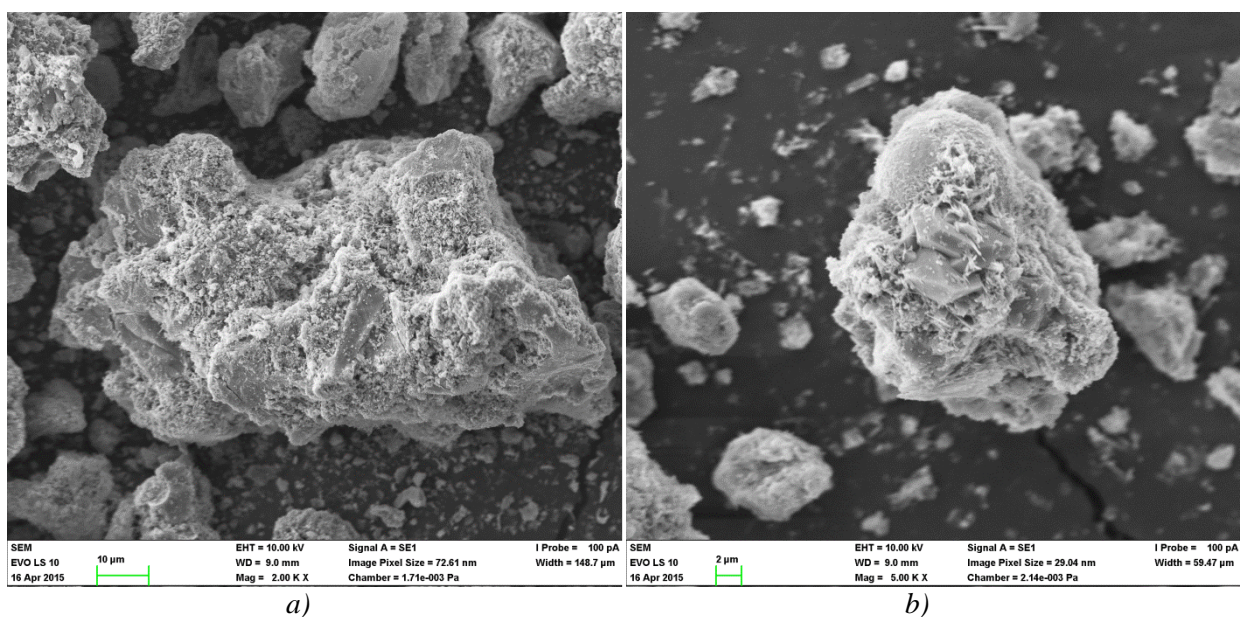
U vzorků připravených s použitím roztoku KOH byly sledovány stejné faktory ovlivňující hydrotermální syntézu jako v předchozí kapitole, tedy změna teploty a koncentrace roztoku KOH. Snímky zobrazené na obrázku 41 sledují vliv měnící se teploty ve vzorcích připravených s 0,5M roztokem KOH.

Ze snímků je zřejmé, že zvýšení teploty hydrotermální reakce zapříčinilo nárůst většího množství nových produktů. Zatímco ve vzorku připraveném při 160 °C můžeme stále pozorovat sférické částice popílku, u vzorku připraveného při 180 °C mají částice neurčitý tvar, vzniklo zde tedy větší množství nových fází, z nichž hlavní je pravděpodobně zeolit W.



Obrázek 41

SEM snímky vzorků (zvětšení 2000×), a) vzorek A20_160_K, b) vzorek A20_180_K



Obrázek 42

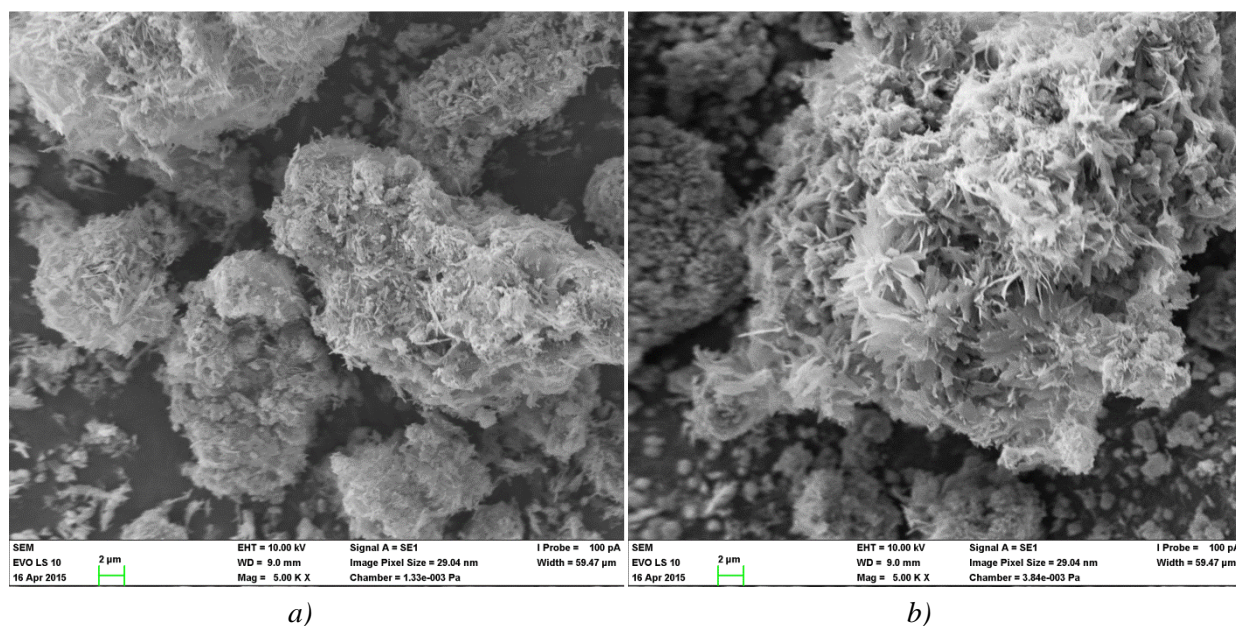
SEM snímky vzorků, a) vzorek B20_180_K (zvětšení 2000×), b) vzorek D20_180_K (zvětšení 5000×)

Vliv zvýšení koncentrace roztoku KOH na hydrotermální syntézu můžeme pozorovat na snímcích zobrazených na obrázku 42. Oba vzorky byly připraveny při 180 °C. Ze snímků není patrný výrazný rozdíl, v obou vzorcích je zřejmé, že kulovité částice popílku se přeměnily na nové fáze. V obou případech lze pozorovat vznik jemných struktur odpovídajících pravděpodobně vzniklým zeolitům. Celkově lze tedy říci, že při použití roztoku KOH jako alkalického aktivátoru nemá zvyšující se koncentrace tohoto roztoku na množství vzniklých zeolitů velký vliv. Vliv na množství vzniklých fází má ovšem zvyšující se teplota, při které hydrotermální syntéza probíhá. Oba tyto pozorované trendy odpovídají výsledkům z XRD analýzy.

5.5.3. Alkalická aktivace fluidního filtrového popílku roztokem NaOH

U vzorků připravených z fluidního filtrového popílku byla pomocí skenovacího elektronového mikroskopu sledována změna mikrostruktury vzorků s ohledem na měnící se koncentraci roztoku NaOH, který byl použit pro alkalickou aktivaci popílku. Na obrázku 43 jsou zobrazeny snímky vzorků připravených z filtrového fluidního popílku při 180 °C s použitím 0,5M a 2M roztoku NaOH.

Na obou snímcích je na první pohled patrná přítomnost jehlicovitých krystalků patřících tobermoritu. Jelikož se jedná o fluidní popílek, je těžké rozlišit nově vzniklé fáze od těch přítomných v popílku. Celkově lze ale říci, že oba snímky jsou si velmi podobné a nelze na jejich základě vyslovit konkrétní závěry o vlivu měnící se koncentrace roztoku NaOH na výsledek hydrotermální syntézy.



