



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**FIXACE OLOVA V ALKALICKY AKTIVOVANÝCH
MATERIÁLECH NA BÁZI RŮZNÝCH TYPŮ POPÍLKŮ**

FIXATION OF THE LEAD IN ALKALI ACTIVATED MATERIALS BASED ON DIFFERENT TYPES OF ASHES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vladislav Cába

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1494/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Vladislav Cába**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Fixace olova v alkalicky aktivovaných materiálech na bázi různých typů popílků

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše.

Vývoj matrice s dostatečnými mechanickými vlastnostmi, aby bylo možno provést návazné analýzy.

Vyluhovací charakteristiky vybraných matric se zaměřením na olovo.

Charakteristika složení a mikrostruktury vybraných matric.

Charakterizace fixace olova v matricích.

Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2020:

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

Bc. Vladislav Cába
student(ka)

Ing. Jan Koplík, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo vyvinout alkalicky aktivovanou matici založenou hlavně na popílcích, dále zjistit schopnost fixovat olovo u těchto matic, zjistit dopad přidávaného olova na mechanické vlastnosti a odhalit způsob fixace olova v těchto maticích. Matrice byly tvořeny hlavně popílkou (čtyři fluidní popílkou, jeden vysokoteplotní) s příměsí vysokopecní strusky a sodným vodním sklem jako aktivátorem. Byly připraveny výluhy na základě normy ČSN EN – 12457-4, koncentrace olova v nich byla měřeny pomocí atomového emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem. Po 28 dnech byly měřeny pevnosti vzorků. Pro zjištění struktury byly pořízeny snímky, prvkové mapy a prvková spektra pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s elektronově disperzním spektrometrem, dále byla naměřena spektra na infračerveném spektrometru s Furierovou transformací, byla použita rentgenová difrakční analýza a elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu. Z jednotlivých měření vyplývá, že olovo je kumulováno ve formě hydroxidu. Dopad dopování olova k matici na pevnost byl u jednotlivých vzorků různý. Matrice jak z fluidních popílků, tak z vysokoteplotního popílků, uvolňovaly do výluhů minimální množství olova, tudíž by bylo možné je využívat k fixaci olova.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkalicky aktivované materiály, inhibice, popílkou, výluh, olovo

ABSTRACT

The aim of this work was to develop an alkali activated matrix based mainly on fly ash, to determine the ability to fix lead in these matrices, the impact of added lead on mechanical properties and to reveal the way of lead fixation in these matrices. The matrices consisted mainly of fly ash (four from fluidized bed combustion, one pulverized coal combustion) with an admixture of blast furnace slag and sodium silicate as an activator. Leachates were prepared on the basis of the ČSN EN - 12457-4 standard, lead concentrations in them were measured using an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma. The strengths of the samples were measured after 28 days. Images, element maps and element spectra were taken to determine the structure using a scanning electron microscope with an electron dispersion spectrometer, the samples were analyzed on an infrared spectrometer with a Fourier transform, X-ray diffraction analysis and electron spectroscopy for chemical analysis were also used. The individual measurements showed that lead is accumulated in the form of hydroxide. The impact of lead doping on strength of the matrix was different for individual samples. Matrices from both types of fly ash released minimal amounts of lead into leachates, so it is possible to use them to fixate lead.

KEYWORDS

Alkali activated materials, inhibition, fly ashes, leachate, lead

CÁBA, Vladislav. *Fixace olova v alkalicky aktivovaných materiálech na bázi různých typů popílků* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123807>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Koplík.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych tímto poděkovat svému vedoucímu Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D. za trpělivost, ochotu a odborné rady při konzultacích. Dále bych rád poděkoval projektu Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, za jehož podpory tato diplomová práce vznikla.

Obsah

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Alkalicky aktivované materiály	9
2.2	Pevné složky	9
2.2.1	Strusky	9
2.2.2	Popílky.....	10
2.3	Alkalický aktivátor.....	15
2.3.1	Alkalické hydroxidy	15
2.3.2	Alkalické křemičitany.....	16
2.4	Alkalická aktivace.....	17
2.4.1	Popílky.....	17
2.4.2	Struska	19
2.4.3	Směsi prekurzorů.....	20
2.5	Inhibice	21
2.5.1	Olovo	21
3	Experimentální část.....	23
3.1	Použité materiály	23
3.1.1	Popílky a struska.....	23
3.1.2	Vodní sklo.....	28
3.2	Příprava vzorků.....	28
3.3	Použité analytické metody	29
3.3.1	Pevnostní zkoušky	29
3.3.2	Rentgenová difrakční analýza	29
3.3.3	Rastrovací elektronový mikroskop.....	30
3.3.4	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	31
3.3.5	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	32
3.3.6	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu	33
4	Výsledky a diskuze.....	34
4.1.1	Pevnostní zkoušky	34

4.1.2	Rentgenová difrakční analýza	35
4.1.3	Rastrovací elektronový mikroskop	36
4.1.4	Měření pH	51
4.1.5	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	52
4.1.6	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	52
4.1.7	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu	54
5	Závěr	56
6	Seznam Použitých zdrojů	58
7	Seznam zkratk	63
8	Seznam příloh	64
9	Přílohy	65

1 ÚVOD

V současnosti je produkováno mnoho odpadních látek z různých odvětví, mezi nimi se nachází i toxické těžké kovy, které je nutné bezpečně skladovat. Běžnou praxí je uzavírat tento nebezpečný odpad do běžného portlandského cementu. Snaha snižování emisí oxidu uhličitého, které u výroby portlandského cementu nejsou zanedbatelné, vede k výzkumu jiných pojiv, které by mohly portlandský cement nahradit a tím snížit jeho spotřebu.

V posledních letech se výrazně rozvinul výzkum alkalicky aktivovaných materiálů, jelikož jako základ pro tyto materiály je možné využívat odpadní materiály jako jsou popílký, které jsou produktem spalování v elektrárnách, nebo vedlejší produkty jako například strusky, vznikající při výrobě surových kovů a některých nekovů. Některé z těchto materiálů se už osvědčily při zlepšování vlastností portlandského cementu jako příměsí, hlavně ke snížení ceny výsledného produktu.

Jelikož alkalicky aktivované materiály tuhnou a tvrdnou naprosto rozdílným způsobem než portlandský cement, je možné, že tyto materiály budou efektivnější při skladování nebezpečného odpadu. Avšak popílký a strusky jsou pouze odpadním produktem, jednotlivé vzorky se mohou výrazně lišit složením, což vede k obtížnostem při používání.

Cílem této práce je zjistit optimální receptury a použitelnost vyvinutých alkalicky aktivovaných matric na bázi různých typů popílků, pro skladování nebezpečného odpadu obsahujícího olovo.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Alkalicky aktivované materiály

Za alkalicky aktivovaný materiál jsou považovány všechny pojivové systémy uplatňující reakci alkalického aktivátoru s pevným prekurzorem. Jako alkalický aktivátor může vystupovat jakákoliv rozpustná sloučenina alkalického kovu, například křemičitany. Jako pevný prekurzor slouží směsi látek obsahující oxid křemičitý a oxid hlinitý. Tyto sloučeniny jsou důležité k vytvoření polymerní struktury, kterou jsou alkalické materiály charakteristické. Běžně používané suroviny bývají hlavně metakaolin (dává vzniku geopolymérům – podskupina alkalicky aktivovaných materiálů), přírodní pucolány, struska ze zpracování kovů (hlavně ze zpracování železa z vysoké pece) a elektrárenské popílký (odpadní materiál vznikající při spalování v elektrárnách)[1].

2.2 Pevné složky

V současnosti je snaha co nejvíce využívat vedlejší produkty, jako jsou struska nebo elektrárenské popílký. Proto je tato práce zaměřena na tyto pevné prekurzory. Jak struska, tak popílký obsahují dostatečné množství oxidu křemičitého a hlinitého, které jsou důležité pro alkalickou aktivaci. Strusky používané při alkalické aktivaci pocházejí hlavně ze zpracování železa, případně mědi, niklu a jiných kovů. Všechny strusky se liší složením od popílků především vyšším obsahem vápníku. Díky tomu alkalická aktivace strusky probíhá jinak než u popílků. Popílký lze rozdělit do dvou skupin na základě různých technologií, které byly použity při jejich vzniku. Tyto technologie mají přímý vliv na spalovací teplotu, tím i na tvar a velikost částic popílků, a na fázové složení. Kombinací těchto surovin při alkalické aktivaci, lze dosáhnout zlepšení některých vlastností výsledného pojiva, například přidavek popílků k vysokopevní strusce vede ke zvýšení objemové stability nebo naopak přidavek strusky ke fluidnímu popílků vede ke zvýšení pevností materiálu. Mimo alkalickou aktivaci jsou tyto suroviny používány jako příměsi k portlandskému cementu, především ve snaze snížení ceny. Přidavek strusky nebo popílků k portlandskému cementu může také vést například ke zvýšení chemické odolnosti.[1]

2.2.1 Strusky

Při výrobě různých kovů i nekovů vzniká struska jako vedlejší produkt. Jedná se především o výrobu železa, oceli, titanu, mědi, niklu a fosforu. Každá struska má složení závislé na charakteru výroby, při kterém vzniká.[1]

Struska při výrobě slouží k čištění a ochraně vyráběného kovu, bez ní by produkt na vzduchu zpětně oxidoval. Také se ve strusce usazuje přebytečný oxid křemičitý, nezreagovaný (po reakci se sírou), oxid vápenatý, oxid hlinitý nebo oxid hořečnatý. Aby vznikla struska ve vysokých pecích, je potřeba přidat ke koksů struskotvorné přísady, nejčastěji vápenec.

Při tzv. odpichu se odebírá zároveň kov i struska. Díky rozdílné hustotě je možné odebírat kov z dolní části odváděcího žlabu, zatímco je struska odebírána z horní části. [2]

Velká část strusky bývá často amorfni. V závislosti na zpracovávané rudě se ve strusce vyskytují nejčastěji titaničitý, hlinitý, oxidy železa, vápenatý, hořečnatý, popřípadě fosforečný, sodný či draselný a křemičitý. Dále bývají obsaženy sulfidy, popřípadě i elementární kovy. Díky tomuto složení strusky často vykazují hydraulické vlastnosti. S rostoucí bazicitou strusky rostou hydraulické vlastnosti. Bazicita strusky se určuje podle vzorce (1). V čitateli jsou zásadité oxidy vápenatý a hořečnatý, naopak ve jmenovateli kyselé oxidy křemičitý a hlinitý. Struska je zásaditá právě tehdy, když $M_z > 1$. [1]

$$M_z = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (1)$$

Ke srovnávání strusek a odhadu mechanických vlastností slouží také modul kvality určovaný podle vzorce (2). V čitateli jsou oxidy vápenatý, hořečnatý a hlinitý, naopak ve jmenovateli oxidy křemičitý a titaničitý. Avšak korelace mezi těmito moduly a pevnostmi nebývá vždy přesná.[3]

$$M_Q = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + TiO_2} \quad (2)$$

Na hydraulické vlastnosti strusky má také velký vliv chlazení. Při pomalém chlazení se stabilizují minerály, které pak nevykazují hydraulické vlastnosti, například gehlenit (C_2AS) a wollastonit (β -CS). Naopak při rychlém chlazení struska obsahuje vysoké procento skelné fáze. Proto je potřeba strusku chladit rychle, často se tak dělá při granulaci či zpracování na pelety. Struska je chlazená studenou vodou a většinou pod tlakem. Granulovaná struska má více vlhkosti (až ke 30 %), proto se více využívají pelety, které mají obsah vody okolo 10 %. Vlhkost pak ovlivňuje energetickou náročnost při mletí a sušení.[2]

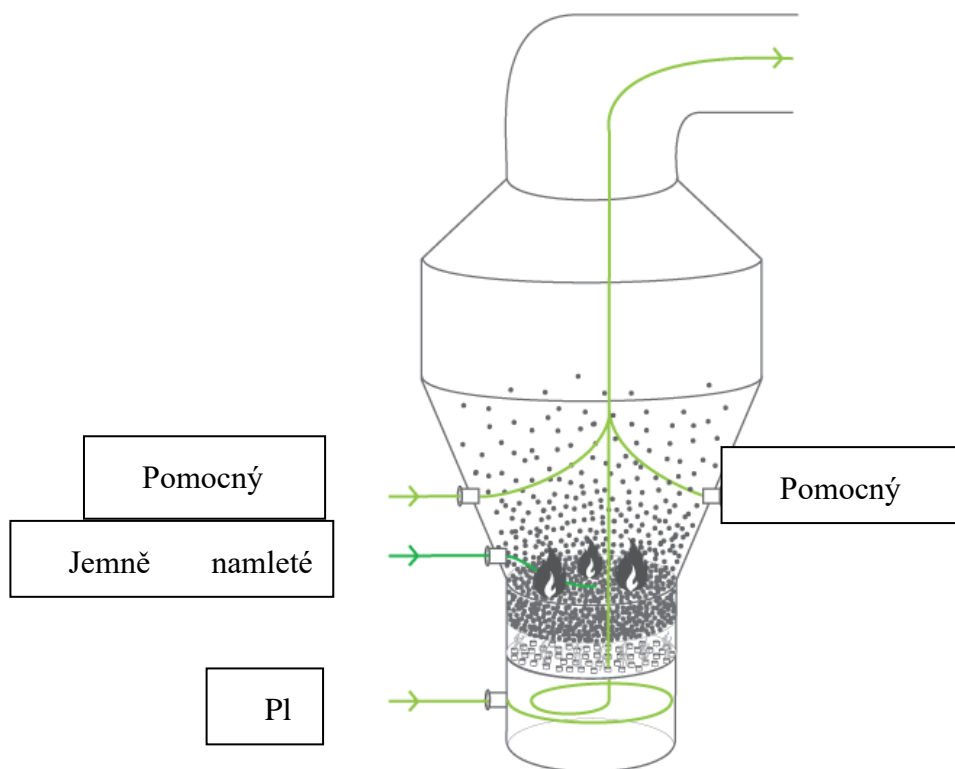
2.2.2 Popílky

Popílek je pevný zbytek po spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Díky rychlému chlazení mají popílky převážně amorfni složení. Popílky se dají rozdělit podle dvou hledisek, a to podle způsobu spalování na fluidní popílky a vysokoteplotní popílky, nebo podle místa odběru popílku na úletový popílek a ložový popílek. [4][5][6][7][8]

Fluidní spalování probíhá ve fluidním kotli. Nejdůležitější částí je speciální rošt, tzv. fluidní lože, kde se palivo (jemně namleté uhlí) uvádí do vzhos. Díky tomuto roštu je možné kontinuálně přivádět palivo a zároveň je umožněn přístup vzduchu, pomocí kterého se palivo provzdušňuje. Vzduch je současně zdrojem kyslíku pro spalování. Palivo je uvedeno do vzhos tehdy, když je odpor proudu vzduchu vůči částicím paliva přibližně roven tíze částic. Částice

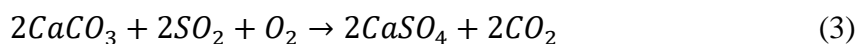
v proudu vzduchu se pak chovají jako kapalina. Na Obr. 1 lze vidět jednoduché rozložení fluidního roštu, kde je ze spodu přiváděn nosný plyn, který uvádí do vznosu jemně namleté palivo. [4][5][6][7]

Ve fluidním kotli je možné spalovat palivo při výrazně nižších teplotách – už při 850 °C. To je způsobeno tím, že částice paliva se od sebe navzájem vzdalují, a tím dochází k dobrému kontaktu s fluidizačním médiem, což vede k intenzivní výměně tepla. Kvůli nižším teplotám může docházet k nedokonalému spalování, naopak se ale uvolňuje mnohem méně oxidů dusíku. [4][5][6][7]



Obr. 1: Fluidní rošt [9]

Za účelem snížení emisí oxidu siřičitého se k palivu přidávají aditiva. Hlavní složkou aditiv je vápenec, který funguje jako sorbent pro oxid siřičitý. Při adsorpci dochází k přeměně oxidu siřičitého na síran vápenatý podle rovnice (3).



Přidaná aditiva do směsi mají velký vliv na prvkové složení fluidního popílku. V tab. 1 lze vidět složení fluidního popílku; nejvíce zastoupenou sloučeninou je oxid vápenatý. Proto se fluidní popílky, při použití jako pevný prekurzor pro alkalicky aktivované materiály, chováním značně liší od vysokoteplotních popílků, které vápník obsahují v minimálním množství. Díky

přídavku vápníku ve formě vápence nevykazují fluidní popílky pouze pucolánové vlastnosti, ale také hydraulické vlastnosti, avšak jen v omezené míře.[5][10][11][12]

V dnešní době je výzkum alkalicky aktivovaných materiálů zaměřen právě na popílky, komerčnímu využívání však zatím brání mnoho faktorů. Hlavním faktorem jsou velice proměnlivé vlastnosti jednotlivých popílků, které vedou k tomu, že nelze standardizovat receptury. Alkalická aktivace má různý průběh, a tudíž i výsledek.[13]

Tab. 1: Příklad složení fluidního popílku[11]

Prvek	Zastoupení [%]
SiO ₂	24,4
Al ₂ O ₃	9,56
CaO	32,52
Fe ₂ O ₃	8,64
SO ₃	18,21
MgO	3,82
Na ₂ O	0,12
K ₂ O	1,18
P ₂ O ₅	0,1
TiO ₂	0,41
Loss on ignition	8,3

Vysokoteplotní popílek vzniká při vysokoteplotním spalování při teplotě 1150–1750 °C. Typy kotlů pro vysokoteplotní spalování lze rozdělit na základě konstrukce ohniště na roštové a práškové kotle. Hlavní dopad jednotlivých typů kotlů je na přípravu paliva. U roštových kotlů se spalují kusové uhlí, biomasa, popřípadě komunální odpad, zatímco pro práškové kotle se používá mletý uhelný prach. Díky několikanásobnému zvýšení měrného povrchu uhlí pomletím se doba spalování sníží na jednotky sekund; u roštových kotlů se doba spalování stejného množství pohybuje v desítkách minut [5][14].