Obrázek 43

SEM snímky vzorků (zvětšení 5000×), a) vzorek A20_180_F, b) vzorek D20_180_F

6 ZÁVĚR

Záměrem diplomové práce bylo prozkoumat možnosti použití sekundárních energetických produktů jako surovin pro hydrotermální syntézu. Jako výchozí suroviny byly použity popílky z vysokoteplotního a fluidního spalování uhlí, ze kterých lze při vhodné alkalické aktivaci v hydrotermálních podmínkách připravit zeolity. Byly zkoumány především podmínky hydrotermálního procesu, druh a koncentrace zvoleného alkalického aktivátoru a jeho množství vzhledem k množství popílku ovlivňující výsledné fázové složení. Jako alkalické aktivátory byly zvoleny dva hydroxidy, a to hydroxid sodný a hydroxid draselný.

K syntéze zeolitů byl využit vysokoteplotní popílek z elektrárny Počeradý obsahující velké množství amorfní fáze, mullitu a křemene. K alkalické aktivaci byl nejprve použit roztok NaOH. Byl prokázán vliv teploty hydrotermální reakce a poměru roztok/popílek. Trend je pro oba faktory stejný, se zvyšující se teplotou a poměrem roztok/popílek narůstá množství nových zeolitických fází a klesá množství mullitu, křemene a amorfní fáze. Stejný trend nárůstu množství zeolitů lze pozorovat i se zvyšující se koncentrací roztoku NaOH. Při použití 2M roztoku NaOH a teploty nejméně 160 °C tvoří zeolity majoritní složku a veškerý mullit a křemen jsou rozpuštěny. Při syntéze s použitím sodného hydroxidu vznikají tři hlavní zeolity, a to zeolit Na-P1, analcim a zeolit W. Zeolit Na-P1 a analcim jsou sodné zeolity, přičemž množství zeolitu Na-P1 s rostoucí teplotou a zvyšující se koncentrací roztoku NaOH klesá na úkor analcimu. Obecně lze tedy říci, že vyšší teplota a koncentrace roztoku NaOH vyšší než 0,5 mol·dm⁻³ podporuje tvorbu analcimu, který tvoří hlavní složku téměř ve všech připravených vzorcích. Vedle těchto dvou hlavních zeolitů je ve všech vzorcích přítomné menší množství zeolitu W. Jedná se o draselný zeolit, který vzniká díky přítomnosti draslíku ve vysokoteplotním popílku. Při použití 2M roztoku NaOH navíc vzniká zeolit MAP patřící do stejné skupiny jako zeolit Na-P1. Fázové složení připravených vzorků významně ovlivňuje kationovou výměnnou kapacitu, která záleží hlavně na struktuře připraveného zeolitu. Iontovými kapacita byla stanovována normovou zkouškou, kdy je pro důkaz iontovými schopnosti použít hořečnatý kationt. Bylo prokázáno, že už při velmi malém obsahu zeolitu ve vzorku několikanásobně narůstá kationtová výměnná kapacita oproti výměnné kapacitě neupraveného popílku. Nejvyšší iontovými schopnost mají vzorky obsahující zeolit Na-P1, který má tedy větší schopnost vyměňovat hořečnaté ionty než analcim. Tato skutečnost se vztahuje pouze na hořečnaté ionty, je pravděpodobné, že analcim může být selektivní na jiný kationt.

Vysokoteplotní popílek byl aktivován také roztokem KOH. Při použití tohoto aktivátoru nelze pozorovat tak významné trendy jako při použití roztoku NaOH. Množství mullitu sice s narůstající teplotou hydrotermální reakce a vzrůstající koncentrací roztoku KOH klesá, ale v žádném vzorku nebyl mullit úplně rozložen. Také množství amorfní fáze klesá s narůstající teplotou a koncentrací roztoku KOH pouze nepatrně. Hlavní vznikající fází je zeolit W, který s rostoucí teplotou, poměrem roztok/popílek a koncentrací roztoku KOH narůstá pouze nepatrně. Při vyšší koncentraci roztoku KOH než 1 mol·dm⁻³ dochází spíše k malému poklesu množství tohoto zeolitu a to na úkor vznikajícího zeolitu Linde F. Vedle těchto zeolitů vzniká v malém množství nezávisle na měnících se podmínkách zeolit perialit. Se zvyšujícím se množstvím zeolitu W výrazně narůstá i kationtová výměnná schopnost vzorků, přičemž tato hodnota je jen velmi málo ovlivněna narůstajícím množstvím zeolitu

Linde F. Nelze tedy vyslovit jasný závěr, který zeolit má větší schopnost vyměňovat z roztoku hořečnaté ionty.

Celkově lze říci, že roztok NaOH při použitých koncentracích se jeví jako vhodnější alkalický aktivátor. Jeho působením v hydrotermálních podmínkách dochází k rozpuštění mullitu, křemene i významného množství amorfni fáze na rozdíl od roztoku KOH, při jehož působení nedochází k úplnému rozpuštění mullitu a úbytek amorfni fáze je téměř nezatelný. Železité a železnané složky přítomné ve vysokoteplotním popílku ve formě hematitu a magnetitu se s největší pravděpodobností reakcí v autoklávu nezúčastňují.

Zkoumána byla také možnost použití filtrového fluidního a ložového fluidního popílku z elektrárny Tisová pro přípravu zeolitů. Díky alkalické aktivaci roztokem NaOH v hydrotermálních podmínkách vznikají nové fáze. Vzniká větší množství minerálu tobermoritu, zeolit nosean a další dva minerály patřící do skupiny silikátů, a to katoit a melanit. Množství noseanu výrazně nezávisí na použité koncentraci roztoku NaOH, vzniká ho ale více z filtrového fluidního popílku než z ložového. Důvodem je pravděpodobně granulometrie a měrný povrch výchozích složek. Patrný je trend úbytku množství tobermoritu s narůstající koncentrací roztoku NaOH, který je u obou druhů fluidních popílků stejný. S rostoucí koncentrací roztoku NaOH naopak narůstá množství melanitu, který vzniká na úkor rozpouštějícího se anatasu přítomného v popílcích. Z fází přítomných v popílku se hydrotermálních reakcí neúčastní hematit, ostatní fáze jsou působením roztoku NaOH v hydrotermálních podmínkách zcela rozloženy. Zjištěnému fázovému složení odpovídají i naměřené hodnoty kationtové výměnné kapacity, které s narůstajícím množstvím nových fází výrazně klesají. Příčinou je pravděpodobně vznik mnoha nových fází, které výměnné schopnosti nemají a změna morfologie hydrotermálních produktů.

Závěrem lze dodat, že alkalická aktivace popílků v hydrotermálních podmínkách je komplexní záležitost, při které hraje roli velké množství faktorů, z nichž mnoho nebylo v této práci blíže prozkoumáno. Je velmi pravděpodobné, že prodloužením doby autoklávování by mohlo vzniknout větší množství zeolitických fází i při použití nižších koncentrací alkalických aktivátorů, stejně jako použití vyšších koncentrací roztoků aktivátorů při nižších teplotách.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ROUBÍČEK, Václav. *Uhlí: Zdroje. Procesy. Užití*. Ostrava: MONTANEX, 2002, 173 s. ISBN 80-722-5063-9.
- [2] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská-Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0204-X.
- [3] FRÝZOVÁ, Radka. Fázové složení elektrárenských popílků: kvantitativní stanovení vybraných minerálů [online]. Brno, 2012 [cit. 2015-02-02]. Vedoucí práce Václav Vávra. Dostupné z: <http://is.muni.cz/th/145578/prif_m/>. Diplomová práce. Masarykova univerzita.
- [4] FEČKO, Peter. *Popílký*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [5] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle - 2. část. In: *TZB - info* [online]. 2012 [cit. 2015-01-27]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [6] JAN KOLONIČNÝ, Jiří Horák. *Kotle malých výkonů na pevná paliva*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2011. ISBN 978-802-4825-427. Dostupné z: <http://www.iczt.cz/cs/doc/kotleMV.pdf>
- [7] Pulverised Coal Combustion with higher efficiency. In: *ClimaTechWiki* [online]. © 2008 [cit. 2015-01-28]. Dostupné z: http://www.climatetechwiki.org/technology/sup_crit_coal#top
- [8] MICHALÍKOVÁ, Františka, Vladimír JACKO, Martin SISOL a Ivana KOZÁKOVÁ. Úpravnícke technológie získavania užitočných zložiek z tuhých odpadov zo spaľovania uhlia v elektrárnach. *Acta Montanistica Slovaca*. 2005, Roč. 10, č. 1. Dostupné z: <http://actamont.tuke.sk/pdf/2005/n5/10michalikova.pdf>
- [9] LECKNER, B.. Atmospheric (non-circulating) fluidized bed (FB) combustion. *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification* [online]. Elsevier, 2013, 641 s. [cit. 2015-01-29]. ISBN 9780857095411. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857095411500145>
- [10] CEJPKOVÁ, Andrea. *Odsiřování fluidních kotlů*. Praha, 2009. Semestrální práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [11] KOORNNEEF, J, M JUNGINGER a A FAAIJ. Development of fluidized bed combustion—An overview of trends, performance and cost. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2007, Roč. 33, č. 1, s. 19-55 [cit. 2015-01-29]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128506000335>
- [12] Tuhé zbytky fluidního spalování uhlí jako efektivní pojivo. In: *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2015-02-01]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/tuhe-zbytky-fluidniho-spalovani-uhli-jako-efektivni-pojivo>
- [13] RAJARAM, S.. Next generation CFBC. *Chemical Engineering Science* [online]. 1999, Roč. 54, č. 22, s. 5565-5571 [cit. 2015-02-01]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250999002882>