Na základě složení se vysokoteplotní popílek dá rozdělit mezi dvě třídy, a to třídy C a F dle americké normy ASTM C 618. Toto rozdělení je založeno hlavně na rozdílném obsahu vápníku. Popílky třídy C mají vyšší obsah oxidu vápenatého, díky tomu tyto popílky po smíchání s vodou vytváří cementovou pastu. Avšak po vytvrnutí tento materiál dosahuje pouze malých pevností. Tyto popílky jsou také využívány pro výrobu cihel. Vysokoteplotní popílek třídy F má menší obsah oxidu vápenatého, sám o sobě po smíchání s vodou netvoří cementovou pastu a následně netvrdne, avšak tento popílek lze aktivovat, například vodním

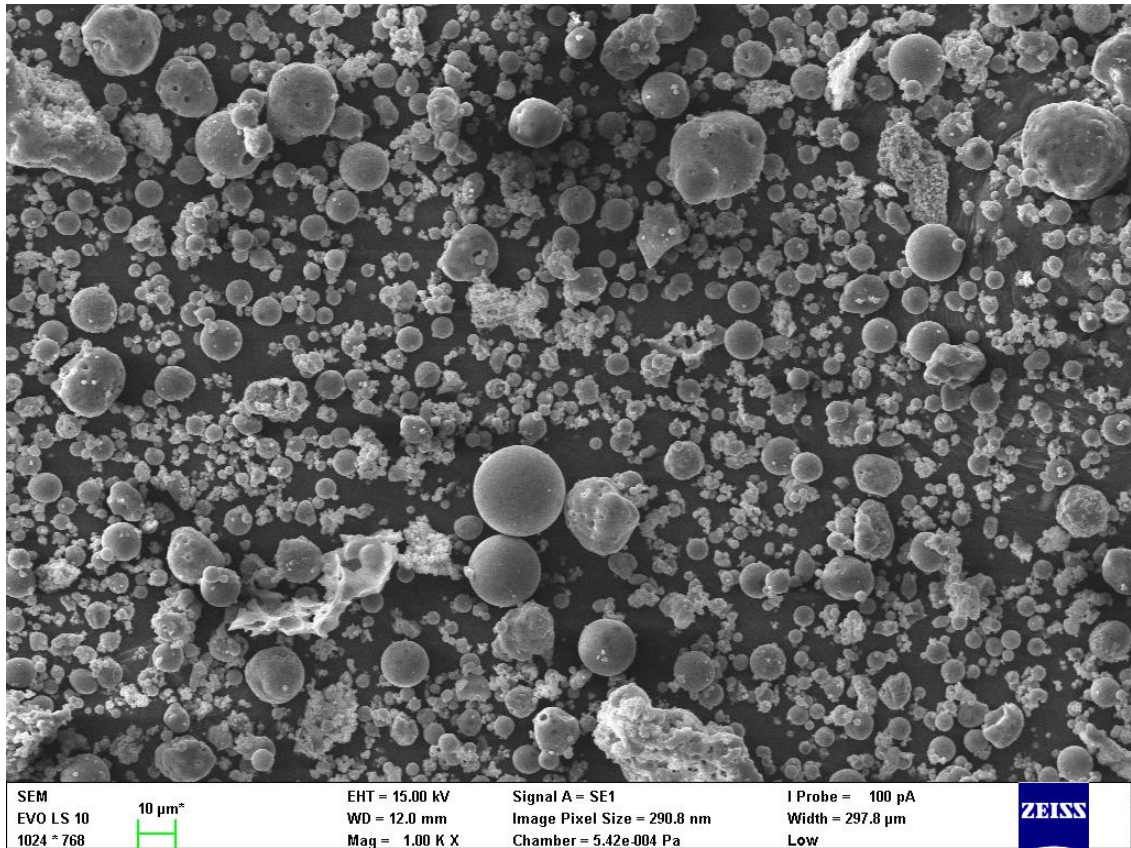
sklem (Na_2SiO_3). Lze ho také používat jako příměs do portlandského cementu. Příklady složení jednotlivých tříd vysokoteplotního popílku jsou uvedeny v Tab. 2.[15]

Tab. 2:Příklad složení vysokoteplotního popílku[11]

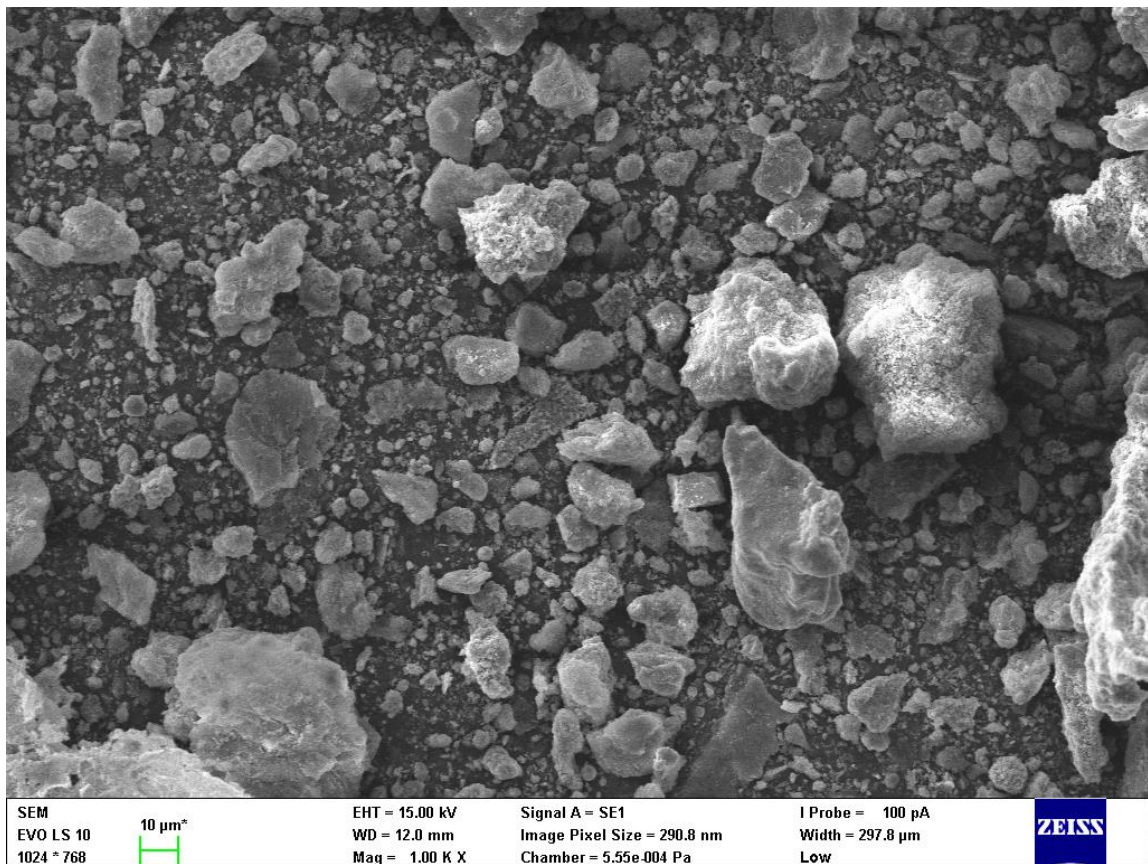
Prvek	Zastoupení [%]	
	Popílek třídy C	Popílek třídy F
SiO_2	42,78	45,07
Al_2O_3	22,27	19,10
CaO	18,34	3,33
Fe_2O_3	6,51	18,76
SO_3	1,06	0,94
MgO	4,44	0,86
Na_2O	1,44	0,37
K_2O	1,22	2,40
P_2O_5	0,95	0,20
TiO_2	1,38	1,24
Loss on ignition	0,43	1,32

Při srovnání složení fluidních popílků (Tab. 1) se složením vysokoteplotních popílků (Tab. 2) si lze všimnout největšího rozdílu v zastoupení oxidu křemičitého, hlinitého, vápenatého a sírového. Díky vyššímu obsahu oxidu křemičitého, hlinitého a vápenatého, pojiva čistě z vysokoteplotních popílků dosahují větších pevností než pojiva z fluidních popílků. Nižší obsah oxidu sírového je způsoben odsiřováním, u vysokoteplotního spalování probíhá odsiřování spalin, zatímco u fluidního dochází k odsiřování během spalování, a tudíž se vzniklý oxid sírový ukládá v popílku.[5][11]

Fluidní a vysokoteplotní popílky se liší nejen složením, ale také strukturou. Na Obr. 2 je mikroskopický snímek vysokoteplotního popílku, kde lze vidět hladké sférické částice o různých velikostech. Zatímco na Obr. 3 je mikroskopický snímek fluidního popílku, kde jsou patrné hrubé, vločkovité a nepravidelné částice různých velikostí. Jelikož při vysokoteplotním spalování se dosahuje vyšších teplot, mají částice dostatek energie k přetvarování na tvar s nejmenším povrchovým napětím.[10][16]



Obr. 2: Mikroskopový snímek vysokoteplotního popílku[17]



Obr. 3: Mikroskopový snímek fluidního popílku[17]

Popílký lze rozdělit i podle místa odběru daného popílku na úletový a ložový popílek. Rozdíl mezi nimi je ten, že úletový popílek je unášen ze spalovací komory spaliny a následně je zachycován na filtrech pevných částic, zatímco ložový popílek padá na dno spalovací komory [18].

Úletové popílký jsou složením a strukturou podobné přírodnímu sopečnému popel. Jedná se o jemnou a lehkou frakci převážně prachového charakteru. Složení většinou sestává z oxidu křemičitého (SiO_2), oxidu hlinitého (Al_2O_3), oxidů železa (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) a ve stopových množství bývají obsaženy i arsen, beryllium, bor, chrom, rtuť a další kovy. Zastoupení těchto látek je úzce spjaté se složením spalovaného uhlí, tudíž je poměr jednotlivých složek u každého popílku jiný. U popílků z fluidního spalování je navíc obsažen ještě oxid vápenatý (CaO) a síran vápenatý (CaSO_4), jelikož se ke spalovanému uhlí přidává vápenec [18].

Ložový popílek obvykle tvoří přibližně 20 % vzniklého popílku při spalování uhlí. Jedná se o hrubější a těžší frakci popílku, bývá porézní s podílem amorfni skelné fáze. Při využití popílku jako pevného prekurzoru pro alkalickou aktivaci je nutné, kvůli relativně větší velikosti částic, popílek nejprve pomlet. Ložový popílek může také obsahovat těžké kovy, ty mohou mít negativní vliv na reakce probíhající při alkalické aktivaci, a tím zhoršit mechanické vlastnosti vnitřní struktury výsledného cementu. Těžké kovy se také mohou uvolňovat do okolí. Je nutné kontrolovat vyluhovatelnost těchto materiálů, kvůli bezpečnosti [16].

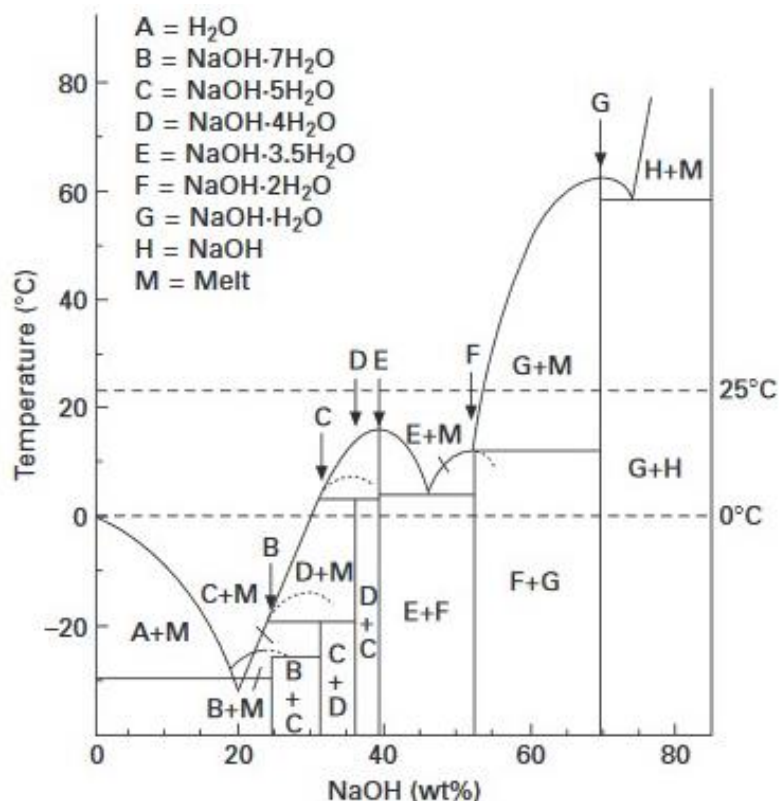
2.3 Alkalický aktivátor

Jako alkalický aktivátor může být použita prakticky jakákoliv látka, která bude obsahovat kation alkalického kovu (nejčastěji draselný nebo sodný), bude dobře mísitelná, bude zvyšovat pH směsi a urychlovat rozpouštění pevných složek. Proto se používají například alkalické hydroxidy, křemičitany, uhličitaný, sírany, hlinitany nebo oxidy [2].

2.3.1 Alkalické hydroxidy

Při využívání alkalických hydroxidů jako aktivátorů je potřeba přihlédnout hlavně ke dvěma faktorům, vysoké směšovací teplo uvolňované při rozpouštění a ředění. Vysoké směšovací teplo může vést až k odpařování přidávané vody, což může vést ke změně receptury. Hydroxidy jsou navíc vysoce korozivní, což omezuje převod celého procesu z laboratorního do výrobního měřítka [19].

Nejčastěji používanými hydroxidy jsou hydroxid sodný nebo draselný. Tyto hydroxidy jsou vybrány kvůli jejich relativně vysoké rozpustnosti ve vodě. V porovnání s hydroxidem lithným, který má rozpustnost přibližně 5,4 mol/kg, hydroxidy sodný nebo draselný rozpustnosti přes 20 mol/kg. Dalším faktorem je také jejich cenová dostupnost. Hydroxid sodný má tu nevýhodu, že při snižování teploty prudce klesá i rozpustnost, což neplatí pro hydroxid draselný. Další výhodou hydroxidu draselného oproti sodnému je jednoduchý fázový diagram systému s vodou. V systému $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ (viz Obr. 4) vzniká celá řada hydrátů, což může komplikovat využití hydroxidu sodného [2][19].



Obr. 4: Fázový diagram systému NaOH-H₂O[19]

2.3.2 Alkalické křemičitany

Další často využívanou skupinou alkalických aktivátorů jsou alkalické křemičitany. Stejně jako u hydroxidů jsou nejvíce používány křemičitany sodné a draselné (lithné nejsou dost rozpustné, rubidné a cesné jsou příliš drahé na výrobu).[2]

Alkalické křemičitany se skládají z vody, oxidu křemičitého a oxidu alkalického kovu. Poměr těchto složek přímo ovlivňuje vlastnosti směsi. Aby směs byla stabilní a měla přiměřenou viskozitu, je potřeba, aby se poměr oxidu alkalického kovu ku oxidu křemičitému pohyboval v rozmezí 1,60–3,85. S tímto poměrem se vyrábí většina komerčních alkalických křemičitanů. Alkalické křemičitany mimo tento rozsah pak kromě nestabilního složení a příliš vysoké viskozity mohou nevhodně krystalizovat, a kvůli tomu jsou nevhodné pro použití k alkalické aktivaci. Oxid křemičitý v roztoku se vyskytuje v mnoha variacích krátkých řetězců, případně cyklů, ty se pak zapojují do vznikající polymerní struktury, což je velkou výhodou těchto aktivátorů. Hodnota pH těchto směsí se stabilizuje přibližně v rozsahu od 11,0 do 13,5. Směs je stabilizována na tomto pH kvůli orthokřemičité kyselině Si(OH)₄, která se při nižším pH rozkládá zpět na oxid křemičitý a vodu. Při alkalické aktivaci je vysoké pH vyžadováno, aby mohly být původní vazby pevného prekurzoru narušeny a mohl tak vzniknout pomocí polykondenzace gel, který následně tvrdne a tuhne v pevnou strukturu. Nevýhodou využívání křemičitanů je manipulace s nimi, která je trochu obtížnější kvůli vysoké viskozitě. Při porovnání viskozity dvou nejvíce používaných křemičitanů – sodné vodní sklo a draselné vodní sklo – dosahují draselné směsi, o podobném složení jako sodné, nižších viskozit, tudíž

by byly vhodnější pro používání. V laboratorním měřítku, kdy je snaha mít nejmenší poměr aktivátor ku pojivu (activator/binder), je vhodnější využívat draselné roztoky. Avšak v průmyslovém měřítku hraje velkou roli cena, kde jsou sodné roztoky mnohem levnější [2][19].

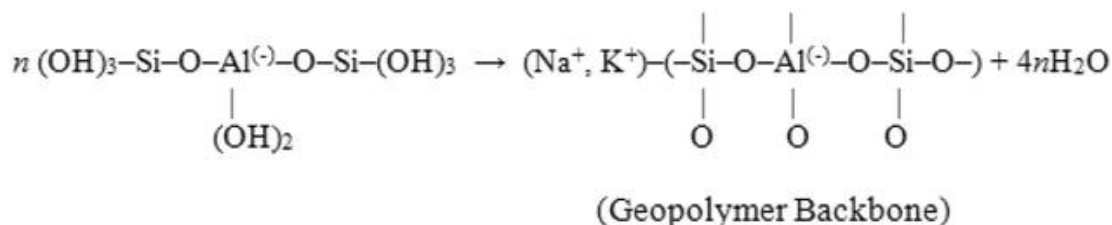
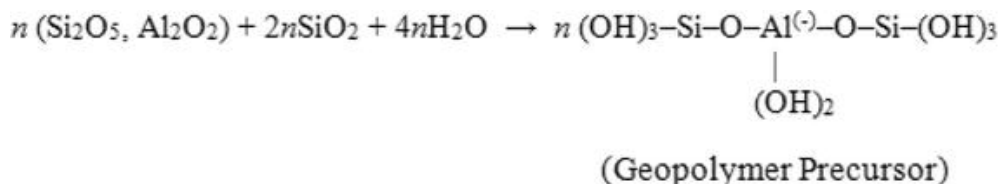
2.4 Alkalická aktivace

2.4.1 Popílký

Proces alkalické aktivace popílků je možné rozdělit do tří etap. V průběhu těchto kroků dochází k sérii destruktivních a následně kondenzačních reakcí. Prvně se vytvářejí převážně nestabilní produkty, které pak přecházejí v tixotropní koagulační struktury a následně kondenzují v hydratované produkty.[19]

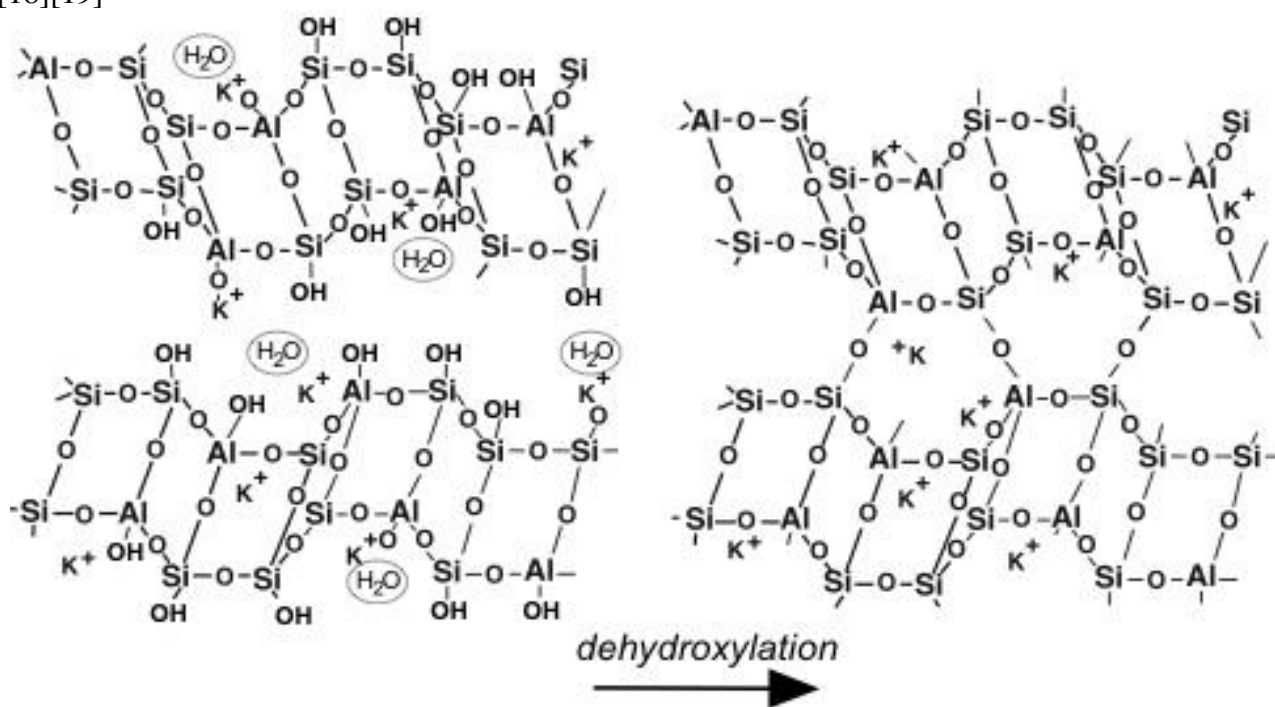
Při první etapě dochází k narušení původních vazeb. Štěpení vazeb probíhá hlavně mezi křemíkem, hliníkem a kyslíkem. Ke štěpení vazeb dochází jak v kapalně, tak v pevné fázi. V popílků dochází k narušení konkrétně těchto vazeb: Si-O-Si, Al-O-Al a Al-O-Si. Ke štěpení vazeb může dojít pouze při změně podmínek. Při této reakci je štěpení vazeb vyvolané změnou iontové síly roztoku. Při alkalické aktivaci je tato změna dosažena přidáváním alkalických kovů, což jsou ionty odevzdávající elektrony. Přidání alkalických kovů způsobí redistribuci elektronové hustoty na křemíku, případně na hliníku. Důsledkem je pak již zmíněné štěpení vazeb Si-O, případně Al-O. Zvýšení stupně hydroxylace umožňuje vznik nestabilních komplexů. Tyto nestabilní komplexy pak přecházejí v kyselinu orthokřemičitou ($\text{Si}(\text{OH})_4$) a anionty Si-O^- , obdobně se přetvářejí i vazby Al-O. Komplexů hliníku se objevuje ve směsi více druhů, výskyt jednotlivých komplexech je závislý na pH, jedná se o tyto komplexy: $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. Všechny tyto meziprodukty v kapalně fázi vytvářejí substanci s podobnou funkcí, jakou má C-S-H gel v portlandském cementu. Gel také umožňuje volný pohyb produktů. Alkalické kovy nevytvářejí v tomto kroku nové sloučeniny, tudíž fungují pouze jako katalyzátory pro dané reakce. [18]