- [14] HARTMAN, Miloslav, Karel SVOBODA, Otakar TRNKA a Zdeněk BERAN. Reaktory s cirkulující fluidní vrstvou. *Chemické listy* [online]. 1999, č. 93, s. 788-793 [cit. 2015-02-01]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_12_788-793.pdf
- [15] KOLAT, Pavel, Václav ROUBÍČEK a KOZACZKA. *Pokročilé energetické technologie* [online]. Ostrava, 2008 [cit. 29.1.2015]. Dostupné z: http://www1.vsb.cz/ke/vyuka/energet_centraly/Ciste_uhelne_technologie_skripta.pdf
- [16] *Odsiřování spalin v elektrárnách skupiny ČEZ* [online]. TOP Partners, 2006 [cit. 2. 2. 2015]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>
- [17] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002 [cit. 2015-02-02]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/skriptaOOaCOP/>
- [18] KAŠPAR, Bohumil. Vyčištěné megawatty. In: *Encyklopedie energetiky: Energie z fosilních paliv*. Praha: ČEZ, 2011, s. 82. Dostupné z: http://www.cez.cz/edee/content/file/pro-media-2014/05-kveten/encyklopedie_fosilni-paliva_e.pdf
- [19] FINFRIOVÁ, Pavla. Zbytky po spalování uhlí a čištění kouřových plynů v roce 2011. *Odpadové fórum* [online]. 2011. č. 10 [cit. 2015-02-03]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/10-2011-pdf.pdf>
- [20] ČERNÝ, Vít a Rostislav DROCHYTKA. Utilization of FBC ash in autoclaved aerated concrete technology. *International Journal of Materials* [online]. 2014. č. 1 [cit. 2015-02-03]. Dostupné z: <http://www.naun.org/main/NAUN/materials/2014/a162018-100.pdf>
- [21] SOKOLÁŘ, Radomír. Vedlejší energetické produkty ve výrobě stavební keramiky. *Odpadové fórum* [online]. 2010. č. 4 [cit. 2015-02-03]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/4-2010-pdf.pdf>
- [22] MICHALÍKOVÁ, Františka, Jiří ŠKVARLA, Martin SISOL a Ivana KRINICKÁ. Popoly zo spaľovania uhlia v tepelných elektrárnách. *Odpadové fórum* [online]. 2010. č. 4 [cit. 2015-02-04]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/4-2010-pdf.pdf>
- [23] BENSCHIEDT, N a HELA. *Příručka Popílek v betonu: základy výroby a použití*. Hostivice: ČEZ Energetické produkty vydává pro ASVEP, 2013. ISBN 978-80-26042-26-6.
- [24] KNĚZEK, Josef. *Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů*. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012, 261 s. ISBN 978-80-87397-05-3.
- [25] AHMARUZZAMAN, M.. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2010, Roč. 36, č. 3, s. 327-363 [cit. 2015-02-04]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000604>

- [26] FU, Xiaoru, Qin LI, Jianping ZHAI, Guanghong SHENG a Feihu LI. The physical–chemical characterization of mechanically-treated CFBC fly ash. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2008, Roč. 30, č. 3, s. 220-226 [cit. 2015-02-04]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946507001333>
- [27] MONTAGNARO, Fabio, Marianna NOBILI, Antonio TELESCA, Gian Lorenzo VALENTI, Edward J. ANTHONY a Piero SALATINO. Steam hydration–reactivation of FBC ashes for enhanced in situ desulphurization. *Fuel* [online]. 2009, Roč. 88, č. 6, s. 1092-1098 [cit. 2015-02-04]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108004821>
- [28] BRANDŠTETR, Jiří a Jaromír HAVLICA. Phase Composition of Solid Residues of Fluidized Bed Coal Combustion, Quality Tests, and Application Possibilities. *Chemical Papers* [online]. 1996, č. 50, s. 188-194 [cit. 2015-02-04]. Dostupné z: http://www.chempap.org/file_access.php?file=504a188.pdf
- [29] BIBORA, Petr. Energosádovec, anhydrit a možnosti jejich využití. *Odpadové fórum* [online]. 2010. č. 4 [cit. 2015-02-06]. Dostupné z: <http://www.odpavodforum.cz/upload/pageFiles/4-2010-pdf.pdf>
- [30] CÓRDOBA, Patricia. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel* [online]. 2015, č. 144, s. 274-286 [cit. 2015-02-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114012745>
- [31] NAVRÁTILOVÁ, Eva. Metody stanovení pucolánové aktivity. In: *Studentská vědecká konference Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity v Ostravě* [online]. 2012 [cit. 2015-02-05]. Dostupné z: <http://konference.osu.cz/svk/sbornik2012/pdf/budoucnost/chemie/navratilova.pdf>
- [32] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
- [33] TAYLOR, H.F.W.. *Cement chemistry*. [2nd pr.]. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
- [34] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [35] *Popílky pro stavební účely: sborník českých technických norem*. Praha: Český normalizační institut, 2002. ISBN 80-7283-083-X.
- [36] YAO, Z.T., X.S. JI, P.K. SARKER, J.H. TANG, L.Q. GE, M.S. XIA a Y.Q. XI. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews* [online]. 2015, č. 141, s. 105-121 [cit. 2015-02-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825214002219#>
- [37] BALKOVIC, Svetozár. Šedý pórobeton: zhodnocení odpadových produktů z procesu spalování uhlí. In: *Časopis stavebnictví* [online]. © 2007 [cit. 2015-02-09]. Dostupné z: http://www.casopisstavebnictvi.cz/sedy-porobeton-zhodnoceni-odpavodnych-produktu-z-procesu-spalovani-uhli_N2224