Druhým krokem je sdružování nově vzniklých produktů, které pak vede k polykondenzaci. Kyselina orthokřemičitá je slabá kyselina. Aby mohla disociovat a následně kondenzovat v dimery, je důležité vysoké pH. Proto v tomto kroku hydroxylový ion (OH^-) funguje jako katalyzátor. Stabilita produktů a probíhající procesy jsou přímo ovlivněny koncentrací alkalických kovů. Z úbytku pH v kapalně fázi v průběhu tohoto kroku lze odvodit mechanickou sílu výsledného materiálu. To je pravděpodobně způsobeno absorpcí a interakcí alkalických kovů s hydrokřemičitany a hydroalumino-křemičitany. Alkalické kovy se v tomto kroku podílejí na vytváření struktury, jelikož jsou důležité při vyrovnávání negativního náboje, který je vytvářen komplexy hliníku. Jelikož se jedná o kondenzaci, je při této reakci uvolňována voda. Voda vzniká díky dehydroxylaci. Rovnice popisující průběh těchto dvou kroků, při kterých vzniká základní struktura geopolymery, jsou znázorněny na Obr. 5.[19]



Obr. 5: Aktivace a vznik polymerní struktury [20]

Třetím krokem je dokončení mikrostruktury. Při tomto kroku také dochází k vytvoření jednotlivých mineralogických produktů. Mineralogické složení závisí především na složení vstupní pevné fáze, typu alkalického aktivátoru, a také na vytvrzovacích podmínkách. V tomto kroku se opět uplatňuje dehydroxylace, pomocí které se vytváří vazby mezi jednotlivými oligomery vzniklými v předchozím kroku. Vytváření vazeb mezi oligomery je popsáno na Obr. 6.[18][19]

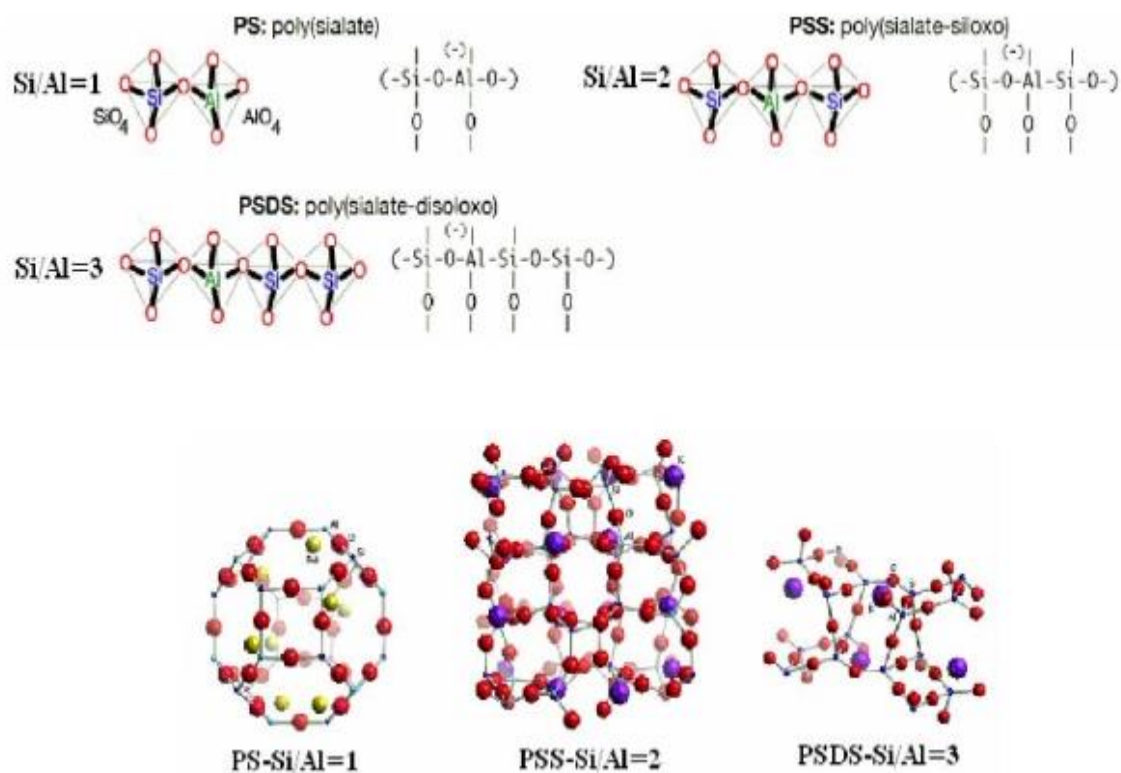


Obr. 6: Vytváření 3D struktury [21]

Díky podobné struktuře vytvářejí atomy křemíku a hliníku tetraedrické struktury. Pro vznikající strukturu je důležitý poměr křemíku ku hliníku, jelikož podle tohoto poměru vznikají různé základní jednotky. Při poměru 1:1 vzniká poly(sialat) (PS), při poměru 2:1

poly(sialat-siloxo) (PSS) a při poměru 3:1 poly(sialaty-disiloxo) (PSDS). Tyto základní jednotky pak tvoří rozdílné výsledné struktury, jak je zobrazeno na Obr. 7.[18]

Jednotlivé základní jednotky mají rozličný dopad na morfologii, pevnost a obecné chování materiálu. Délka řetězce základních jednotek je přímo úměrná poměru křemíku a hliníku. Struktury vznikající z delších řetězců mají menší hustotu, jelikož jsou méně zesíťované. To vede ke vzniku materiálů, které jsou elastičtější, tvárnější a mají vyšší pevnosti v ohybu. Materiály s poměrem blízcím se 1:1 mají větší hustotu. Větší hustota vede ke křehčímu materiálu a vyšším pevnostem v tlaku. U materiálů vznikajících s větším poměrem než 3:1 se uplatňuje tendence, že s rostoucím poměrem dochází ke zmenšování hustoty, zvětšování elastičnosti a tvárnosti, zlepšování pevnosti v ohybu.[18]



Obr. 7: Struktury vytvářené při různých poměrech křemíku a hliníku [18]

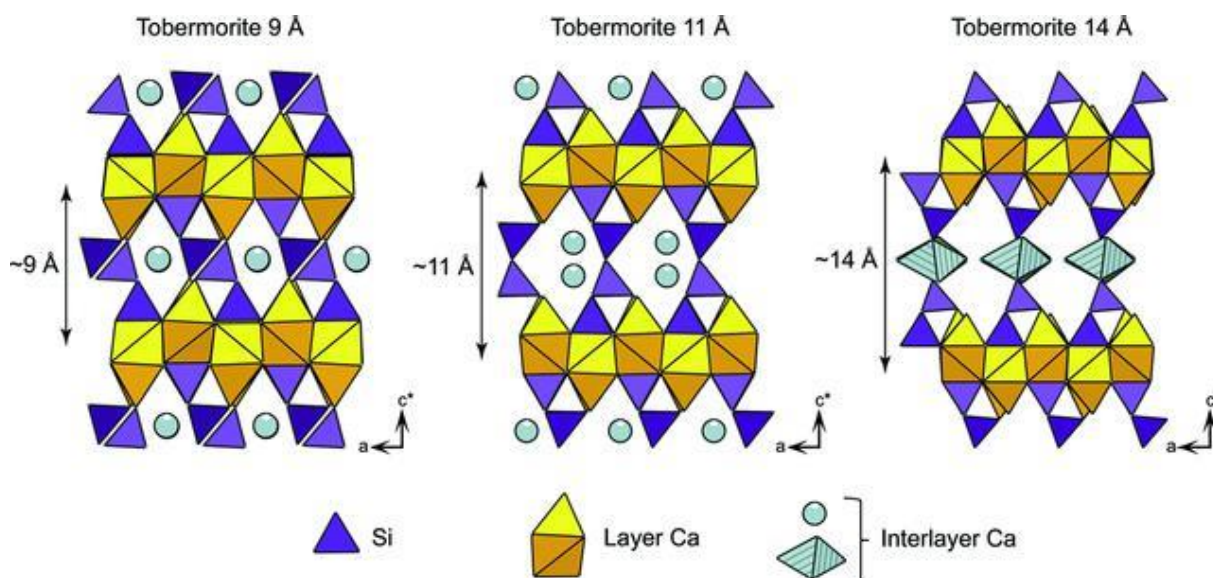
Na Obr. 7 jsou vyobrazeny dokonalé struktury. Používáním materiálů vznikajících jako vedlejší produkty, jakožto základ pro alkalicky aktivované matrice znamená, že struktury, které vznikají, nejsou jako na Obr. 7. Dochází k neúplnému zreagování všech oxidů. Dále pak popílký obsahují nečistoty (další oxidy – například oxid železitý a jiné ionty), které se mohou zabudovávat do struktury a vytvářet tak deformace a nepravidelnosti.[18]

2.4.2 Struska

Alkalická aktivace strusky se skládá z mnoha různých procesů. Hlavní jsou tyto čtyři: rozpuštění skelné fáze, nukleace a růst počátečních pevných fází, interakce a mechanické

propojování na hranicích vzniklých pevných fází a probíhající reakce přes chemickou rovnováhu a difúzi reaktantů skrze vznikající produkty v průběhu tvrdnutí. [1]

Hlavním produktem alkalicky aktivované strusky je C-A-S-H gel, sekundární produkt se liší v závislosti na prvkovém složení směsi strusky s aktivátorem. Pro strusku aktivovanou pomocí hydroxidu sodného je typický monosulfát (AFm), pro strusku aktivovanou křemičitany monosulfát obsahující křemík, pro strusky s vysokým obsahem oxidu hořečnatého pak hydrotalcit ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a pro strusky s vysokým obsahem oxidu hlinitého a obsahem $\text{MgO} < 5\%$ jsou typické zeolity, například gismondin ($\text{Ca}_2(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{O}_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) a garronit ($\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$). Aktivátor má vliv i na C-A-S-H gel, strusky aktivované hydroxidy mají C-A-S-H gel s vyšším poměrem vápníku ku křemíku a více uspořádanou strukturu než při aktivaci křemičitany. Menší uspořádanost u strusky aktivované křemičitany je způsobena větší dostupností různých variací krátkých řetězců oxidu křemičitého v roztoku. Struktury vznikajícího C-A-S-H gelu jsou podobné strukturám tobermoritu (Obr. 8).[1]



Obr. 8: Tři hlavní struktury tobermoritu [22]

2.4.3 Směsi prekurzorů

V mnoha studiích je k popílkům přidáváno malé množství strusky k urychlení a navýšení vývoje pevností vzorků, kdy už 4 % přídavek strusky mělo za důsledek zvýšení pevností o více jak 40 % po 14 dnech. Při těchto testech bylo zjištěno, že velký vliv na vytvrzování má i teplota. Teplota při vytvrzování určuje, který mechanismus vytvrzování bude upřednostněn. Při nižších teplotách je upřednostněno vytvrzování strusky, zatímco při vyšších teplotách jsou upřednostněny reakce popílků. Důležitá je i vlhkost při tvrdnutí. Nízká vlhkost vede ke ztrátě vody ze směsi a tím zpomalení reakcí, naopak uložení ve vodě vede k vyluhování alkálií ze směsi a tím ke zhoršení mechanických vlastností.[1]

Vzhledem k rozdílným strukturám, které jsou typické pro jednotlivé prekurzory (struktury podobné zeolitu u popílků a struktury podobné tobermoritu u strusek), je snaha nalézt

synergii v hydrataci obou systémů v jedné směsi. Důležitou roli hraje pH, které určuje stabilitu vznikajících fází. Pokud by bylo pH příliš vysoké, veškerý reaktivní vápník by se vysrážel jako portlandit a nepodílel se na tvorbě C-S-H gelu. Vznik portlanditu jako sekundárního produktu se objevuje i u směsí s vysokým podílem Ca/Si při nedostatku hliníku.[1]

2.5 Inhibice

V mnoha odvětvích průmyslu vzniká toxický odpad, se kterým je nutné bezpečně naložit, aby se nedostal do kontaktu s ekosystémem, a tím ho narušil. Jedná se především o těžké kovy, které mají pro většinu živých organismů, včetně lidí, negativní dopad na jejich zdraví.

K inhibici nebezpečného odpadu se využívá dvou procesů – stabilizace a solidifikace. Tyto pojmenování zahrnují různé techniky a postupy, jako například vitrifikace, solidifikace pomocí emulsního asfaltu, bitumenace a jiné [25]. Stabilizace je proces, při kterém se pomocí chemických reakcí sníží nebezpečnost odpadu tím, že se sníží rozpustnost, nebo se toxický odpad přemění na méně toxickou formu. Při stabilizaci nemusí dojít k fyzické změně odpadu, která by vedla k lepší manipulaci. Pro zjednodušení práce s toxickým odpadem je potřeba jej převést do pevného skupenství, k čemuž slouží solidifikace. Pomocí solidifikace je nebezpečný odpad zapouzdřen v matrici. Tento proces nemusí zahrnovat chemickou reakci mezi odpadem a matricí. Výsledek po solidifikaci může mít podobu souvislého bloku, materiálu podobného jílu nebo granulovaného produktu. Tyto materiály bývají někdy povrchově upraveny tak, aby se snížilo možné uvolnění uchovávaného odpadu. Využívá se potahování materiálem s nízkou propustností atp. Tyto technologie nejsou vůči toxickému odpadu destruktivní, pouze snižují mobilitu a toxicitu. Materiály vznikající po stabilizaci a solidifikaci je možné ponechat na skládce, případně je využít ke konstrukčním účelům. Nejčastěji se využívá portlandský cement. Je využíván kvůli cenové dostupnosti a vysokému pH, při kterém je mnoho toxických kovů účinně fixováno srážecími a sorpčními reakcemi.[20][23][24]

Dosavadní výzkumy ukazují, že tyto procesy jsou založeny na vysrážení nerozpustných solí daných kovů, zatímco jsou pevně zapouzdřeny právě v portlandském cementu. U většiny těžkých kovů jsou nejméně nerozpustné látky hydroxidy, které dosahují nejmenších rozpustností při vysokém pH. Tím jsou prvky vázány v cementu jak fyzikálně, tak chemicky. Díky této skutečnosti jsou dané materiály odolnější k výluhu fixovaných prvků. Velmi efektivně jsou takto fixovány kationty některých kovů, například kationty olovnaté, kadmennaté nebo měďnaté.[20][24]

2.5.1 Olovo

Olovo bylo využíváno již od starověku. V Egyptě sloužilo jako glazura, v Římské říši pak hlavně pro výrobu potrubí. Olovo se řadí mezi toxické těžké kovy. Olovnaté ionty i elementární olovo v organismu inhibuje mnoho enzymatických reakcí. Kvůli jeho toxicitě je nutné, aby se olovo neuvolnilo do volné přírody, především aby nebyly kontaminovány vodní zdroje. Olovnaté ionty jsou ve vodném prostředí velmi stabilní.[26]

Toxicita olova v lidském těle způsobuje hlavně poškození mozku a ledvin. Olovnaté ionty se mohou chovat podobně jako vápník, a tím se můžou dostat k neuronům, kde poškozují obal neuronů, narušují neurotransmitní dráhy a snižují růst neuronů. Dále pak olovo narušuje funkci enzymů potřebných k začlenění železa do hemu – ten je obsažen například v hemoglobinu nebo myoglobinu, což způsobuje mikrocytickou anémii.[27][28]

Momentálně existují dvě teorie, které popisují, jakým způsobem je olovo inhibováno v geopolymerech. První teorie zformulována Van Jaarsveld a kol.[29] říká, že olovo je vázáno do amorfního gelu geopolymeru. Což znamená, že olovo je v amorfní formě obsaženo v hlinitanokřemičitanové struktuře. Druhá teorie zformulována Perera a kol.[30] říká, že olovo je vázáno jako sloučenina ve formě křemičitanu triolovnatého (Pb_3SiO_5). Tato sloučenina je nerozpustná a krystalická. Při bližším zkoumání těchto teorií přišli Guo a kol.[31] na to, že sloučeniny olova, které jsou přidávány k směsi geopolymeru ovlivňují, který mechanismus (teorie) bude upřednostněn. Sloučeniny, které jsou rozpustné v alkalickém prostředí, se rozptýlí v matici, a tím dojde nejen fyzickému uzavření olova, ale také k chemickému navázání na matici. Sloučeniny inertní v alkalickém prostředí byly naopak shromážděny a uzavřeny v matici pouze fyzicky. [31]

Další faktor, který má vliv na inhibici olova, je koncentrace kationtů obsažených v pevném prekurzoru a aktivátoru. Podle Phair a kol.[32] dosahují alkalicky aktivované materiály s hydroxidem sodným jako aktivátorem při výluzích nižších koncentrací olova oproti materiálům využívající sodné vodní sklo. Avšak materiály s vodním sklem vykazují při výluzích výrazně nižších koncentrací hliníku a křemíku.[32]

Přidávané olovo má dopad na fyzikální vlastnosti vzorků. Nezáleží pouze na množství přidávaného olova, ale i na formě, ve které je přidáváno. Jednotlivé sloučeniny olova je možné rozdělit do tří skupin podle rozpustností v kyselém a v alkalickém prostředí. Jednotlivé skupiny mají různý dopad na pevnosti při nízkých koncentracích a dalších přídavcích k alkalicky aktivované matici. Pro sloučeniny olova rozpustné jak v kyselém prostředí, tak v alkalickém aktivátoru (například oxid olovnatý), pevnost vzorků roste s přídavkem olova. Pro sloučeniny rozpustné v aktivátoru, ale ne v kyselém prostředí (například síran olovnatý), se pevnost snižuje výrazně s přídavkem olova, avšak pevnost s malým přídavkem se téměř neliší od čisté matrice. Pro sloučeniny nerozpustné ani v alkalickém aktivátoru ani v kyselém prostředí se také pevnost snižuje s přídavkem olova, narozdíl od předešlé skupiny, se už malý přídavek olova výrazně projeví na pevnosti, ale s dalším přídavkem pevnost neklesá tak rychle. Dále pak olovo zabudované do struktury matrice snižuje odolnost proti kyselému prostředí. [31]

Olovo se v alkalicky aktivovaných maticích váže chemicky na hlinitano-křemičitou strukturu, avšak jeví se, že vázání olova neovlivňuje uspořádání hliníku a křemíku do tetraedrů. Díky relativně většímu rozměru atomu olova je možné, že imobilizace je efektivnější oproti menším těžkým kovům. Pro jednotlivé alkalicky aktivované materiály se zdá, že je specifická horní hranice obsahu efektivně uchovaného těžkého kovu v matici. [33]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

- Fluidní úletový popílek – elektrárna Tisová (ETI)
- Fluidní úletový popílek – Energetika Třinec (TRI)
- Fluidní ložový popílek – elektrárna Ledvice (FLP)
- Fluidní úletový popílek – elektrárna Poříčí (K8)
- Vysokoteplotní popílek – elektrárna Tušimice (TUS)
- Vysokopeční mletá struska – Kotouč Štramberk
- Dusičnan olovnatý p.a.
- Sodné vodní sklo – Vodní sklo, a.s.
- Demineralizovaná voda

3.1.1 Popílky a struska

Hlavní složku zkoumaných materiálů tvořily popílky. Jednalo se o čtyři fluidní popílky a jeden vysokoteplotní popílek. Popílky a struska byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, rastrovacího elektronového mikroskopu, rentgenové fluorescence. Dále byla změřena velikost částic.