- [38] DROCHYTKA, Rostislav, Jaroslav VÝBORNÝ, Pavel KOŠATKA a Dimitrij PUME. *Pórobeton*. Brno: VUTIUM, 1999, 156 s. ISBN 80-214-1476-6.
- [39] VÝBORNÝ, Jaroslav, Rostislav DROCHYTKA, Pavel KOŠATKA, Dimitrij PUME a Zdeněk TOBOLKA. *Nauka o materiálech 20 (21): pórobeton*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999, 123 s. ISBN 80-010-2063-0.
- [40] BEDNÁRIK, Vít. *Optimalizace technologie výroby popílkového pórobetonu*. Brno, 2012. Dostupné z: <http://www.fsv.cvut.cz/svoc/2012/vysledky/m3.pdf>. Studentská vědecká a odborná činnost. Vysoké technické učení v Brně.
- [41] KOŠOVÁ, Gabriela. Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů. *Chemické listy* [online]. 2005, č. 99, s. 411-420 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_06_411-420.pdf
- [42] GUINET, Michel a Jean-Pierre GILSON. *Zeolites for cleaner technologies*. London: Imperial College Press, 2002, 378 s. ISBN 18-609-4329-2.
- [43] KOPLÍK, Jan. *Inhibice nebezpečných látek v aluminosilikátových systémech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2012, 98 s. Disertační práce. Fakulta chemická.
- [44] ČAPEK, L., Š. BOTKOVÁ, L. SMOLÁKOVÁ, P. PRIECEL, R. BULÁNEK, P. ČIČMANEC, P. KUTÁLEK a M. HÁJEK. Využití zeolitů a mesoporózních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemagazín* [online]. 2011. č. 4 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_c11.pdf
- [45] ČEJKA, Jiří a Herman van BEKKUM. *Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects : the 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005*. Boston: Elsevier, 2005, 380 s. ISBN 04-445-2066-X.
- [46] CAMBLOR, M. A.. The synthetic zeolites as geoinspired materials. *Macla* [online]. 2006, č. 6, s. 19-22 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: http://www.ehu.eus/sem/macla_pdf/macla6/Macla6_19.pdf
- [47] SNELLINGS, Ruben, Gilles MERTENS, Sam HERTSENS a Jan ELSSEN. The zeolite-lime pozzolanic reaction: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2009, č. 126, s. 40-49 [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181109002601>
- [48] ČEJKA, Jiří. *Introduction to zeolite science and practice*. 3rd rev. ed. Boston: Elsevier, 2007, 1058 s. ISBN 04-445-3063-0.
- [49] BUKHARI, Syed Salman, Jamshid BEHIN, Hossein KAZEMIAN a Sohrab ROHANI. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel* [online]. 2015, č. 140, s. 250-266 [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114009466>
- [50] BYRAPPA, K a Masahiro YOSHIMURA. *Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing*. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2001, 845 s. ISBN 08-155-1445-X.

- [51] AUERBACH, Scott M, Kathleen A CARRADO a Prabir K DUTTA. *Handbook of zeolite science and technology*. New York: M. Dekker, 2003, 1184 s. ISBN 08-247-4020-3.
- [52] XU, Ruren, PANG, Jihong YU, HUO a CHEN. *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*. Singapore: John Wiley, 2007, 679 s. ISBN 978-0-470-82233-3.
- [53] WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* [online]. 2000, Roč. 131, 1-2, s. 175-188 [cit. 2015-02-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273800006329>
- [54] BRUNNER, Gerd. *Hydrothermal and supercritical water processes*. S.l.: Elsevier, 2014, 666 s. ISBN 978-044-4594-136.
- [55] XU, Ruren, PANG a HUO. *Modern inorganic synthetic chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2011, 590 s. ISBN 978-044-4535-993.
- [56] QUEROL, X, N MORENO, J.C UMAÑA, A ALASTUEY, E HERNÁNDEZ, A LÓPEZ-SOLER a F PLANA. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2002, Roč. 50, 1-4, s. 413-423 [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516202001246>
- [57] MURAYAMA, Norihiro, Hideki YAMAMOTO a Junji SHIBATA. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2002, Roč. 64, č. 1, s. 1-17 [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751601000461>
- [58] ZBÍRAL, Jiří a Ivo HONSA. *Analýza půd: jednotné pracovní postupy I.* Vyd. 3. Brno: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2010, 290 s. ISBN 978-807-4010-316.
- [59] KITSOPOULOS. Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1999, Roč. 47, č. 6, s. 688-696 [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2047/47-6-688.pdf>
- [60] MÁŠILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [61] KRATOCHVÍL, Bohumil. *Chemie a fyzika pevných látek I. 2.* přepr.vyd. Praha: VŠCHT, 1994, 233 s. ISBN 80-708-0196-4.
- [62] KOPLÍK, Jan. Rentgenová fluorescenční spektrometrie. In: *Chempoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>
- [63] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. Metody výzkumu chemického složení minerálů. In: *Multimediální studijní texty z mineralogie* [online]. 2007 [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola5/1.html>
- [64] DOLNÍČEK, Zdeněk a Petr SULOVSÝ. *Laboratorní metody výzkumu*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013, 81 s. ISBN 978-80-244-3833-7.

- [65] WASSEEBAUER, Jaromír. Vidět znamená vědět: elektronová mikroskopie. In: *Chempoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamena-vedet>
- [66] SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4.
- [67] JANDAČKA, Petr, Soňa ŠTUDENTOVÁ, Libor M. HLAVÁČ, Miroslav KVÍČALA, Vilém MÁDR a Slavomír HREDZÁK. Velikosti povrchu partikulárních látek. *Chemické listy* [online]. 2011, č. 105, s. 146-155 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_02_146-155.pdf
- [68] JÍLKOVÁ, Lenka, Veronika VRBOVÁ a Karel CIAHONTÝ. Stanovení vnitřního povrchu adsorbentů vhodných k úpravě bioplynu. In: *Energie z biomasy XV: sborník příspěvků z konference*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2014, s. 61-68. ISBN 978-80-214-5016-5.

POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

ANA	-	zeolit analcim
BET	-	Brunauer-Emmett-Teller
CAN	-	zeolit kankrinit
CEC	-	kationová výměnná kapacita (cation exchange capacity)
CEM I	-	portlandský cement
C-S-H	-	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
d	-	mezirovinná vzdálenost
EDI	-	zeolit edingtonit
GIS	-	zeolit gismondin
GME	-	zeolit gmelinit
ICP	-	indukčně vázané plasma
LTL	-	zeolit Linde typ L
MER	-	zeolit merlionit
OES	-	optická emisní spektrometrie
OFF	-	zeolit offretit
RTG	-	rentgenové záření
SEM	-	skenovací elektronová mikroskopie
SEM	-	skenovací elektronová mikroskopie
Si/Al poměr	-	poměr oxidů a SiO_2 a Al_2O_3
SOD	-	zeolit sodalit
XRD	-	rentgenová difrakce
XRF	-	rentgenová fluorescenční analýza
θ	-	úhel dopadu rentgenového svazku
λ	-	vlnová délka

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Difraktogramy z XRD analýzy vzorků připravených z vysokoteplotního popílku

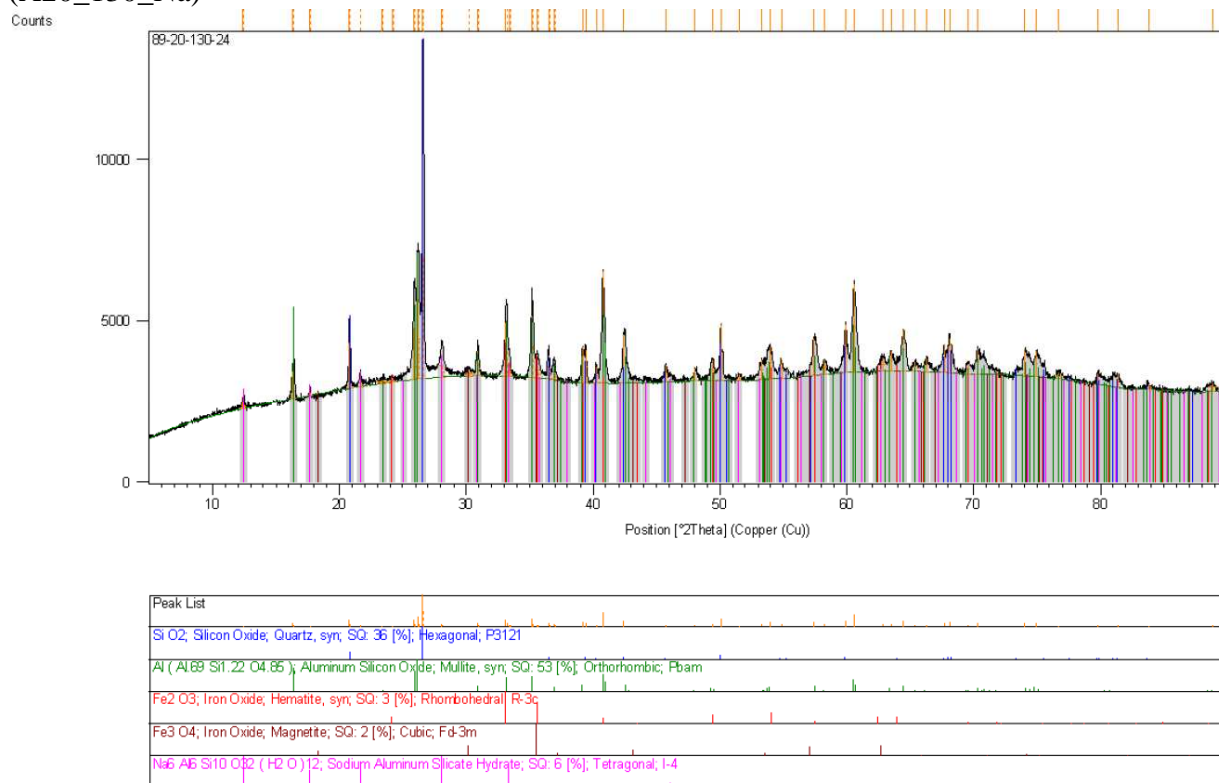
- Vzorek připravený při 130 °C s 0,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (A20_130_Na)
- Vzorek připravený při 180 °C s 0,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (A20_180_Na)
- Vzorek připravený při 180 °C s 1M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (B20_180_Na)
- Vzorek připravený při 180 °C s 1,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 10 ml/g (C10_180_Na)
- Vzorek připravený při 180 °C s 1,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (C20_180_Na)
- Vzorek připravený při 160 °C s 2M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (D20_160_Na)
- Vzorek připravený při 180 °C s 0,5M roztokem KOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (A20_180_K)
- Vzorek připravený při 180 °C s 1M roztokem KOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (B20_180_K)

Příloha 2: Difraktogramy z XRD analýzy vzorků připravených z fluidního popílku

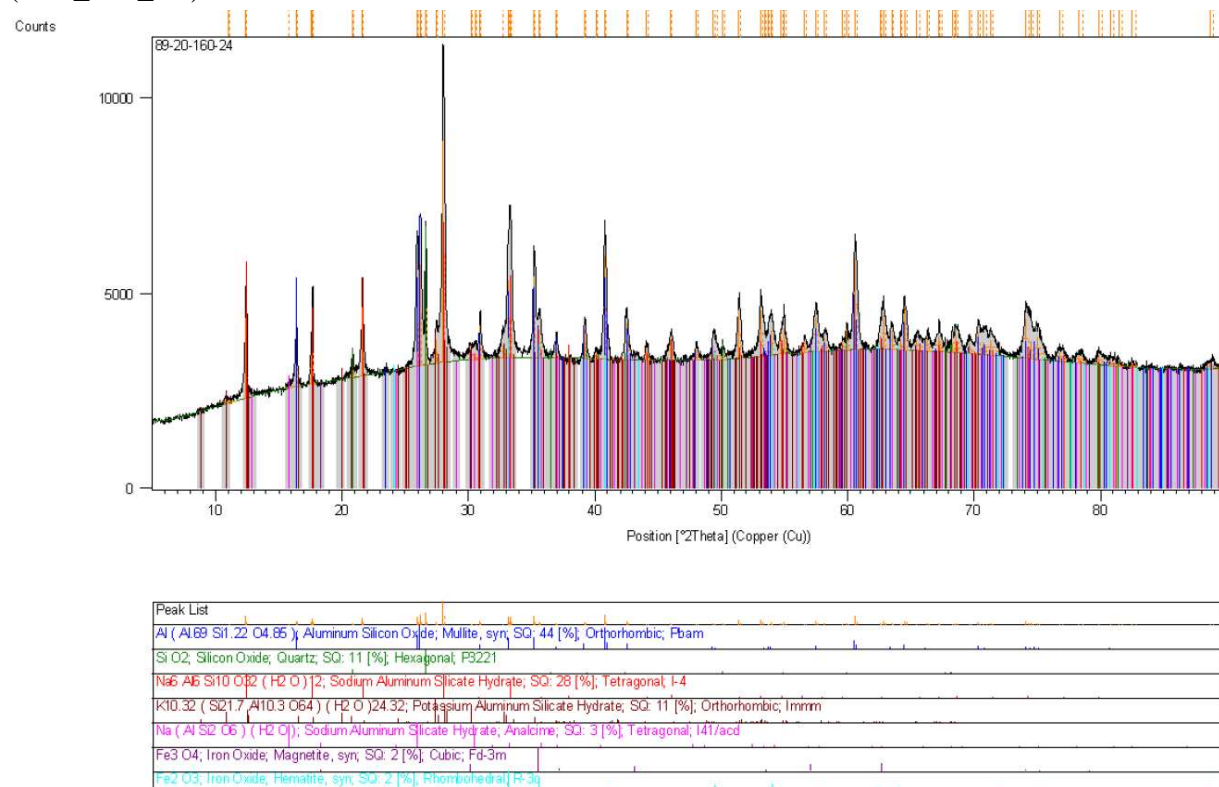
- Vzorek připravený při 180 °C s 2M roztokem NaOH v poměru roztok/ložový popílek 20 ml/g (D20_180_L)
- Vzorek připravený při 180 °C s 2M roztokem NaOH v poměru roztok/filtrový popílek 20 ml/g (D20_180_F)

Příloha 1: Vzorky připravené z vysokoteplotního popílku

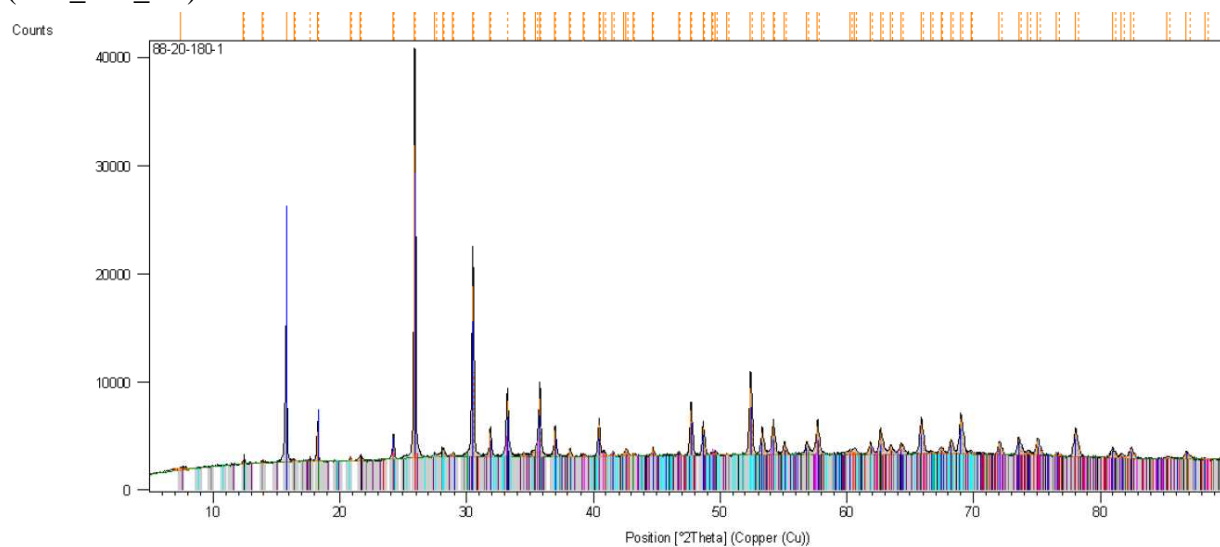
Vzorek připravený při 130 °C s 0,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (A20_130_Na)



Vzorek připravený při 180 °C s 0,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (A20_180_Na)