3.1.1.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) bylo zjištěno procentuální zastoupení prvků v jednotlivých popílcích a strusce. Prvky s protonovým číslem menším jak 11 přístroj nedokáže rozlišit a jsou uvedeny souhrnně jako lehké prvky (LE). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3. Popílky mají největší procentuální zastoupení hliníku (8–15 %) a křemíku (12–22 %). Fluidní popílky (ETI, FLP, K8, TRI) měly vyšší obsah síry, v rozmezí 2,5–4,0 % oproti vysokoteplotnímu popílku, u kterého se obsah síry pohyboval okolo 0,4 %. Tento rozdíl je zapříčiněn rozdílným způsobem odsíření spalin. Popílky FLP, TRI měly vyšší obsah vápníku v rozmezí 15–21 %, úletové popílky ETI a K8 obsahovaly okolo 8 % Ca a vysokoteplotní popílek TUS pouze okolo 2 % Ca. Vysoký obsah vápníku u fluidních popílků byl opět způsoben typem odsířování – před spalováním byl k namletému uhlí přidáván vápenec. Hlavní prvky obsažené ve strusce jsou křemík (15,71 %), vápník (29,79 %), hořčík (4,05 %) a hliník (3,10 %).

Tab. 3: Prvkové složení měřené pomocí XRF

	ETI	FLP	K8	TRI	TUS	struska
Prvek	Zastoupení [%]					
Mg	0,22	0,27	0,48	0,50	0,87	4,05
Al	14,07	8,54	14,50	7,91	11,05	3,10
Si	18,60	12,27	20,14	13,16	21,86	15,71
P	0,19	0,05	0,10	0,12	0,09	0,00
S	2,86	3,72	3,43	3,96	0,40	0,54
K	0,06	0,32	0,42	0,81	0,81	0,07
Ca	8,32	15,38	7,95	20,94	1,91	29,79
Ti	4,46	1,13	1,95	0,55	0,79	0,17
V	0,08	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
Mn	0,06	0,00	0,00	0,05	0,10	0,41
Fe	5,53	2,81	3,73	3,55	9,66	0,19
Sr	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Zr	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	0,18	0,00	0,08	0,06	0,09	0,06
LE	45,12	55,32	46,97	48,24	52,18	45,82

LE – lehké prvky

3.1.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) bylo určeno kvalitativní složení krystalických fází a přibližné kvantitativní složení. V Tab. 4 jsou uvedena složení jednotlivých popílků a strusky. Pro všechny fluidní popílků platilo, že hlavními krystalickými složkami byly anhydrit, oxid vápenatý a křemen. Pro vysokoteplotní popílek byly hlavní krystalické složky křemen a mulit. Struska byla tvořena výhradně kalcitem, akermanitem a merwinitem. Na všech naměřených spektrech bylo patrné zřetelné zvýšené pozadí, což značí vysoký obsah amorfních složek.

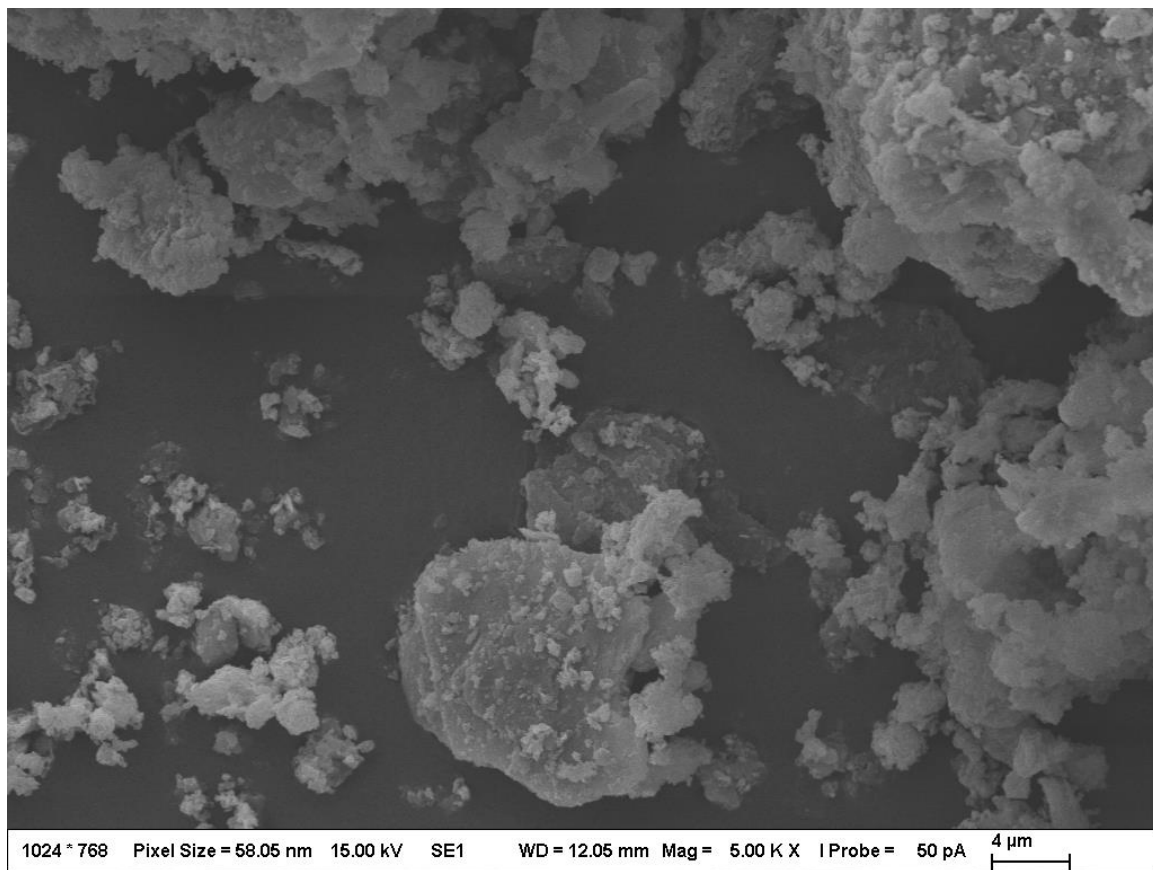
Tab. 4: Přibližné krystalografické složení popílků a strusky

	ETI	FLP	K8	TRI	TUS	Struska
Anhydrit	+++	+++	+++	+++	-	-
Oxid Vápenatý	++	+++	+++	+++	-	-
Portlandit	+	++	-	-	-	-
Kalcit	+	+	++	++	-	++
Akermanit	-	+	+	+	-	++
Merwinit	-	-	-	-	-	++
Křemen	+++	+++	+++	+++	+++	-
Cristobalit	-	-	-	-	+	-
Mulit	-	-	-	-	+++	-
Magnetit	+	+	+	+	++	-
Hematit	++	+	++	+	++	-
Anatas	++	+	+	+	+	-
Albit	++	-	-	-	-	-
Ortoklas	+	-	-	-	-	-
Muskovit	+	-	++	+	-	-

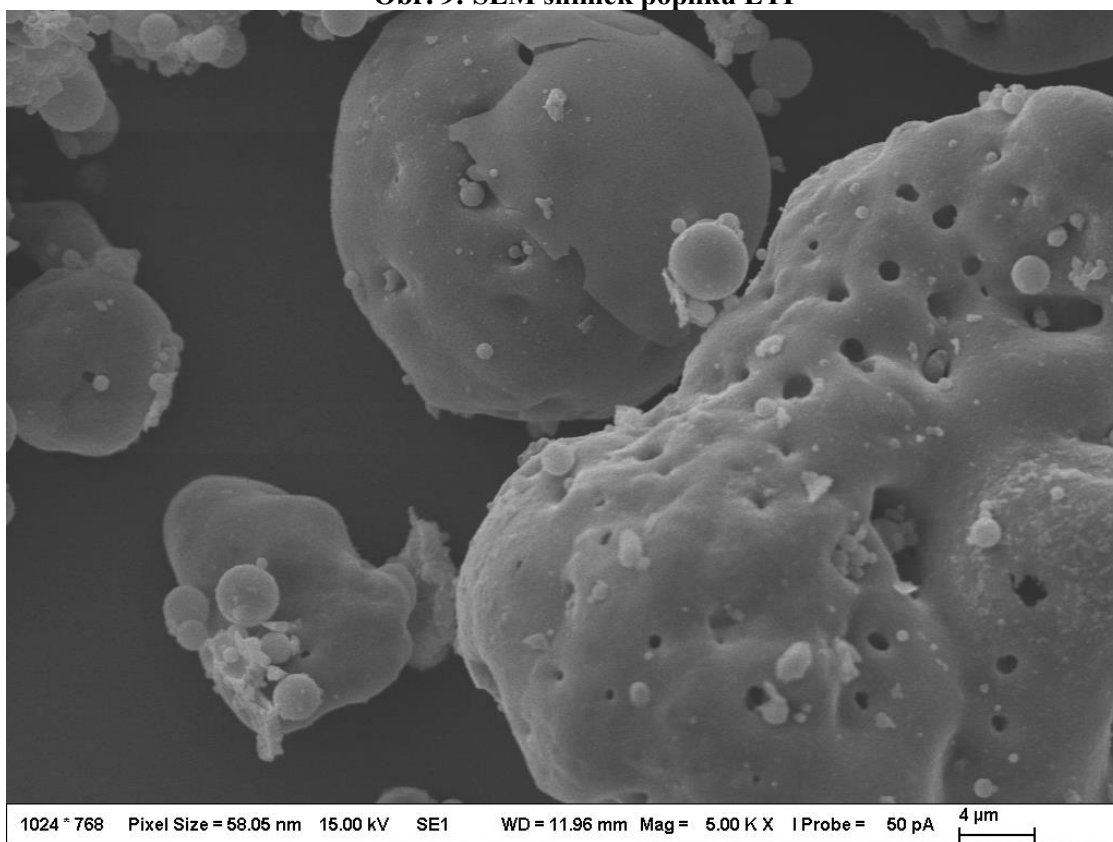
(+++) – majoritní podíl; (++) – značný podíl; (+) – malý podíl; (-) – není přítomna

3.1.1.3 Rastrovací elektronový mikroskop

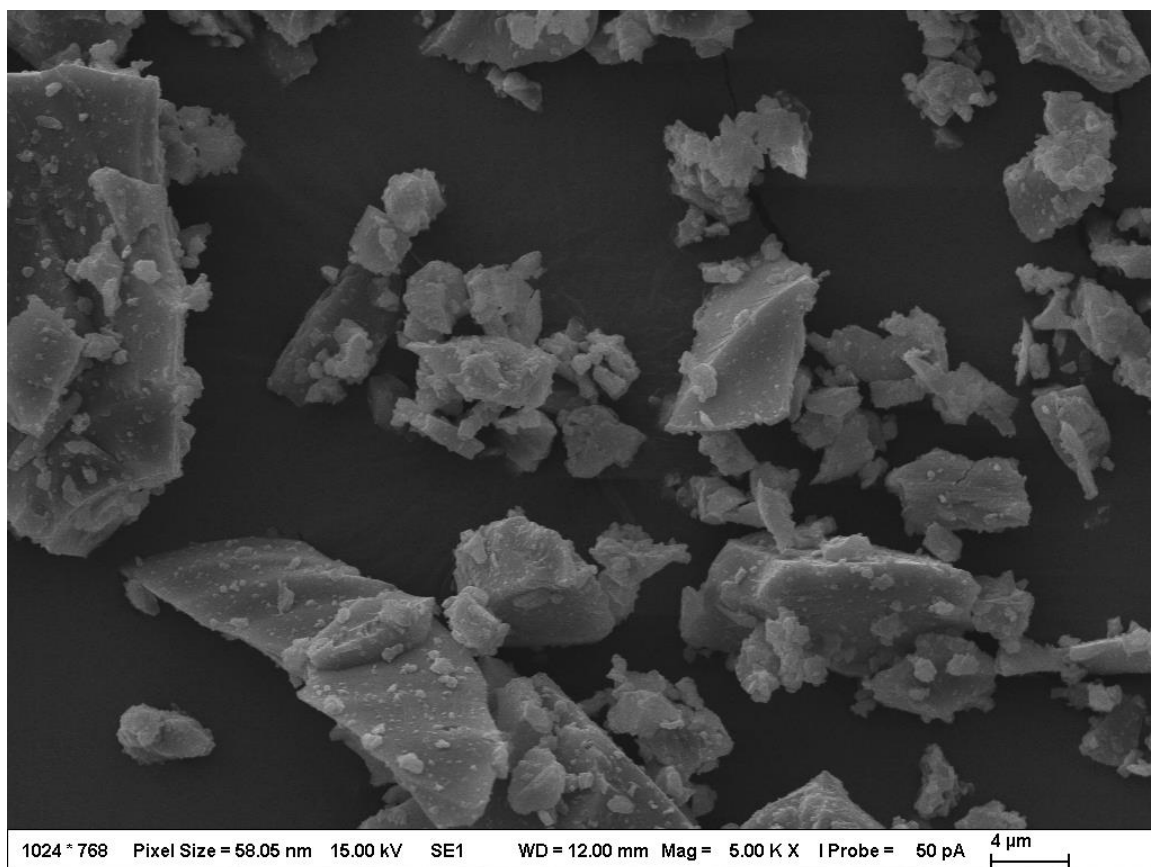
Byly pořízeny snímky popílků a strusky na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Z pořízených snímků byly vybrány snímky s přiblížením 5000. Snímky byly pořízeny pomocí sekundárních elektronů. Fluidní popílků (ETI, FLP, K8 a TRI) byly složeny z nepravidelných útvarů. Vysokoteplotní popílek (TUS) byl tvořen výhradně sférickými částicemi. Struska byla tvarem částic výrazně podobná fluidním popílkům.



Obr. 9: SEM snímek popílku ETI



Obr. 10: SEM snímek popílku TUS



Obr. 11: SEM snímek strusky

Na Obr. 9 jsou patrné částice fluidního popílku ETI, na Obr. 11 částice strusky. Na obou obrázcích lze pozorovat částice podobných hranatých tvarů. Na Obr. 10 jsou patrné sférické a zakulacené částice vysokoteplotního popílku TUS. Snímky zbylých fluidních popílků jsou uvedeny v příloze.

3.1.1.4 Velikost částic

Velikost částic byla měřena na přístroji HELOS (H2568) & RODOS od společnosti Sympatec GmbH. Naměřené hodnoty velikostí částic pro 10 %, 50 % a 90 % měřených vzorků jsou uvedeny v Tab. 5. U popílků FLP a TUS byly stanoveny vyšší hodnoty. Popílek FLP byl fluidní ložový popílek, částice ložových popílků bez mletí bývají větší.[16]

Tab. 5: Naměřené velikosti částic popílků a strusky

	X ₁₀ [μm]	X ₅₀ [μm]	X ₉₀ [μm]
ETI	0,89	13,12	74,65
FLP	5,79	171,00	382,15
K8	4,36	33,05	67,68
TRI	1,77	20,78	108,24
TUS	13,25	110,61	385,10
Struska	1,10	12,27	53,75

3.1.2 Vodní sklo

Jako alkalický aktivátor bylo použito sodné vodní sklo. Křemičitý modul ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) mělo 1,77. Vodní sklo se skládalo z 16,94 % Na_2O , 30,98 % SiO_2 a 52,08 % H_2O .

3.2 Příprava vzorků

Prvně bylo určeno množství aktivátoru, které bylo provedeno pomocí testovacích směsí s jednotlivými popílků. S každým popílkem byly namíchány směsi, ve kterých množství aktivátoru – vodního skla, bylo 4, 6, 8 a 10 % vůči hmotnosti popílku. U každé směsi bylo upraveno množství vody tak, aby bylo možné převést směs do formy a následně ji odformovat. Všechny formy byly ponechány 24 hod ve vlhkém prostředí při 50 °C. U každé směsi byl proveden test pevností na ohybu i tlaku. Žádné z procentuálních zastoupení (4, 6, 8 a 10 %) vodního skla nevykazovalo dostatečné pevnosti u všech popílků, aby se vzorky nepoškodily při mechanické manipulaci a byly možné veškeré úpravy vzorků k měření na jednotlivých testech.

Proto byla testována částečná záměna aktivátoru, kdy 50 % oxidu sodného ve vodním skle bylo nahrazeno stejným množstvím hydroxidu sodného přidaného do směsi. S touto úpravou aktivátoru byly připraveny vzorky s 6, 8 a 10 % aktivátoru vůči hmotnosti popílku, u kterých bylo opět upraveno množství přidávané vody tak, aby bylo možné směs převést do formy a následně odformovat. Formy byly po naplnění ponechány ve vlhkém prostředí po dobu 24 hod při 50 °C. Tyto směsi opět nevykazovaly dostatečné pevnosti.

Kvůli zvýšení pevnosti bylo 10 % hmotnosti popílku nahrazeno vysokopecní struskou. Opět byly připraveny vzorky s 6, 8 a 10 % vodního skla vůči pevné směsi (90 % popílek a 10 % vysokopecní struska). U všech směsí bylo upraveno množství přidávané vody tak, aby bylo možné směs převést do formy a následně odformovat. Formy byly po naplnění ponechány ve vlhkém prostředí po dobu 24 hod při 50 °C. U všech vzorků s 10 % vodního skla byla pevnost dostatečně velká k manipulaci a přípravě vzorků k jednotlivým metodám.

Konečná receptura byla 729 g popílku, 81 g strusky, 486 g vodního skla, množství vody dle Tab. 6 a 12,9 g dusičnanu olovnatého. Množství dusičnanu olovnatého bylo vypočítáno tak, aby hmotnost olova odpovídala 1 % vůči hmotnosti pevného podílu. Míchání bylo provedeno na normové míchače BS MI-CM5AX od společnosti Beton Systém. Byla připravována testovací tělesa o rozměrech 20×20×100 mm. Naplněné formy byly na 24 hod ponechány ve vlhkém prostředí při 50 °C. Po 24 hodinách byla testovací tělesa odformována a uložena do zrací vany, kde byla ponechána 28 dní, než byly provedeny testy.

Tab. 6.: Množství vody přidávané do záměsí

	ETI	TRI	FLP	K8	TUS
Voda – m [g]	426	426	189	549	45

U vysokoteplotního popílku bylo potřebné množství vody velmi malé (pouze 45 g). Zatímco u tří ze čtyř fluidních popílků bylo potřebné množství vody přibližně desetkrát vyšší než u vysokoteplotního popílku. Záměsí těchto fluidních popílků při míchání musely být velmi

tekuté, jelikož docházelo k velmi rychlému tuhnutí. Větší množství přidávané vody bylo způsobeno vyšším obsahem oxidu vápenatého v popílčích.[34]

3.3 Použité analytické metody

3.3.1 Pevnostní zkoušky

Pro pevnostní zkoušku po 7 a 28 dnech byl využit hydraulický lis DESTTEST 3310 od společnosti Beton Systém.

3.3.1.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Přístroj DESTTEST 3310 se skládá ze čtyř měřících stanovišť. Pro betonové směsi jsou to lis BS-3000 a lamačka BS-100, pro cementové směsi lis BS-300 a lamačka BS-10.

Při měření pevnosti v ohybu se využívá trojbodého ohybu, testovací těleso je položeno na podpěry, ty jsou umístěny na krajích testovacího tělesa a přístroj působí trnem na střed testovacího tělesa. Při měření pevnosti v tlaku je testovací těleso položeno mezi dvě plochy. Vrchní plocha je přitlačována na testovací těleso. U obou měření je zaznamenána síla, při které došlo k prasknutí testovacího tělesa, ta je přímo přepočítána na tlak.[35]

3.3.1.2 Příprava vzorku a měření

Z každé záměsi byla využita pro měření pevností tři testovací tělesa o velikosti 20×20×100 mm (jedno na sedmidenní pevnosti, dvě na dvacetiosmidenní pevnosti). Každé testovací těleso bylo nalámáno na poloviny pomocí lamačky BS-10. Následně byly jednotlivé poloviny měřeny na lisu BS-300. Měření probíhalo při nárůstu síly 2,4 kN/s a hydraulickým offsetu 24 %.

3.3.2 Rentgenová difrakční analýza

Fázové složení bylo určeno pomocí rentgenové krystalografie (XRD). Měření bylo provedeno na přístroji Empyrean od společnosti PANalytical.