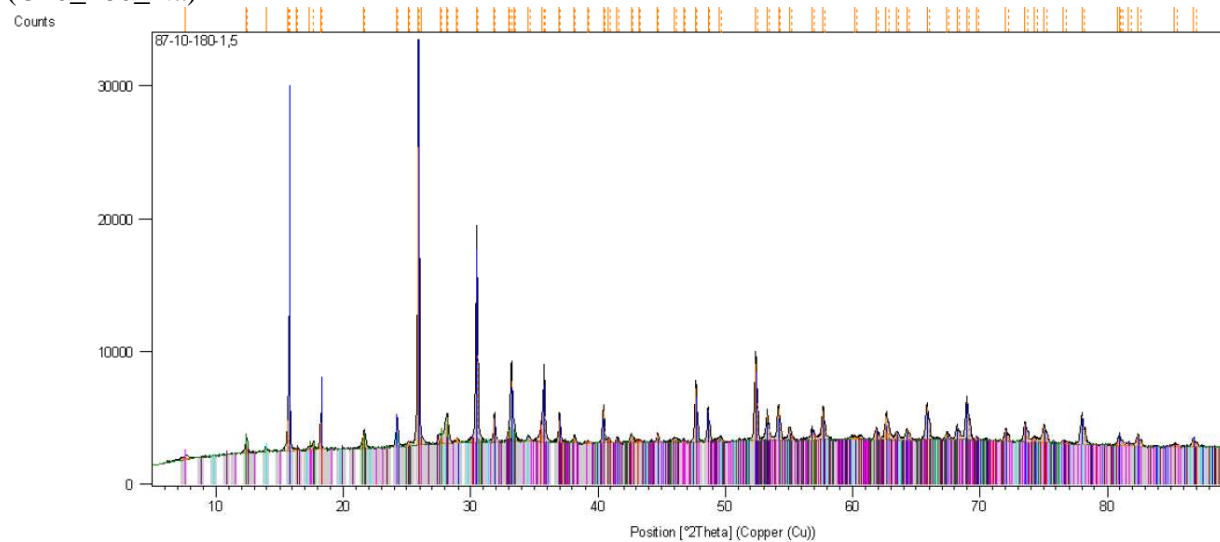


Vzorek připravený při 180 °C s 1M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (B20_180_Na)



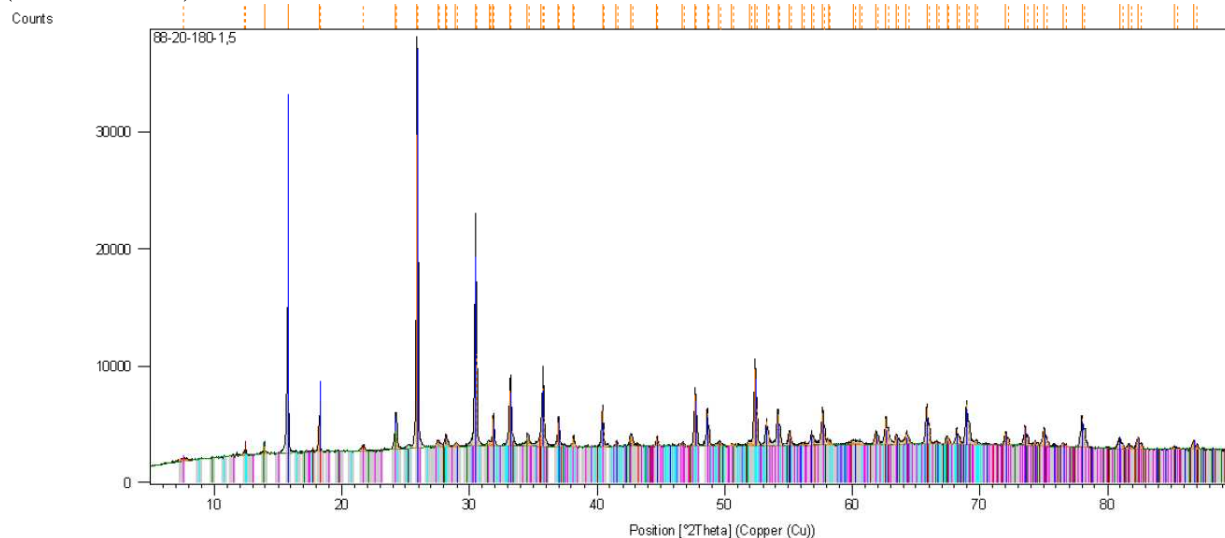
Peak List
Na (Al Si2 O6) (H2 O); Sodium Aluminum Silicate Hydrate; Analcime; SQ: 82 [%]; Cubic; Ia-3d
Fe3 O4; Iron Oxide; Magnetite; SQ: 1 [%]; Cubic; Fd-3m
Al (Al89 Si122 O485) Aluminum Silicon Oxide; Mullite, syn; SQ: 3 [%]; Orthorhombic; Pbam
K10.32 (Si17 Al10.3 O64) (H2 O)24.32; Potassium Aluminum Silicate Hydrate; SQ: 3 [%]; Orthorhombic; Immm
Fe2 O3; Iron Oxide; Hematite, syn; SQ: 4 [%]; Rhombohedral; R-3c
(K5 #4 Na8.4) (Al8 Si16 O48) (H2 O)8.9; Potassium Sodium Aluminum Silicate Hydrate; Gmelinite-Na, potassian; SQ: 1 [%]; Hexagonal; P63/mmc
Na6 Al6 Si10 O42 (H2 O)2; Sodium Aluminum Silicate Hydrate; SQ: 5 [%]; Tetragonal; I-4
Na7.6 (Al6 Si6 O24) (C O3)0.93 (H2 O)2.93; Sodium Aluminum Silicate Carbonate Hydrate; SQ: 1 [%]; Cubic; P23

Vzorek připravený při 180 °C s 1,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 10 ml/g (C10_180_Na)



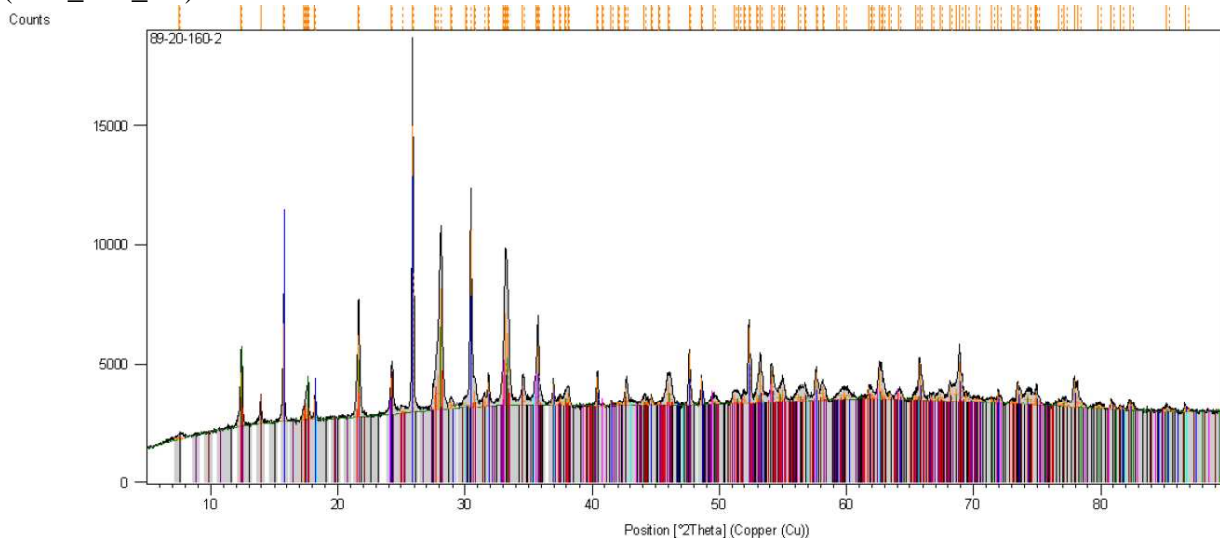
Peak List
Na (Al Si2 O6) (H2 O); Sodium Aluminum Silicate Hydrate; Analcime; SQ: 70 [%]; Cubic; Ia-3d
Na8 (Al8 Si8 O42) (H2 O)15.17; Sodium Aluminum Silicon Oxide Hydrate; SQ: 17 [%]; Monoclinic; C2/c
Fe3 O4; Iron Oxide; Magnetite, syn; SQ: 1 [%]; Cubic; Fd-3m
Al (Al89 Si108 O485) Aluminum Silicon Oxide; Mullite, syn; SQ: 4 [%]; Orthorhombic; Pbam
Na7.6 (Al6 Si6 O24) (C O3)0.93 (H2 O)2.93; Sodium Aluminum Silicate Carbonate Hydrate; SQ: 2 [%]; Cubic; P23
(K5 #4 Na8.4) (Al8 Si16 O48) (H2 O)8.9; Potassium Sodium Aluminum Silicate Hydrate; Gmelinite-Na, potassian; SQ: 1 [%]; Hexagonal; P63/mmc
K10.32 (Si17 Al10.3 O64) (H2 O)24.32; Potassium Aluminum Silicate Hydrate; SQ: 5 [%]; Orthorhombic; Immm

Vzorek připravený při 180 °C s 1,5M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (C20_180_Na)



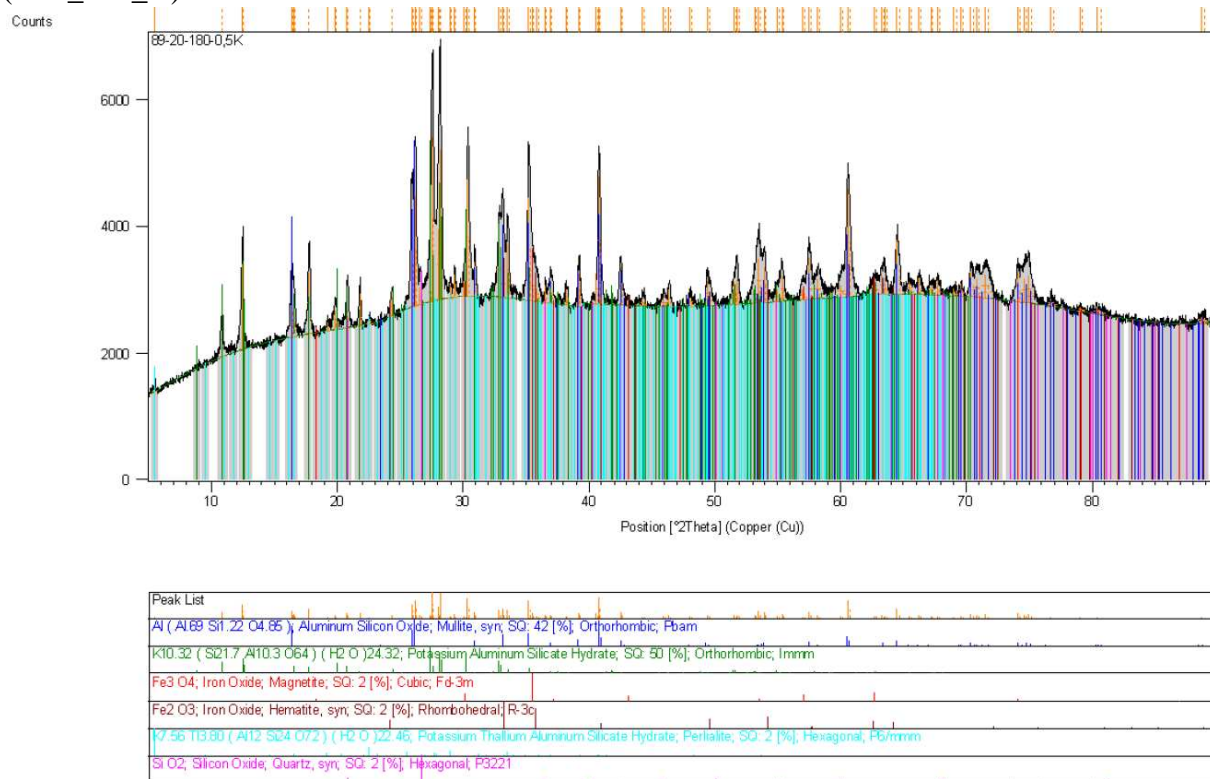
Peak List
Na (Al Si2 O6) (H2 O); Sodium Aluminum Silicate Hydrate, Analcime, SQ: 89 [%], Cubic, Ia-3d
Na7 6 (Al6 Si6 O24) (C O3)0.93 (H2 O)2.93; Sodium Aluminum Silicate Carbonate Hydrate, SQ: 4 [%], Cubic, P23
Fe3 O4; Iron Oxide, Magnetite, syn, SQ: 1 [%], Cubic, Fd-3m
Na3 552 (Al3.6 Si12.4 O32) (H2 O)10.656; Sodium Aluminum Silicate Hydrate, SQ: 3 [%], Tetragonal, I41/amd
K10 32 (Si21.7 Al10.3 O64) (H2 O)24.32; Potassium Aluminum Silicate Hydrate, SQ: 2 [%], Orthorhombic, Immm
(K5 44 Na8.4) (Al8 Si16 O48) (H2 O)8.9; Potassium Sodium Aluminum Silicate Hydrate, Gmelinite-Na, potassian, SQ: 1 [%], Hexagonal, P63/mmc

Vzorek připravený při 160 °C s 2M roztokem NaOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (D20_160_Na)

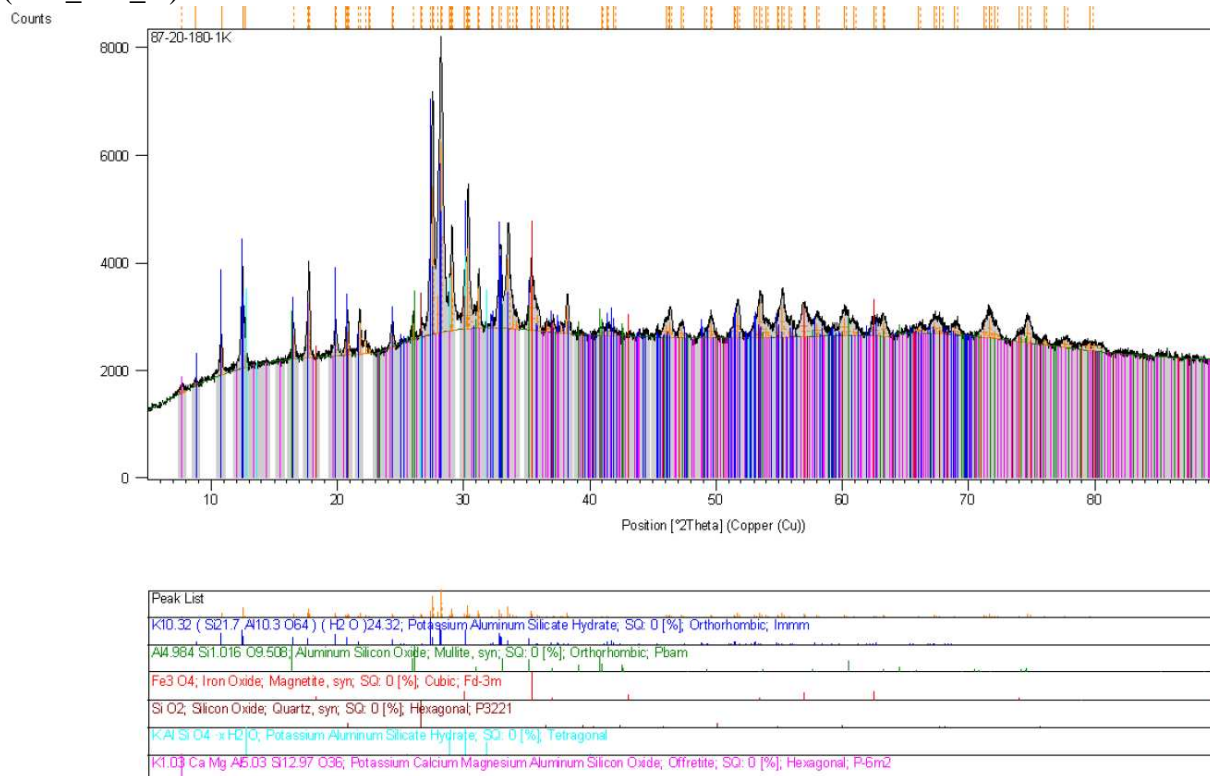


Peak List
Na (Al Si2 O6) (H2 O); Sodium Aluminum Silicate Hydrate, Analcime, SQ: 38 [%], Cubic, Ia-3d
Na6 Al6 Si10 O32 (H2 O)2; Sodium Aluminum Silicate Hydrate, SQ: 22 [%], Tetragonal, I-4
Na8 (Al8 Si8 O32) (H2 O)15.17; Sodium Aluminum Silicon Oxide Hydrate, SQ: 24 [%], Monoclinic, C2/c
Na7 6 (Al6 Si6 O24) (C O3)0.93 (H2 O)2.93; Sodium Aluminum Silicate Carbonate Hydrate, SQ: 7 [%], Cubic, P23
Fe3 O4; Iron Oxide, Magnetite, Magnetite, syn, SQ: 1 [%], Cubic, Fd-3m
Fe2 O3; Iron Oxide, Hematite, syn, SQ: 5 [%], Rhombohedral, R-3c
K10 32 (Si21.7 Al10.3 O64) (H2 O)24.32; Potassium Aluminum Silicate Hydrate, SQ: 2 [%], Orthorhombic, Immm
(K5 44 Na8.4) (Al8 Si16 O48) (H2 O)8.9; Potassium Sodium Aluminum Silicate Hydrate, Gmelinite-Na, potassian, SQ: 1 [%], Hexagonal, P63/mmc