3.3.2.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Měření je založeno na difrakci (pružném ohybu) rentgenového paprsku při průchodu látkou. Měří se závislost intenzity difrakčních paprsků na úhlu mezi primárním a odraženým paprskem. Látky s uspořádanou krystalickou strukturou vytvářejí specifické spektrum, které je možné dohledávat v knihovnách. Při měření dochází ke skládání odražených paprsků. Díky tomu amorfni látky vytvářejí pouze zvýšené pozadí, naopak u krystalických látek dochází ke zvyšování intenzit pod specifickými úhly. Tímto způsobem jsou hledány rovnoběžné roviny, které splňují Braggovu podmínku (rovnice 3).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

Jelikož tato metoda nedokáže určit amorfni látky ve vzorku, slouží především k určení jednotlivých krystalických fází a jejich množství. Určuje se procentuální zastoupení jednotlivých krystalických látek vůči součtu všech krystalických látek. Pomocí metody vnitřního standardu lze určit reálné zastoupení jednotlivých krystalických látek a množství amorfniho podílu. Ke vzorku se nejčastěji přidává definované množství fluoridu vápenatého.

Pomocí tohoto přídatku je pak možné přepočítat z procentuálního množství přidávaného standardu, hmotnosti standardu a hmotnosti vzorku reálný obsah jednotlivých krystalických látek a amorfního podílu.[36]

3.3.2.2 Příprava vzorku a měření

Z každé záměsi bylo pomleto jedno testovací těleso na vibračním mlýnu. Vzorky byly mlety přibližně 20 sec. Bylo proměřeno spektrum pro úhel θ od 5° do 90° . Podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7: Podmínky měření XRD

Podmínky	Hodnoty
Anodový materiál	Měď
K- α vlnová délka [\AA]	1,5405980
Monochromátor	Nebyl použitý
Napětí [kV]	40
Proud [mA]	30
Skenovací osy	Gonio
Skenovací rozsah [$2^\circ\theta$]	5-90
Skenovací krok [$2^\circ\theta$]	0,0131303
Čas kroku [s]	95,880

3.3.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Byly pořízeny snímky a prvková spektra samostatných popílků a jednotlivých vzorků pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) s detekcí charakteristického rentgenového záření (EDS) EVO LS 10, Zeiss.

3.3.3.1 Instrumentace a metoda měření

Princip metody spočívá v zaměřování každého místa proudem elektronů, které mohou při dopadu interagovat se vzorkem pružnou, případně nepružnou srážkou. Primární elektrony vysílané na vzorek vznikají na katodě. Katoda je tvořena wolframovým vláknem a anoda měděným prstencem. Proud elektronů je urychlován a zaměřován pomocí cívek.

Dva způsoby interakce (pružná a nepružná srážka) vedou ke dvěma různým způsobům zaznamenávání obrazu. Při pružné srážce nedochází k předání energie, elektrony se zpětně odrazí do detektoru. Při tomto módu prvky s větším protonovým číslem odrážejí více elektronů, to znamená, že intenzita odražených elektronů je větší a na obrázku jsou pak oblasti s těžšími prvky světlejší. Při nepružné srážce elektrony předávají část energie a vyrážejí z nižších vrstev

atomu sekundární elektrony. Se sekundárními elektrony vzniká charakteristické rentgenové záření, pomocí kterého lze určovat složení ozařovaného místa.[37]

3.3.3.2 Příprava vzorků a měření

Vzorky byly nalámány na malé kousky, přibližně na hranoly o hraně 1 cm. Nejvhodnější kousek byl potažen zlatem kvůli vodivosti.

Podmínky při měření jsou uvedeny na pořízených snímcích. Všechny snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 15 kV. Proud použitý při snímání pomocí zpětně odražených elektronů byl 1000 pA.

3.3.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Pro určení koncentrace olova byla použita optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Měření bylo provedeno na přístroji Horiba Jobin Yvon, typ Ultima 2.

3.3.4.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Hlavní součástí přístroje jsou zmlžovač, hořák a detektor. Ve zmlžovači je vzorek v kapalné fázi zmlžen a pomocí argonu nastříknut do hořáku. V hořáku je pomocí střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6 000–10 000 K. V plazmatu dochází k odpařování rozpouštědla a k atomizaci sloučenin. Vysoká energie plazmatu následně excituje elektrony, které při deexcitaci vyzařují charakteristické záření. Z vyzařovaného záření je pak pomocí monochromátoru vybrána vlnová délka odpovídající analyzovanému prvku. Záření o vybrané vlnové délce pokračuje na detektor, kde je intenzita dopadajícího světla převedena na elektrický signál, který je úměrný koncentraci stanovovaného prvku ve vzorku.[38]

3.3.4.2 Příprava vzorku a měření

Kapalné vzorky byly získány filtrací výluhů. Výluhy byly provedeny na testovacích tělesech starých 28 dní. Testovací tělesa byla umístěna do uzavíratelných nádob s demineralizovanou vodou. Hmotnost vody odpovídala desetinásobku hmotnosti jednotlivých testovacích těles. Nádoby byly umístěny na třepačku typu hlava/pata po dobu 24 hodin s otáčkami nastavenými na 10 otáček/minutu. Výluhy byly přefiltrovány na membránových filtrech s velikostí pórů 0,40 μm . Filtrát byl následně analyzován pomocí ICP-OES. Pro každý popílek byla připravena kalibrační řada z výluhu bez přidaného olova do záměsi. Z filtrátů na kalibrační křivky byly připraveny roztoky s přídatkem standardu olova o koncentracích 0, 1, 5 a 40 mg/l.

Pracovní podmínky přístroje viz Tab. 8

Tab. 8: Podmínky měření ICP-OES

Podmínky	Hodnoty
Výkon [W]	1400
Otáčky pumpy [ot/min]	18
Plazmový plyn [l/min]	12,5
stínící plyn [l/min]	0,2
Tlak na zmlžovači [bar]	3
Napětí fotonásobiče [V]	750
Vlnová délka pro měření Ba [nm]	230
Vlnová délka pro měření Cr [nm]	206
Vstupní štěrba [μm]	20
Výstupní štěrba [μm]	15

3.3.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro určení specifických vazeb a skupin atomů byla analyzována spektra z infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Měření bylo provedeno pomocí přístroje Nicolet IS 10, Thermo Fisher.

3.3.5.1 Instrumentace a použitá metoda

Základem měření je absorpce infračerveného záření vzorkem. Infračervené záření má dostatek energie na měření rotačně-vibračních přechodů molekul. Podmínkou absorpce infračerveného záření je nenulová změna dipólového momentu při přechodu do vyššího vibračního stavu. Dipólový moment popisuje nesymetrické rozdělení elektrického náboje ve skupinách atomů a molekul. Skupiny atomů absorbují infračervené záření při charakteristických vlnových délkách, jedná se o kvalitativní analýzu.

Zdrojem záření bývají keramické tyčinky vyhříváné na teploty přibližně 1 500 °C. Optický materiál v přístroji musí být z materiálu propouštějícího infračervené záření, nejčastěji je proto tvořen halogenidy alkalických kovů, např. chloridem sodným či bromidem draselným. U přístrojů využívajících Fourierovu transformaci je při vybírání monochromatického vlnění využíváno Michelsonova interferometru. Ten na základě skládání vln zesiluje vlny o jedné vlnové délce, zatímco zbylá část polychromatického vlnění je zeslabena. Výsledkem je interferogram (závislost signálu na čase), ze kterého je pomocí Fourierovy transformace získáno infračervené spektrum.[39]

3.3.5.2 Příprava vzorku a měření

Vzorky byly po odformování ponechány 28 dní ve vlhkém prostředí. Z každé záměsi bylo jedno testovací těleso pomleto na vibračním mlýnu. Měření bylo provedeno na vzorcích ve formě prášku. Měření probíhalo pomocí zeslabeného úplného odrazu na diamantovém krystalu (ATR). Podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 9.

Tab. 9: Podmínky měření FTIR-ATR

Podmínky	Hodnoty
Rozlišení	4 000
Frekvence laseru [cm^{-1}]	15798,7
Počet skenů	64

3.3.6 Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (XPS) je metoda, při které je získávána povrchová kvantitativní analýza. Touto metodou je možné získat prvkové složení, chemické vzorce čistých sloučenin a chemický a elektronový stav prvků v materiálu. Měření bylo provedeno na přístroji Kratos Axis Ultra DLD.

3.3.6.1 Instrumentace a použitá metoda měření

Data při měření pomocí XPS jsou získávána ozařováním materiálu svazkem rentgenových paprsků. Přitom je měřena kinetická energie a množství elektronů vyražených z hloubky 0 až 10 nm. Z energie vystřelovaného fotonu a kinetické energie uvolněného elektronu je vypočítána vazebná energie elektronu. XPS spektrum je nejčastěji zobrazováno jako závislost množství detekovaných elektronů na vazebné energii detekovaných elektronů. Prvky vytvářejí charakteristické sady píků. [40]

Jako zdroj fotonů je nejčastěji používáno rentgenové dělo (Mg K α , Al K α). Fotony jsou zaměřeny na vzorek pomocí křemenného krystalu. Uvolněné elektrony se pak dostávají do analyzátoru, nejčastěji to bývá polokulovitý analyzátor. V něm jsou elektrony rozděleny podle kinetické energie za použití elektrického pole. Při měření je důležité udržovat v přístroji vakuum.[40]

3.3.6.2 Příprava vzorků a měření

Vzorky byly po odformování ponechány 28 dní ve vlhkém prostředí. Z každé záměsi bylo jedno testovací těleso pomleto na vibračním mlýnu. Měření bylo provedeno na vzorcích ve formě prášku. Měření bylo prováděno monochromatickým Al K α zdrojem ($h\nu = 1\,486,7\text{ eV}$) s výkonem 150 W (10 mA, 15 kV). Velikost měřené plochy byla 300×700 μm . Spektra s vysokým rozlišením byla měřena s krokem o velikosti 0,1 eV a „pass energy“ 40 eV. U všech vzorků byla použita neutralizace náboje. Použité vakuum bylo 2×10^{-8} Pa. Spektra byla

analyzována pomocí softwaru CasaXPS (verze 2.3.15) s použitím Shirleyho pozadí. Výsledný posun v náboji naměřeného spektra byl kalibrován na vazebnou energii uhlíku C 1s 284,8 eV.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1.1 Pevnostní zkoušky

Na všech záměsích byly provedeny pevnostní zkoušky v tlaku po 7 dnech a po 28 dnech. Průměrná naměřená data jsou uvedena v

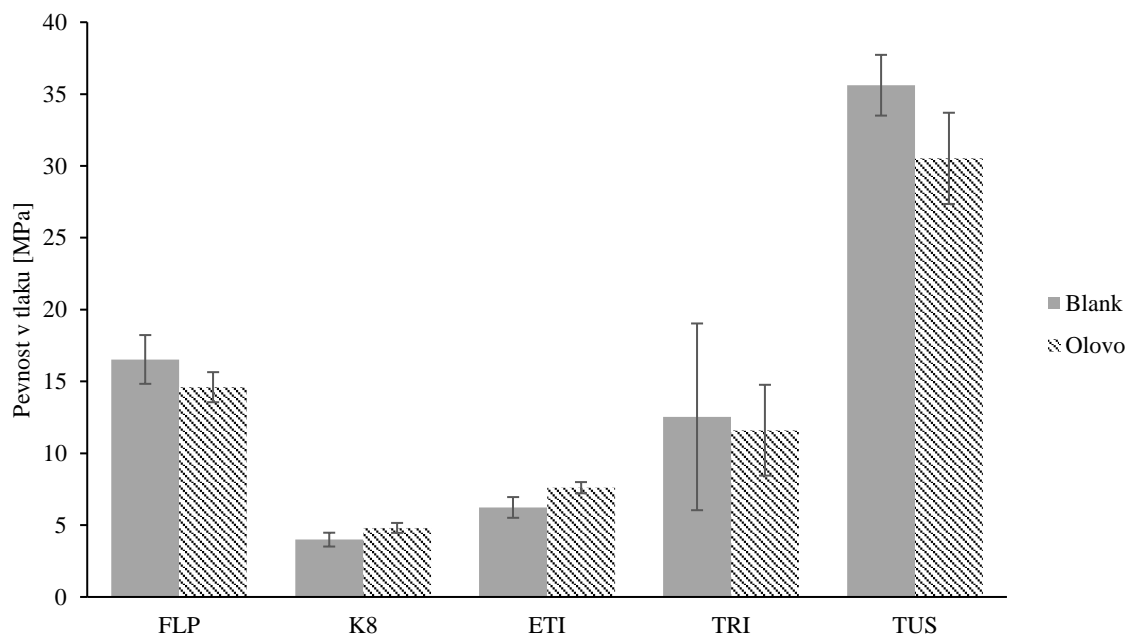
Tab. 10. Data byla zpracována do grafů, které jsou uvedeny na Obr. 12 a Obr. 13. Cílem

	FLP		K8		ETI		TRI		TUS	
	Blank	Olovo	Blank	Olovo	Blank	Olovo	Blank	Olovo	Blank	Olovo
7. d	16,53	14,6	3,99	4,81	6,23	7,61	12,54	11,61	35,62	30,53
28. d	20,36	18,25	3,77	5,61	7,56	9,04	15,02	12,27	30,16	26,84

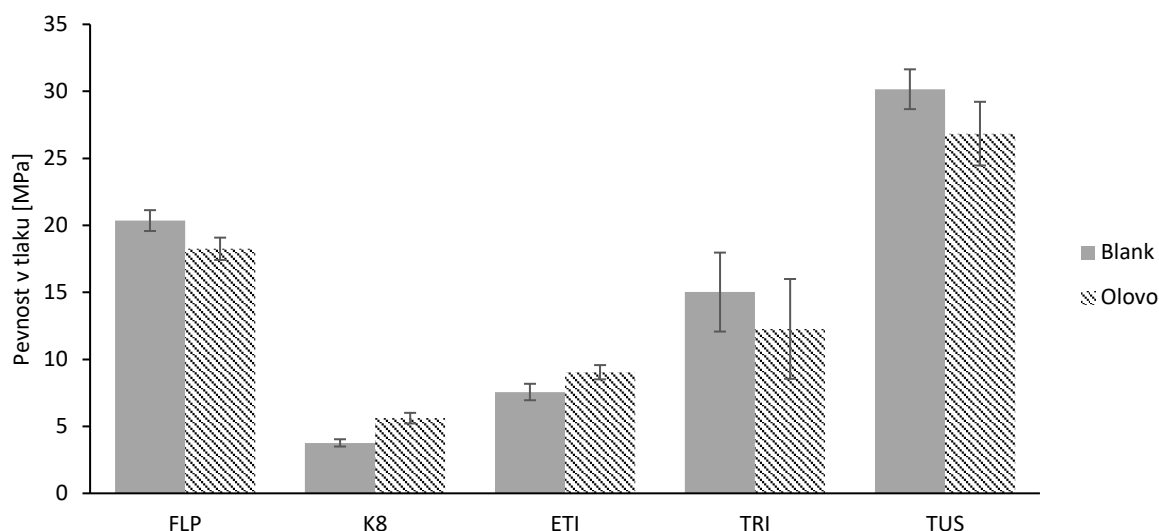
tohoto měření bylo zjistit dopad pevnosti vzorku na účinnost zadržení olova, a naopak dopad přídavku olova na mechanické vlastnosti jednotlivých matic.

Tab. 10: Naměřené pevnosti

	FLP		K8		ETI		TRI		TUS	
	Blank	Olovo	Blank	Olovo	Blank	Olovo	Blank	Olovo	Blank	Olovo
7. d	16,53	14,6	3,99	4,81	6,23	7,61	12,54	11,61	35,62	30,53
28. d	20,36	18,25	3,77	5,61	7,56	9,04	15,02	12,27	30,16	26,84



Obr. 12: Pevnost v tlaku po 7 dnech



Obr. 13: Pevnost v tlaku po 28 dnech

Při všech měřeních dosahovaly vzorky TUS nejvyšších hodnot pevností. Podle Ohenoja a kol.[34] dosahují matrice pouze z fluidních popílků nízkých pevností (do 11,4 MPa) oproti matricím z vysokoteplotních popílků. Přídavek vysokopecní strusky k těmto matricím zvyšuje pevnost. Kvůli statistické chybě nelze z našich měření jednoznačně určit vliv olova na pevnost matric. Podle Lee a kol.[41] a Deja a kol.[42] má olovo negativní vliv na pevnost u vysokopecních popílků, což toto měření nerozporuje a je s tím v souladu.

4.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí XRD byly proměřeny vzorky matrice bez přídavku olova. Cílem tohoto měření bylo identifikovat nové krystalické fáze vznikající při alkalické aktivaci. Kvalitativní složení krystalických fází a přibližné kvantitativní složení je uvedeno v Tab. 11. Při porovnání s Tab. 4 bylo zjištěno, že došlo k následujícím změnám ve složení. Po alkalické aktivaci se ve vzorcích nevyskytovaly oxid vápenatý ani portlandit. Oxid vápenatý pomocí hydratace přechází na portlandit, který se částečně podílí na tvorbě C-A-S-H gelu a částečně při tvrdnutí podléhá karbonataci vzdušným oxidem uhličitým a vzniká kalcit (uhličitan vápenatý)[2]. Zvýšené množství kalcitu je patrné i z naměřených dat u všech matric z fluidních popílků. Ve vzorcích z fluidních popílků došlo k úbytku anhydritu. U vzorků ETI a TRI se vytvořil thenardit., pravděpodobně z části anhydritu. Podle [43],[44],[45] by měl u fluidních popílků při hydrataci vznikat ettringit z obsaženého anhydritu, oxidu vápenatého, oxidu hlinitého a portlanditu. Ettringit by se měl pak rozkládat na monosulfát. Ettringit ani monosulfát se ovšem ve spektrech naměřených pomocí XRD neobjevily. Přibližné množství hematitu, magnetitu a anatasu se u většiny vzorků nezměnilo, s výjimkou TUS, kde se anatas na spektru neobjevuje. Přídavek strusky se podílel na zvýšení obsahu kalcitu a akermanitu.

Tab. 11: Přibližné krystalografické složení vzorků po alkalické aktivaci

	ETI	FLP	K8	TRI	TUS
Anhydrit	++	++	++	-	-
Oxid Vápenatý	-	-	-	-	-
Portlandit	-	-	-	-	-
Kalcit	+++	+++	++	+++	-
Akermanit	+	+	+	+	-
Křemen	+++	+++	+++	+++	+++
Mulit	-	-	-	-	+++
Magnetit	+	+	+	+	++
Hematit	++	+	++	+	++
Anatas	++	+	+	+	-
Albit	+	-	++	-	-
Thenardit	++	-	-	++	-
Ortoklas	+	-	-	-	-
Muskovit	-	+	++	+	-

(+++) – majoritní podíl; (++) – značný podíl; (+) – malý podíl; (-) – není přítomna

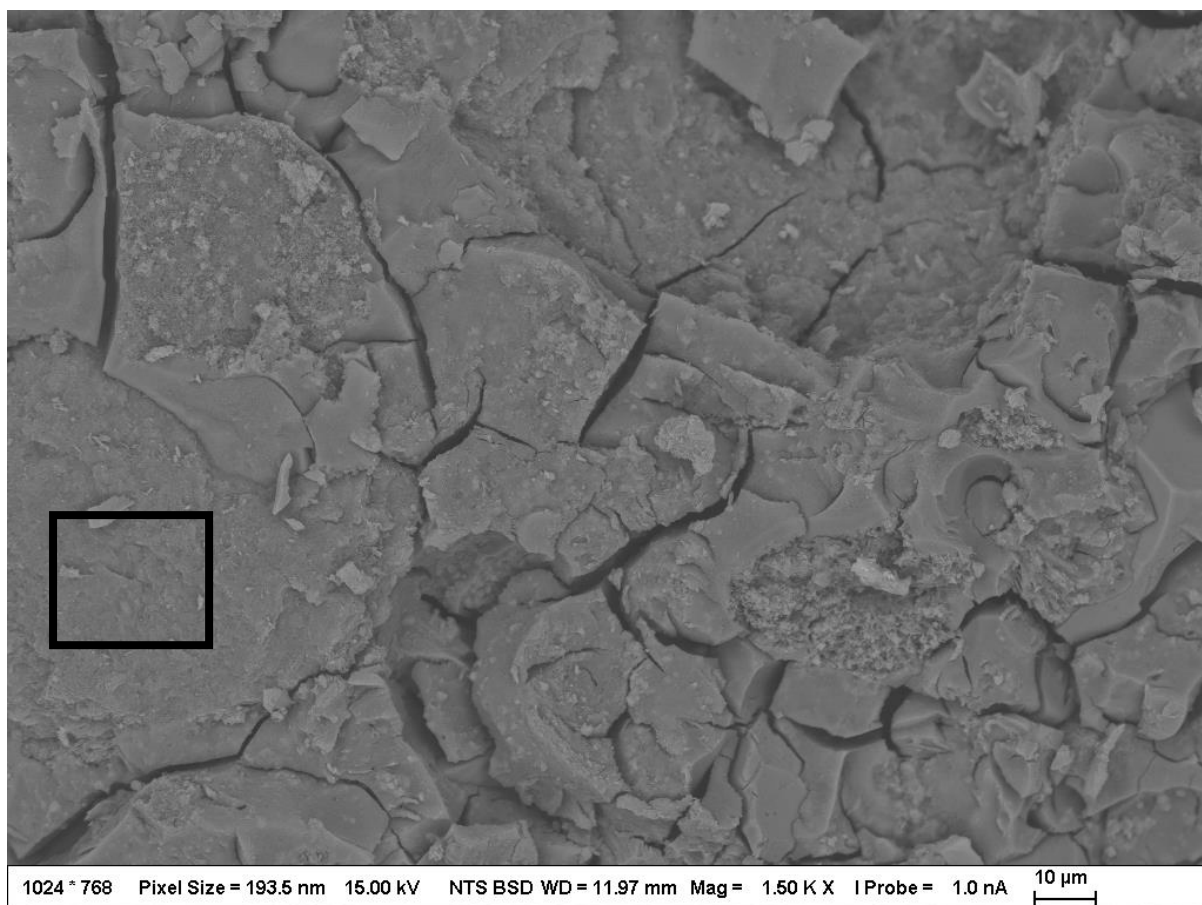
4.1.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Analýza pomocí SEM-EDS byla zvolena pro zjištění rozdílů ve struktuře při přidání olova a prvkového složení jednotlivých struktur objevujících se ve vzorcích. U jednotlivých vzorků byly vybrány alespoň čtyři různé oblasti vzorku, u kterých byla provedena EDS analýza. Oblasti měření byly vybrány na základě odlišné struktury (snímky pořízené pomocí sekundárních elektronů) a odlišného složení (snímky pořízené pomocí zpětně odražených elektronů). Dále byly zhotoveny prvkové mapy na vybraných snímcích. Na snímcích pořízených pomocí zpětně odražených elektronů je patrný kontrast mezi oblastmi s různým prvkovým složením. Oblasti s prvky s vyšším protonovým číslem jsou na snímcích zobrazeny světlejšími odstíny. Na snímcích pořízených pomocí sekundárních elektronů lze především vidět topografii vzorků.

Vzorky s olovem byly snímány na dvou různých místech. Místo bez viditelně kumulovaného olova bylo snímáno pouze pomocí zpětně odražených elektronů, místo s viditelně kumulovaným olovem bylo snímáno jak zpětně odraženými elektrony, tak i sekundárními elektrony. Snímky pořízené pomocí sekundárních elektronů jsou uvedeny v příloze. U všech vzorků byla provedena EDS analýza. U vzorků s přídavkem olova byly zhotoveny prvkové mapy.

4.1.3.1 FLP

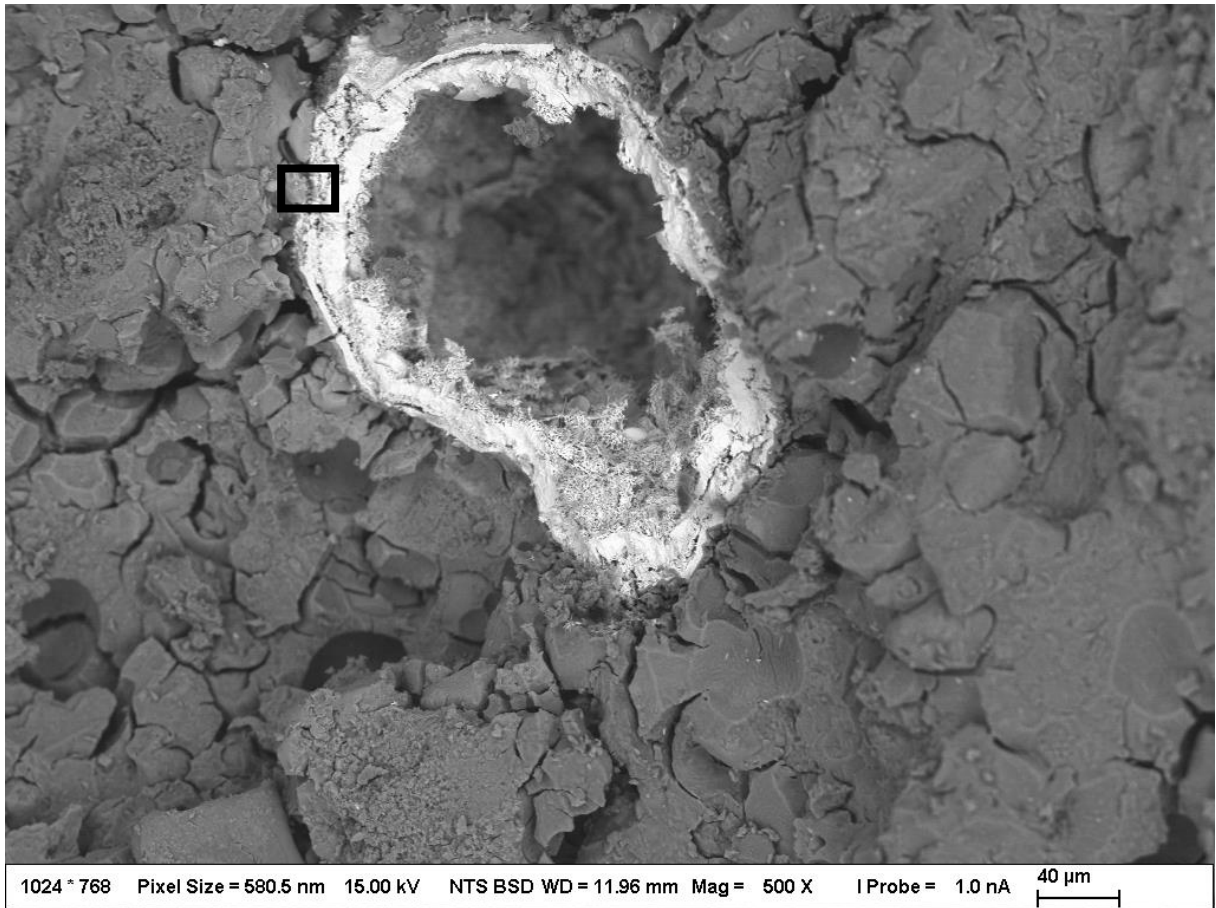
Na Obr. 14 a Obr. 15 je znázorněna rozdílná struktura v místě s olovem oproti zbylé matici bez vyšší koncentrace olova. Struktura tvořená především olovem vytváří dutinu, na jejím vnitřním povrchu jsou vidět jehličkovité útvary. Podle EDS analýzy je tato struktura tvořena pouze kyslíkem a olovem. V matici lze vidět parciálně zreagované částice popílků, četné praskliny a póry.



Obr. 14: Snímek FLP bez viditelně kumulovaného olova na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 12: EDS analýza vzorku FLP

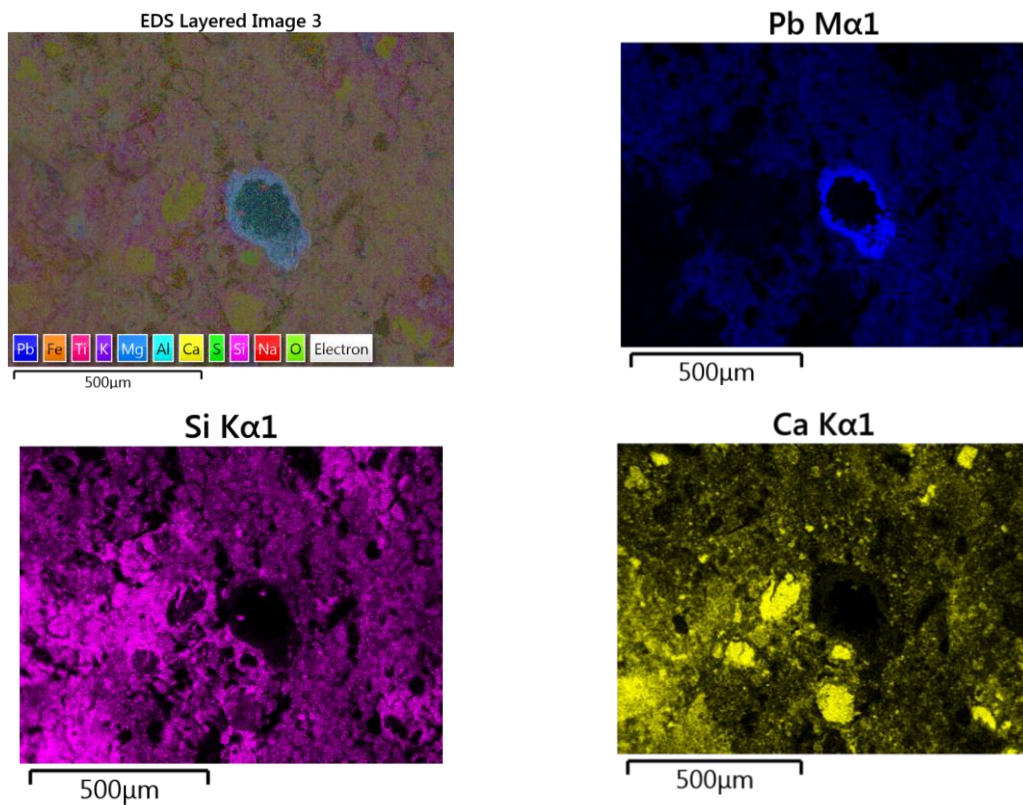
Prvek	Atomová zastoupení [%]
O	65,74
Na	8,16
Mg	0,27
Al	6,06
Si	17,18
S	0,36
K	0,35
Ca	0,72
Ti	0,70
Fe	0,46



Obr. 15: Snímek FLP s viditelně kumulovaným olovem na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 13: EDS analýza FLP

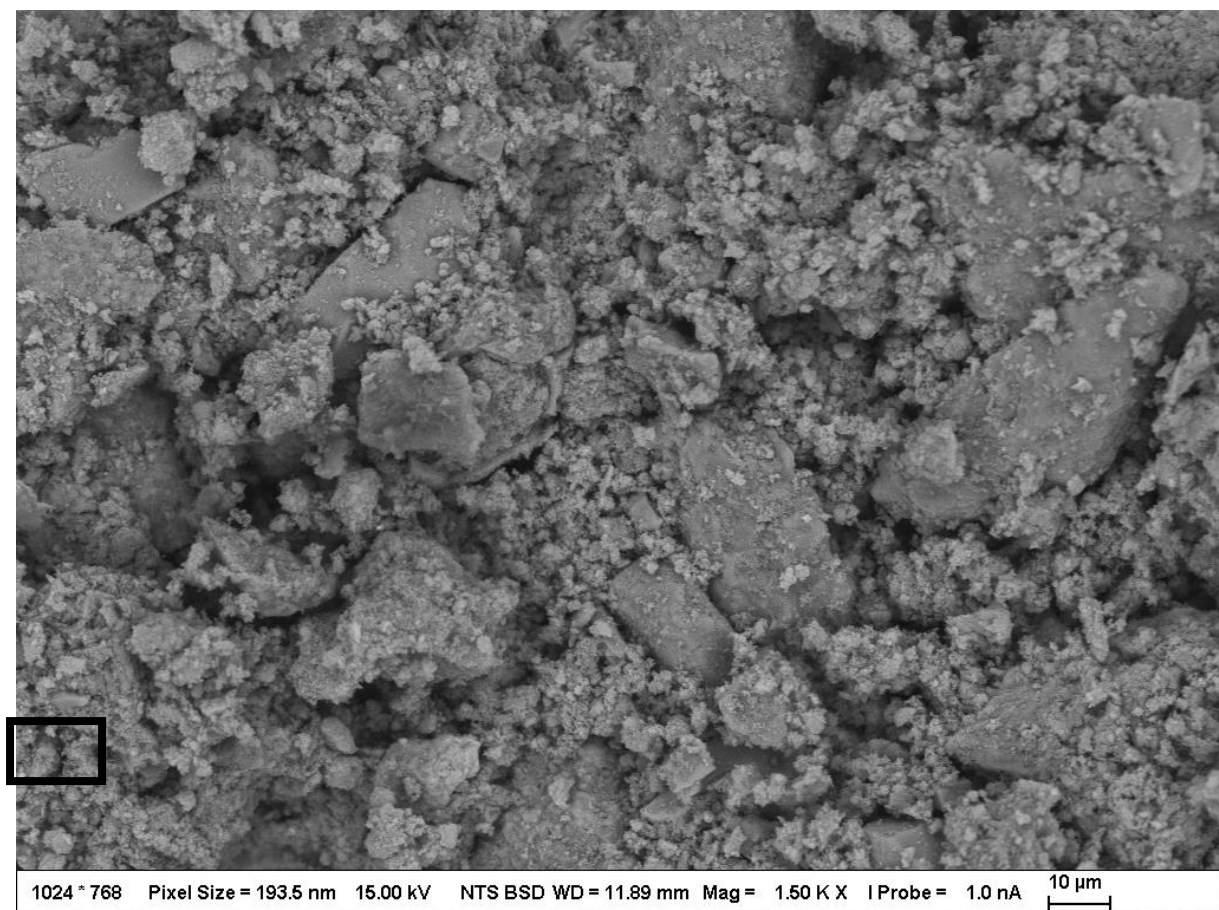
Prvek	Atomová zastoupení [%]
O	72,59
Ca	0,30
Pb	27,11



Obr. 16: Prvkové mapy vzorku FLP s přidavkem olova

4.1.3.2 K8

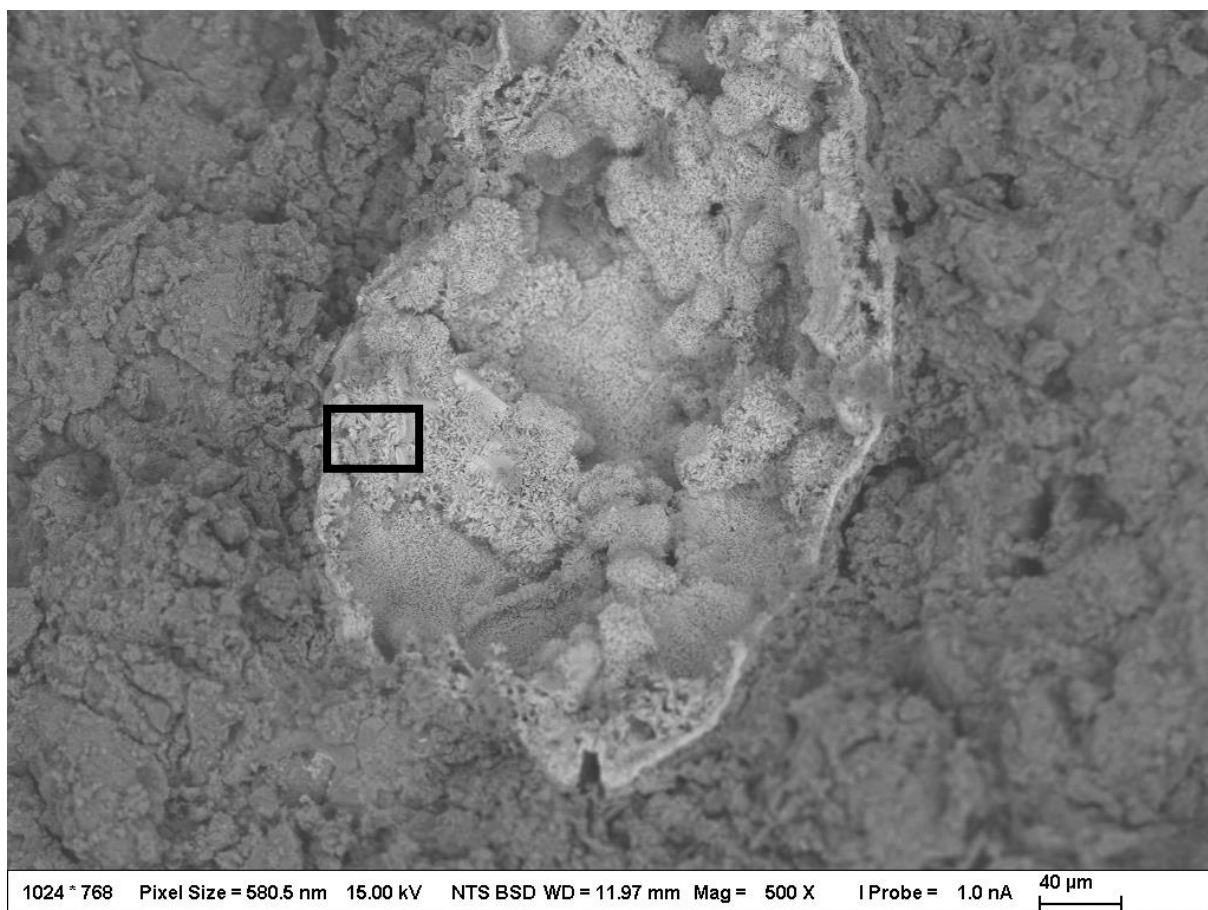
Na Obr. 17 a Obr. 18 lze pozorovat rozdílnou strukturu v místě s olovem oproti zbylé matici bez vyšší koncentrace olova. Struktura tvořená především olovem tvoří plochu s jehličkovitými útvary. Mezi těmito útvary se vyskytují hranaté částice s hladkým povrchem. Podle EDS analýzy je tato struktura tvořena především kyslíkem, olovem a z menší části křemíkem, hliníkem a sodíkem. V matici je patrný velmi členitý povrch z části tvořený parciálně zreagovanými částicemi popílku.