Vzorek připravený při 180 °C s 0,5M roztokem KOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (A20_180_K)

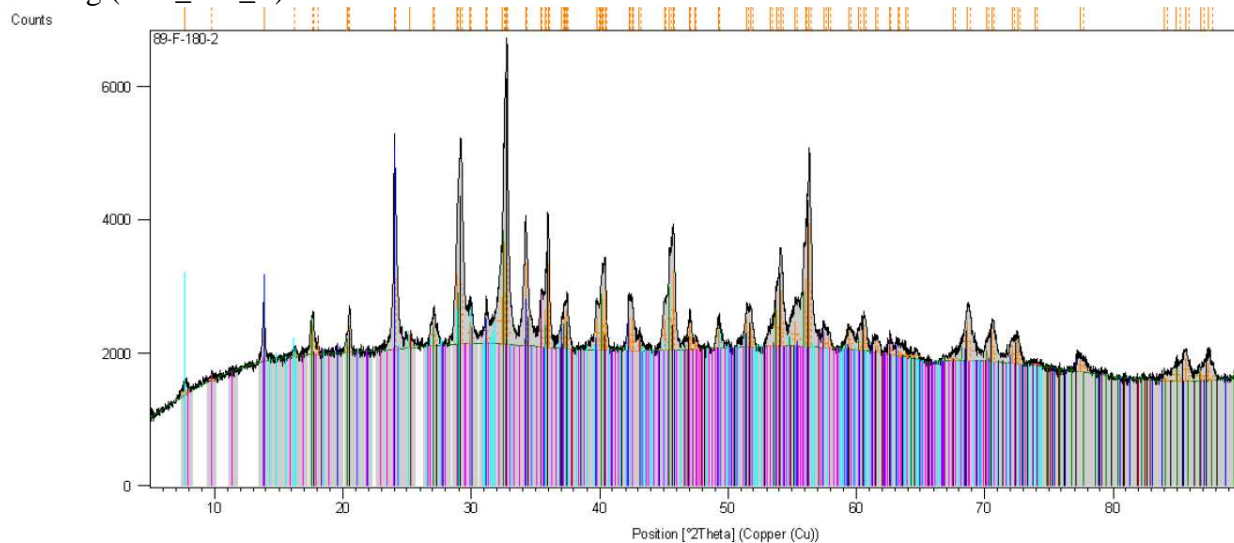


Vzorek připravený při 180 °C s 1M roztokem KOH v poměru roztok/popílek 20 ml/g (B20_180_K)



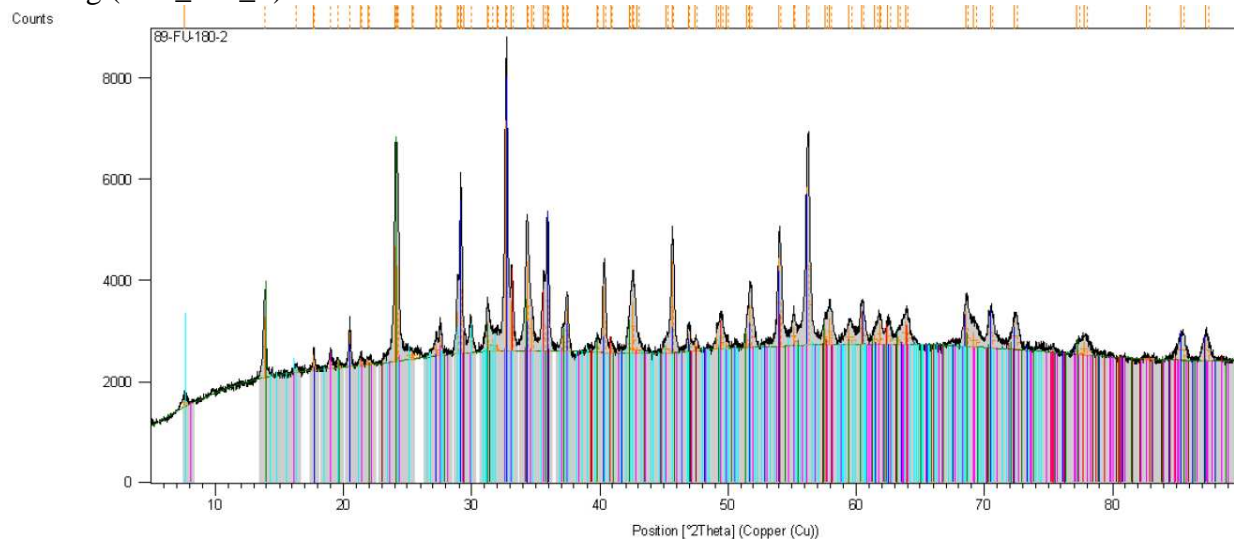
Příloha 2: Vzorky připravené z fluidního popílku

Vzorek připravený při 180 °C s 2M roztokem NaOH v poměru roztok/ložový popílek 20 ml/g (D20_180_L)



Phase	Chemical Formula	Weight %	Crystal System
Ca ₂ Al ₂ Si _{1.082} O ₁₂ H _{7.632}	Calcium Aluminum Silicon Hydrogen Oxide, Katoite	25 [%]	Cubic, Ia-3d
TiO ₂	Titanium Oxide, Anatase, syn	1 [%]	Tetragonal, I41/amd
Ca ₄ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	Calcium Silicon Oxide Hydroxide Hydrate, Tobermorite-11A	18 [%]	Monoclinic, Bm
Na ₈ Al ₄ Si _{25.6} O ₇₂ (H ₂ O) _{36.8}	Sodium Aluminum Silicate Hydrate	2 [%]	Hexagonal, P63/mmc
Fe ₃ O ₄	Iron Oxide, Magnetite	3 [%]	Cubic, Fd-3m
Na ₈ O ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄) _{0.98} (H ₂ O) _{0.96}	Sodium Aluminum Silicate Sulfate Hydrate, Nosean	22 [%]	Cubic, P-43n
Ca ₃ Fe ₂ (Si _{1.58} Ti _{1.42} O ₁₂)	Calcium Iron Titanium Silicate	28 [%]	Cubic, Ia-3d

Vzorek připravený při 180 °C s 2M roztokem NaOH v poměru roztok/filtrový popílek 20 ml/g (D20_180_F)



Phase	Chemical Formula	Weight %	Crystal System
Ca ₃ Fe ₂ (Si _{1.58} Ti _{1.42} O ₁₂)	Calcium Iron Titanium Silicate	36 [%]	Cubic, Ia-3d
Fe ₂ O ₃	Iron Oxide, Hematite, syn	9 [%]	Rhombohedral, R-3c
Ca (C O ₃)	Calcium Carbonate, Calcite	2 [%]	Rhombohedral, R-3c
Ca ₄ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	Calcium Silicon Oxide Hydroxide Hydrate, Tobermorite-11A	17 [%]	Monoclinic, Bm
Na ₆ O ₂ Ca _{1.52} (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(C O ₃) _{1.48}	Sodium Calcium Aluminum Carbonate Silicate, Cancrinite	4 [%]	Hexagonal, P63
Na ₈ O ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄) _{0.98} (H ₂ O) _{0.96}	Sodium Aluminum Silicate Sulfate Hydrate, Nosean	30 [%]	Cubic, P-43n