Obr. 17: Snímek K8 bez viditelně kumulovaného olova na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 14: EDS analýza K8

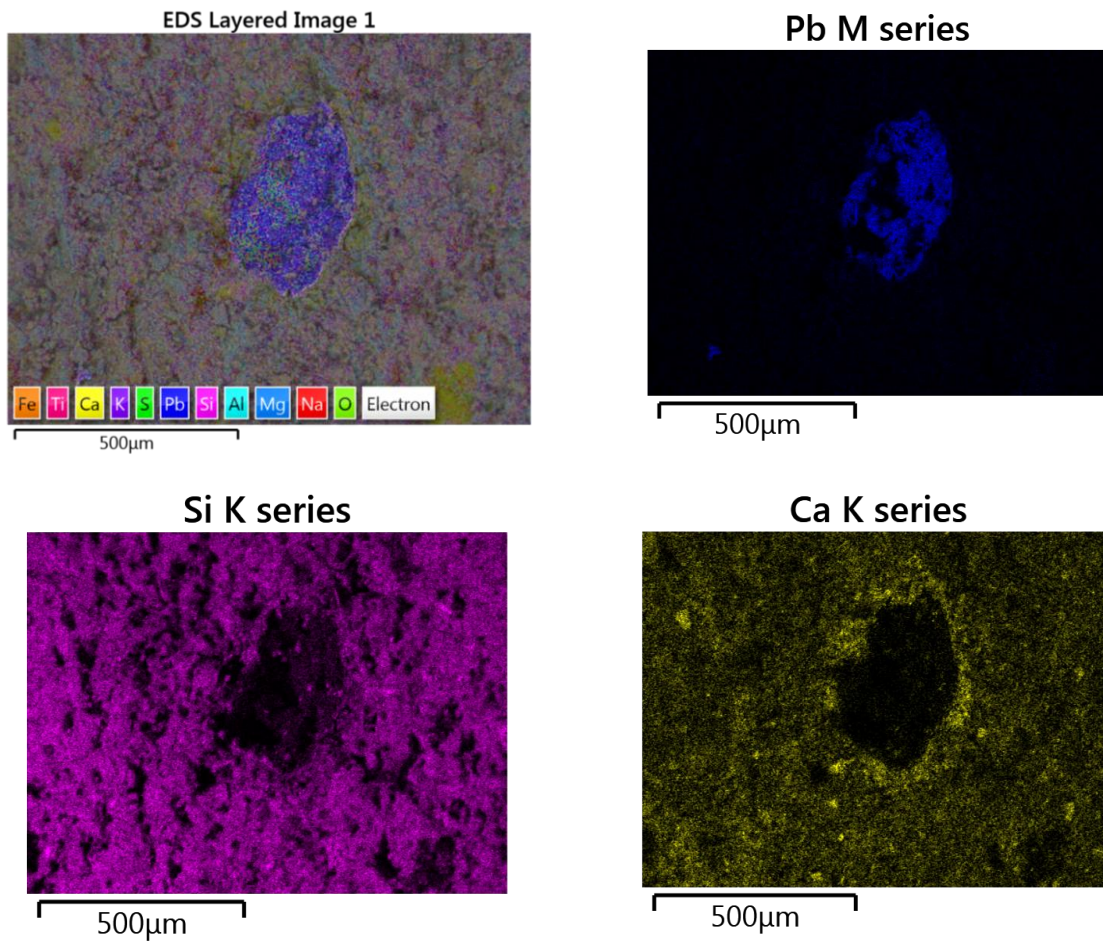
Prvek	Atomová zastoupení [%]
O	63,91
Na	4,59
Mg	0,50
Al	10,25
Si	17,92
K	0,36
Ca	0,95
Ti	0,83
Fe	0,69



Obr. 18: Snímek K8 s viditelně kumulovaným olovem na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 15: EDS analýza K8

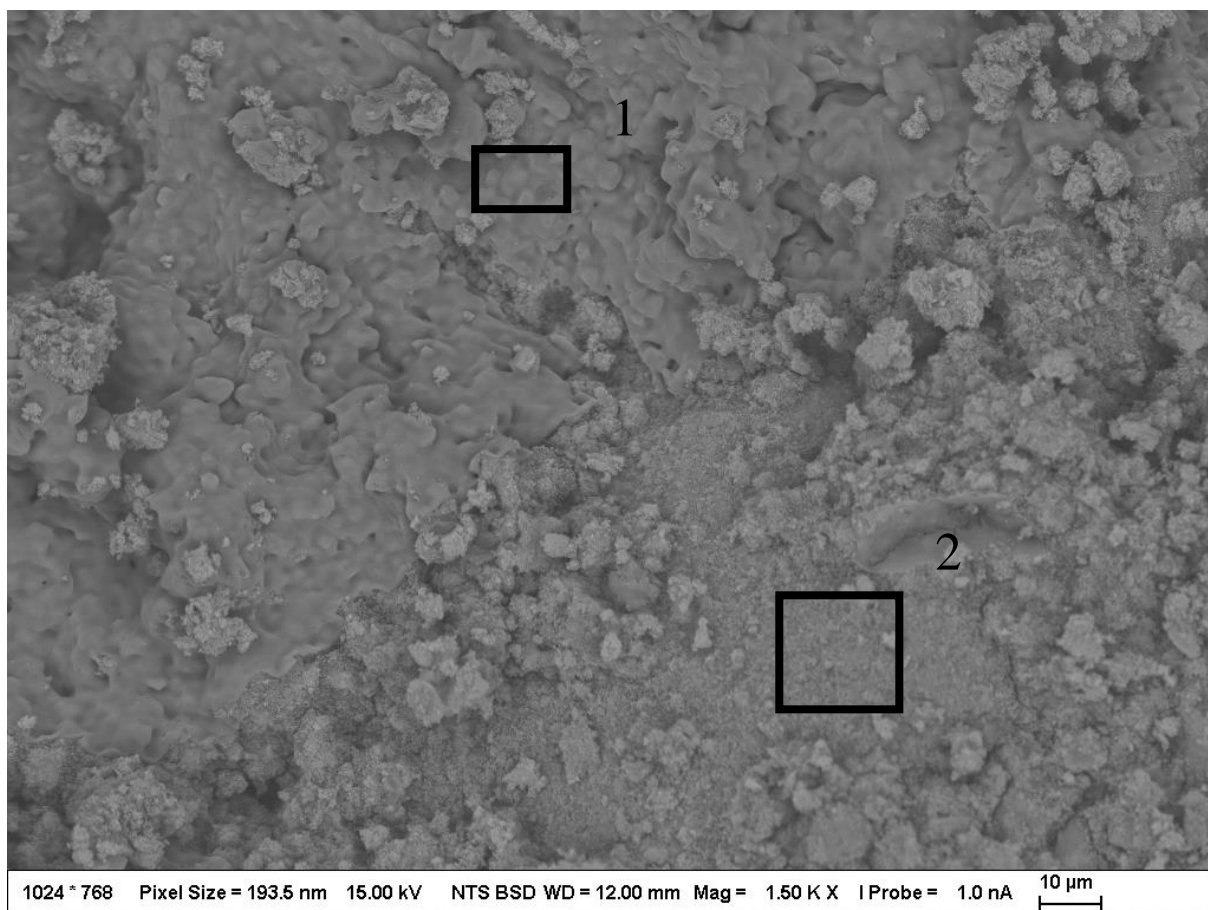
Prvek	Atomová zastoupení [%]
O	64,82
Na	2,03
Al	0,69
Si	6,26
Ca	0,40
Pb	25,80



Obr. 19: Prvkové mapy vzorku K8 s přidavkem olova

4.1.3.3 ETI

Na Obr. 20 a Obr. 21 lze pozorovat rozdílnou strukturu v místě s olovem oproti zbylé matici bez vyšší koncentrace olova. Struktura tvořená především olovem tvoří dutinu. Podle EDS analýzy je tato struktura tvořena pouze kyslíkem a olovem. V matici je patrný velmi členitý povrch tvořený především parciálně zreagovanými částicemi popílku. Dále lze pozorovat celistvější strukturu, ta je složena především z kyslíku, sodíku a síry. Podle poměru sodíku ku síře se dá odhadnout, že vzniká thenardit (síran sodný). Vznik thenarditu byl potvrzen z měření na XRD (Tab. 11).



Obr. 20: Snímek ETI bez viditelně kumulovaného olova na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 16: EDS analýza ETI

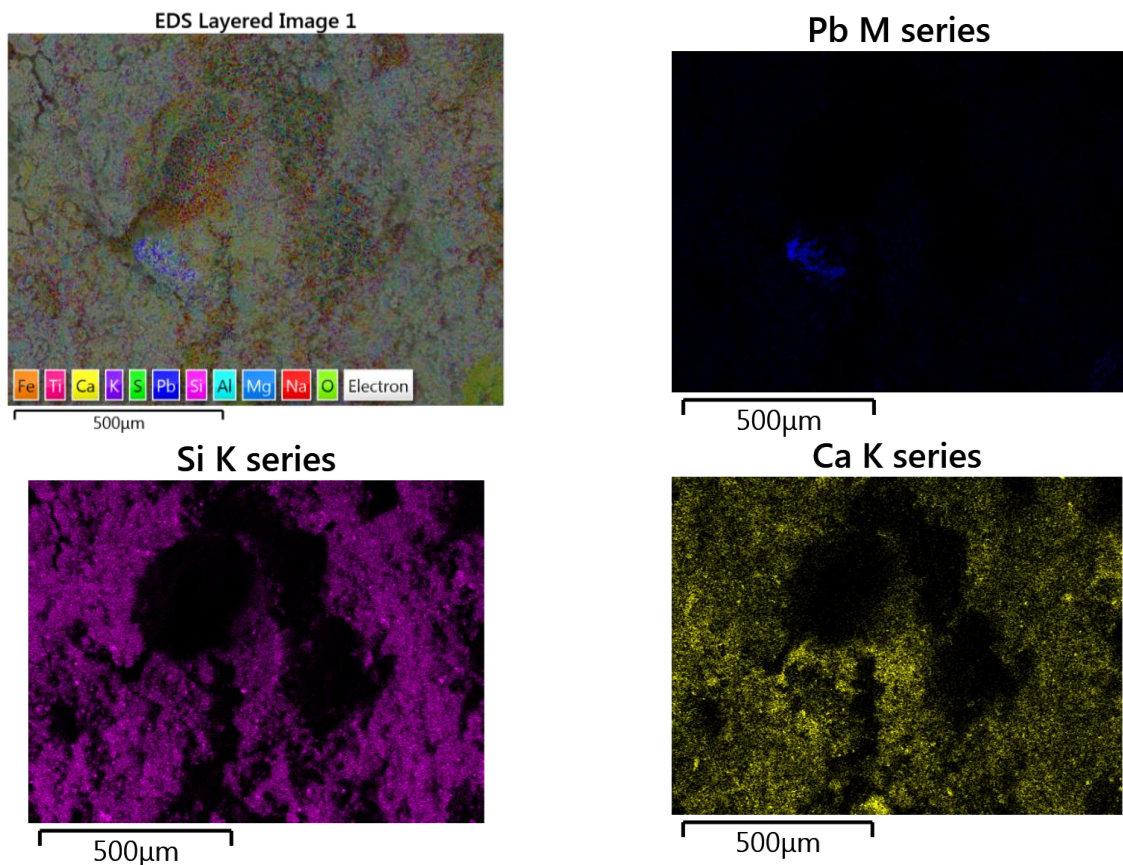
Prvek	Atomová zastoupení [%]	
	Oblast 1	Oblast 2
O	53,68	64,20
Na	21,76	4,63
Mg		0,69
Al	2,64	7,73
Si	6,52	13,53
S	12,37	
K	0,09	0,10
Ca	2,00	6,41
Ti	0,59	1,64
Fe	0,34	1,07



Obr. 21: Snímek ETI s viditelně kumulovaným olovem na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 17: EDS analýza ETI

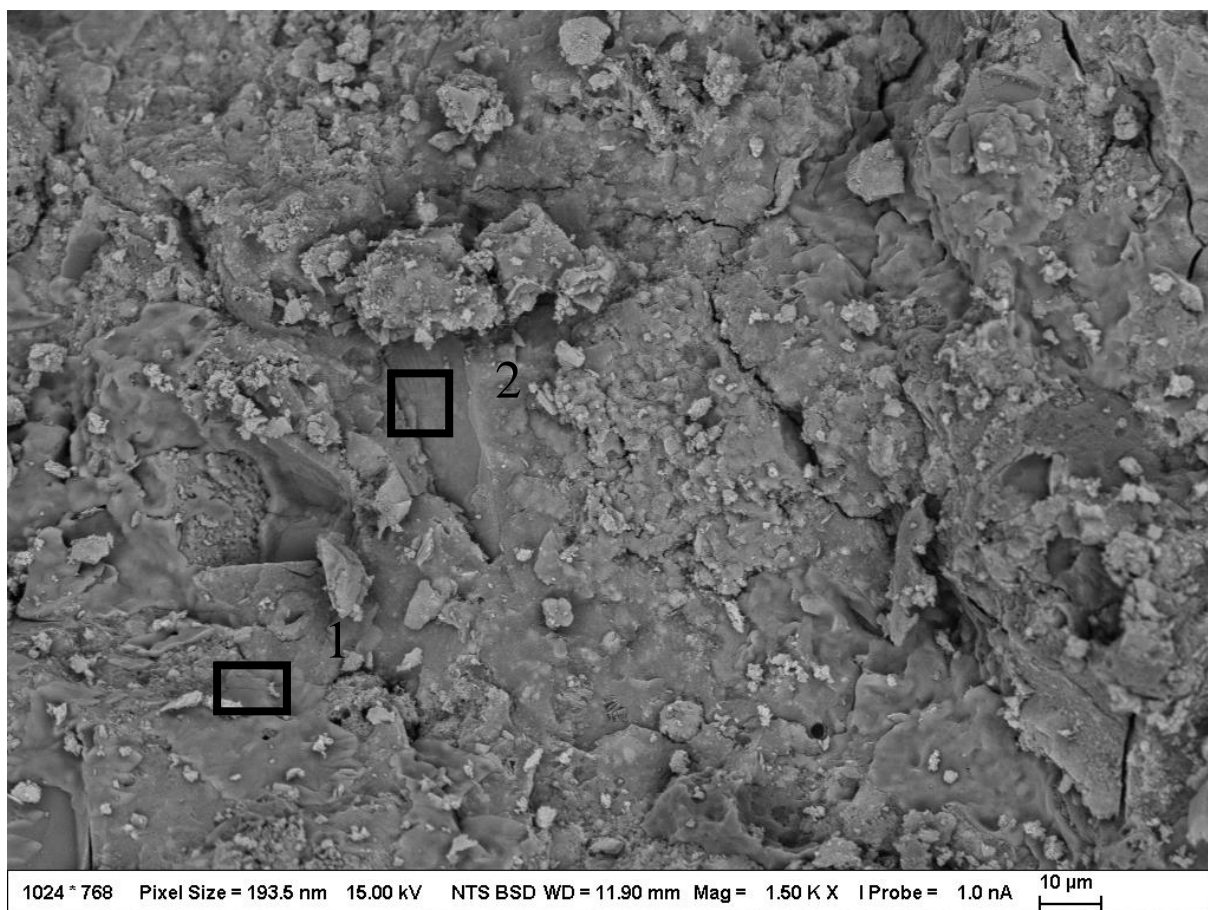
Prvek	Atomová zastoupení [%]
O	76,36
Pb	23,64



Obr. 22: Prvkové mapy vzorku ETI s přidavkem olova

4.1.3.4 TRI

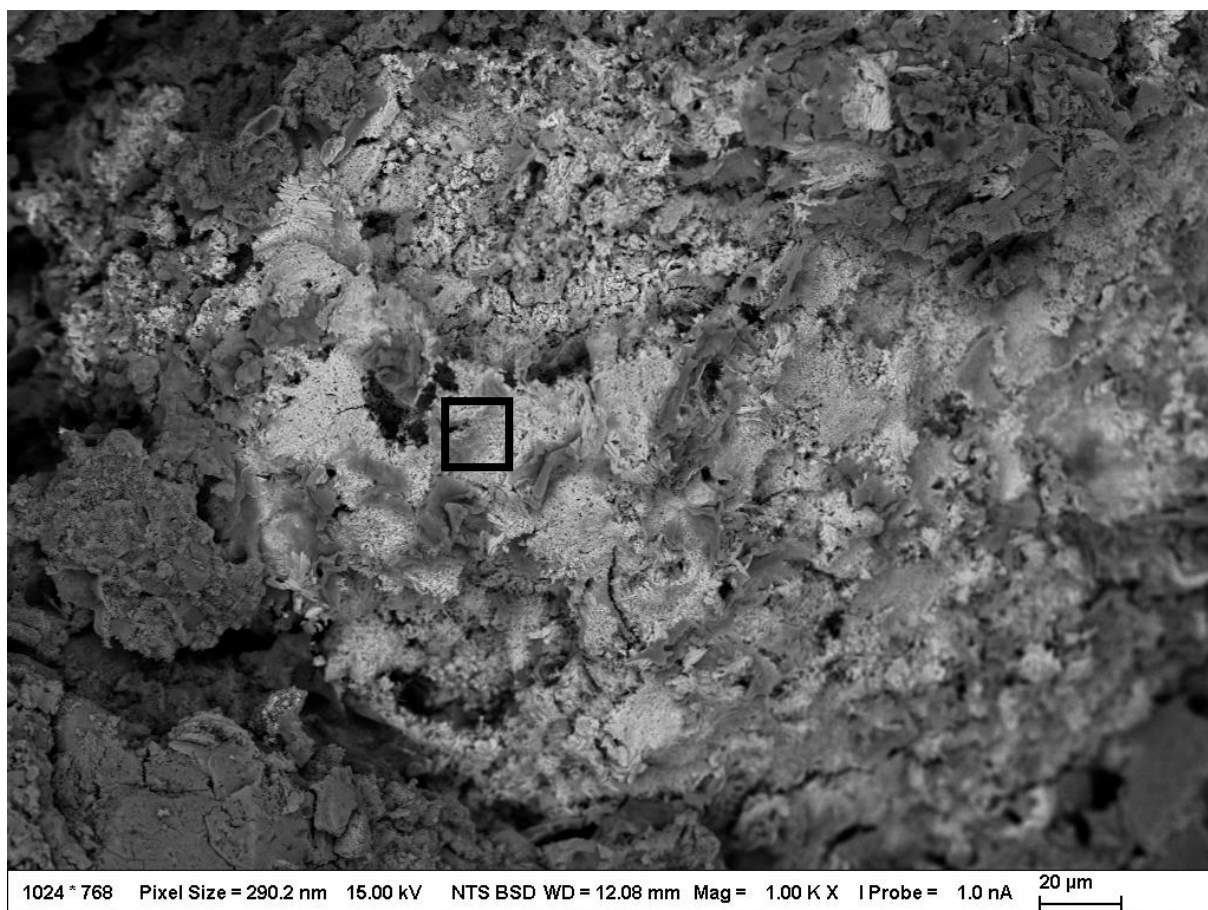
Na Obr. 23 a Obr. 24 lze pozorovat rozdílnou strukturu v místě s olovem oproti zbylé matici bez vyšší koncentrace olova. Struktura tvořená především olovem tvoří členitý povrch, který je vzájemně prorostlý se strukturou bez olova. Podle EDS analýzy je tato struktura tvořena především kyslíkem a olovem, z menší části pak křemíkem, hliníkem, sodíkem a vápníkem. V matici lze pozorovat hladší povrch než u struktury s vyšším obsahem olova tvořený především parciálně zreagovanými částicemi popílku s četnými prasklinami. Z EDS analýz matrice (Tab. 18) je patrné, že znatelnou část tvoří síra a sodík, podobně jako u vzorku ETI mají tyto části i podobnou strukturu. Stejně jako u vzorku ETI se v XRD měření u tohoto vzorku vyskytuje thenardit, který odpovídá přibližně poměru mezi sírou a sodíkem.



Obr. 23: Snímek TRI bez viditelně kumulovaného olova na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 18: EDS analýza TRI

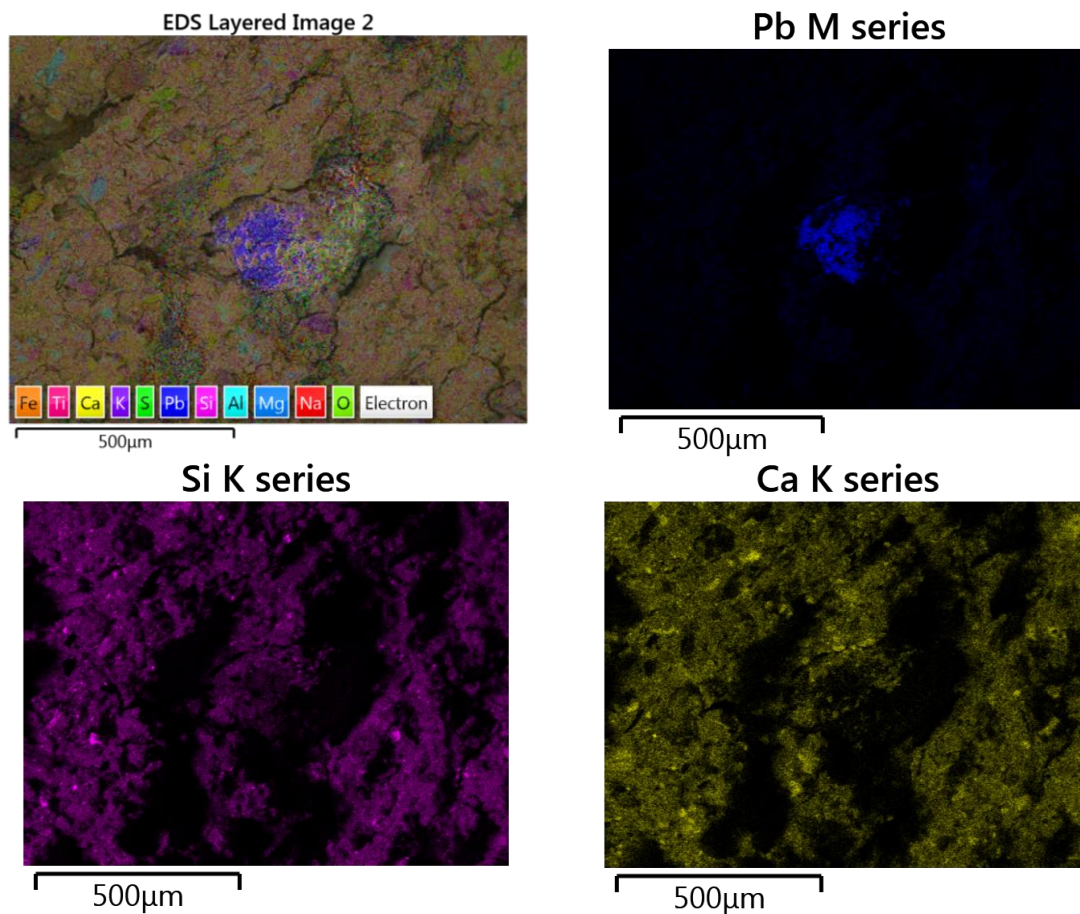
Prvek	Atomová zastoupení [%]	
	Oblast 1	Oblast 2
C		17,91
O	60,97	60,58
Na	10,95	5,23
Mg	0,28	1,61
Al	2,47	2,23
Si	10,46	8,58
S	6,75	0,57
K	0,49	0,31
Ca	7,30	2,80
Ti	0,12	0,05
Fe	0,22	0,14



Obr. 24: Snímek TRI s viditelně kumulovaným olovem na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 19: EDS analýza TRI

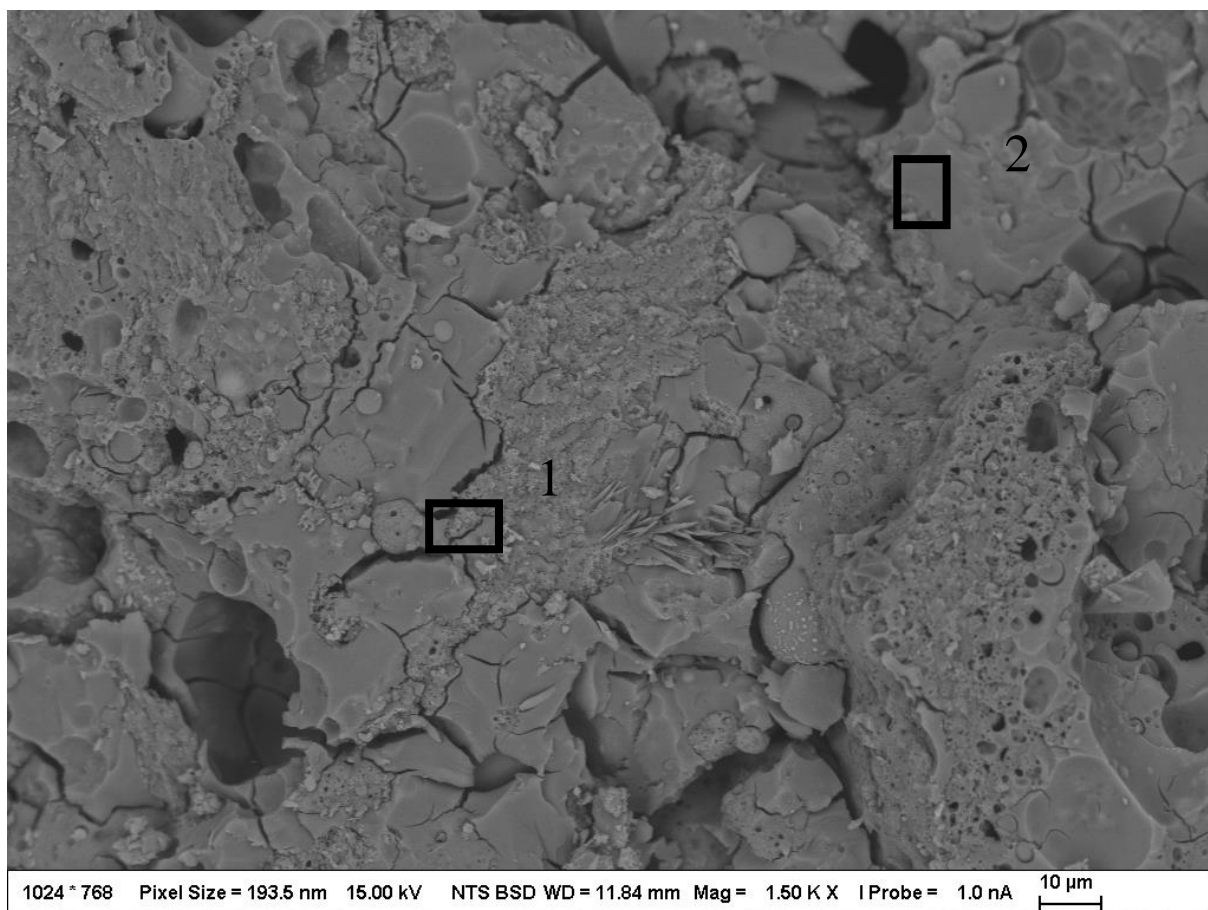
Prvek	Atomová zastoupení [%]
O	69,68
Na	4,70
Al	1,16
Si	9,18
Ca	3,67
Pb	11,61



Obr. 25: Prvkové mapy vzorku TRI s přidavkem olova

4.1.3.5 TUS

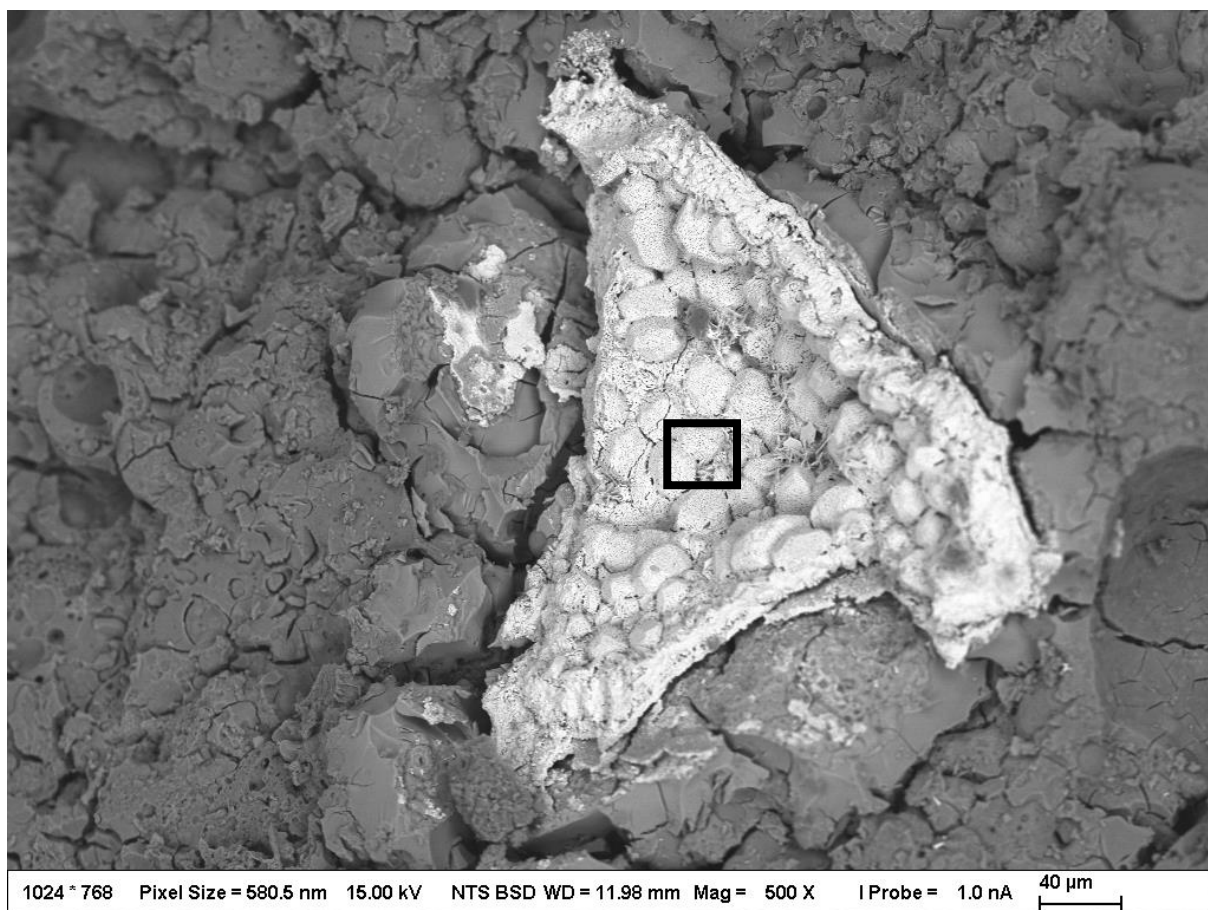
Na Obr. 26 a Obr. 27 lze pozorovat rozdílnou strukturu v místě s olovem oproti zbylé matici bez vyšší koncentrace olova. Struktura tvořená především olovem tvoří členitý povrch, tvořen oválnými částicemi s póry. Podle EDS analýzy je tato struktura tvořena pouze kyslíkem a olovem. V matici je patrný hladší povrch než u struktury s vyšším obsahem olova tvořený především parciálně zreagovanými částicemi popílku, póry a prasklinami.



Obr. 26: Snímek TUS bez viditelně kumulovaného olova na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 20: EDS analýza TUS

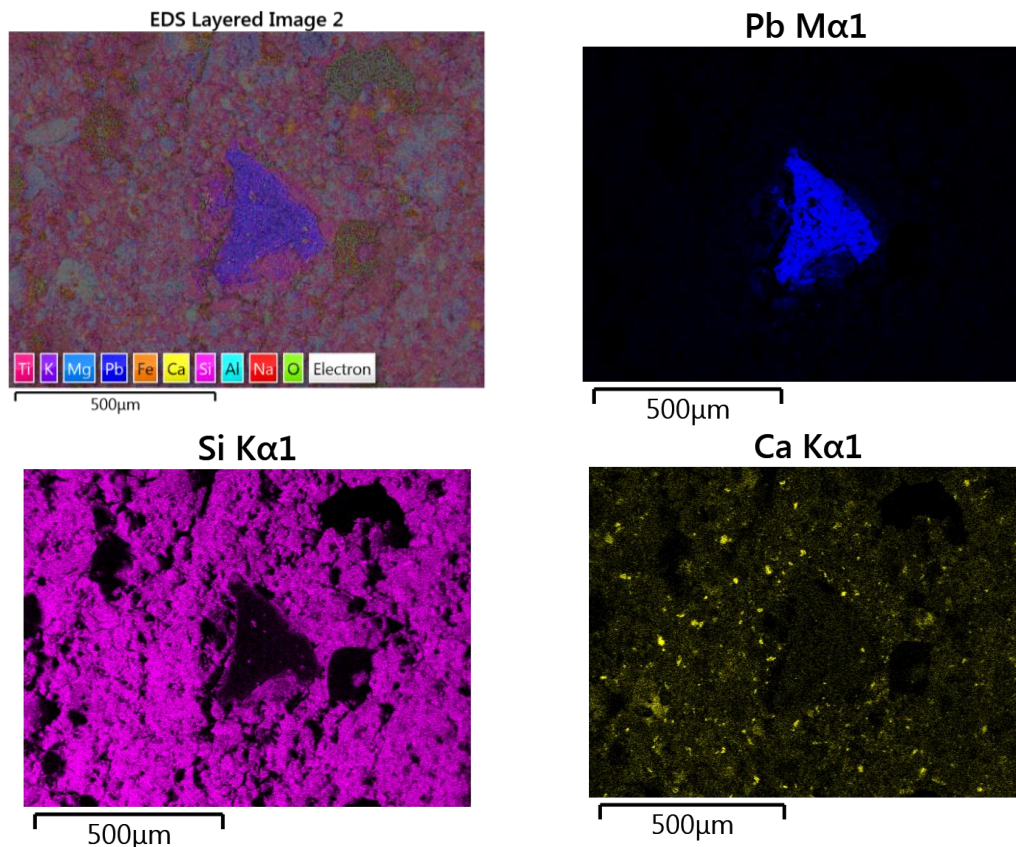
Prvek	Atomová zastoupení [%]	
	Oblast 1	Oblast 2
O	60,97	55,94
Na	10,95	10,03
Mg	0,28	0,51
Al	2,47	3,53
Si	10,46	25,86
K	0,49	0,63
Ca	7,30	1,82
Ti	0,12	0,20
Fe	0,22	1,47



Obr. 27: Snímek TUS s viditelně kumulovaným olovem na SEM pomocí zpětně odražených elektronů s vyznačenou oblastí měřenou pomocí EDS

Tab. 21: EDS analýza TUS

Prvek	Atomová zastoupení [%]
O	72,12
Pb	27,88

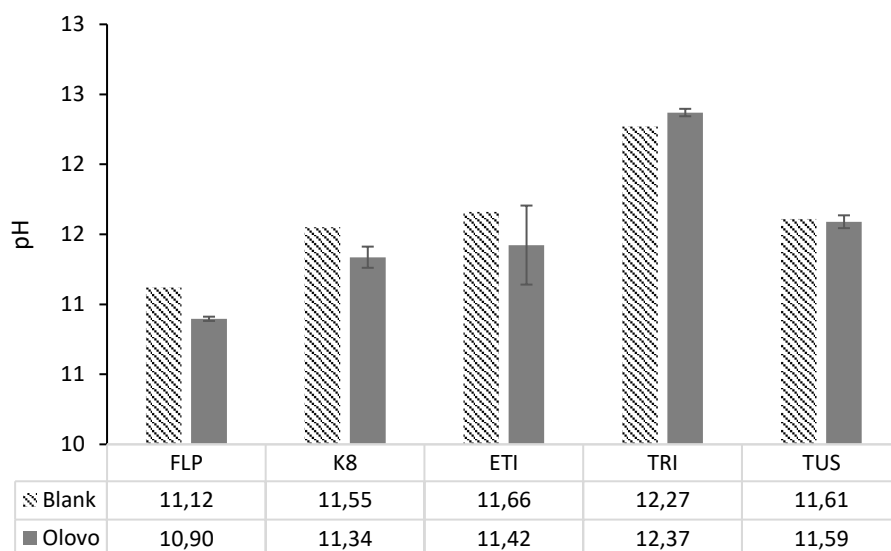


Obr. 28: Prvkové mapy vzorku TUS s přidavkem olova

Na všech snímcích lze pozorovat parciálně zreagované částice popílků, případně strusky. U všech vzorků je patrné, že se přidávané olovo kumulovalo. Při měření míst s vyšším obsahem prvků s vyšším protonovým číslem pomocí EDS bylo zjištěno, že jsou tato místa majoritně tvořena kyslíkem a olovem. Poměr olova ku kyslíku se pohyboval přibližně od 2,5 po 3,0. Podle Zhang a kol. [46] je možné, že je olovo ve vzorku ve formě směsi hydroxidů ($\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ a $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$), což může odpovídat naměřeným hodnotám. U vzorků ETI a FLP lze na snímcích pozorovat, že oblasti s olovem vytvářely dutiny. U vzorků K8 a TRI jsou oblasti s olovem tvořeny dvěma fázemi. Především u vzorku TRI je patrné, že jsou prorostlé mezi sebou. Olovo se mimo tyto shluky objevovalo ve stopových koncentracích. U vzorků ETI a TRI lze v matici rozpoznat strukturu, která je pravděpodobně tvořena thenarditem.

4.1.4 Měření pH

Toto měření bylo provedeno kvůli kontrole, zda se výrazně nemění pH, jelikož hodnota pH má vliv na průběh alkalické aktivace. Po filtraci výluhů bylo měřeno pH filtrátů. Byl vytvořen sloupcový graf (viz Obr. 29). Hodnoty pH vzorků s olovem se nepatrně snížily s výjimkou vzorku TRI, kde se hodnota pH vzorku mírně zvýšila. Naměřené hodnoty pH mohou být ovlivněny nízkým počtem měření a nepřesností elektrody při měření vysokých pH.



Obr. 29: Hodnoty pH filtrátů výluhů

4.1.5 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Pro měření pomocí ICP-OES byly ze vzorků daných popílků bez přidaného olova vytvořeny kalibrační křivky pro jednotlivé popílků. Průměrná naměřená data jednotlivých vzorků jsou uvedena v Tab. 22. U vzorků K8 a ETI byly všechny vzorky pod mezí měřitelnosti přístroje. Nejvyšší hodnota byla stanovena u vzorku FLP, ale další měření tohoto popílku byla pod mezí detekce přístroje. Mimo toto měření FLP dosahoval nejvyšších koncentrací popílek TUS.

Vzhledem k pevnostním zkouškám u testovaných matic, kdy vzorek TUS dosahoval nejvyšších pevností, se jeví hlavním způsob zadržování olova v matici pomocí chemického vázání olova do matrice. V porovnání s předchozí prací [17], která byla zaměřena na vyluhovatelnost dalších těžkých kovů z alkalicky aktivovaných fluidních a vysokoteplotních popílků, byly koncentrace těžkých kovů u matic z fluidních popílků minimální nebo pod mezí detekce přístroje. Naměřené koncentrace olova pro matrice z fluidních popílků jsou v souladu s předchozí prací. Podle těchto výsledků byly všechny zkoumané matrice vhodné pro solidifikace olova.

Tab. 22: Naměřené koncentrace olova ve vzorcích

	FLP	K8	ETI	TRI	TUS
c [mg/l]	0,38	x	x	0,05	0,15

(x) – hodnota byla pod mezí detekce přístroje

4.1.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

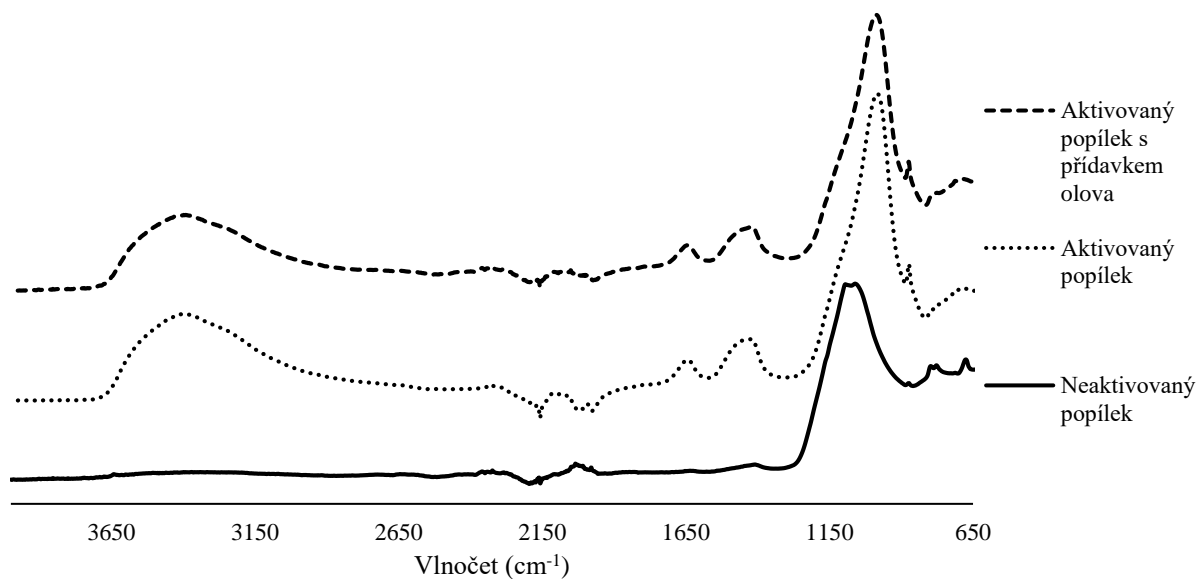
Pomocí měření FTIR-ATR bylo cílem zjistit, zda při přidání olova do směsi nevznikají nové vazby s nenulovým dipólovým momentem, případně nezanikají vazby přítomné ve směsi bez olova. Byly měřeny neaktivované popílků, matrice bez přídavku olova a matrice s přídavkem olova. U všech testovaných matic jsou si jednotlivá spektra velmi podobná. U všech měřených

směsí platí, že spektra, jak s přidavkem olova, tak bez něj, mají stejné píky, které se pouze mírně liší v intenzitě. Na Obr. 30 jsou zobrazena spektra vzorku ETI, naměřená spektra ostatních vzorků lze nalézt v příloze.

V Tab. 23 jsou uvedeny vlnočty hlavních a doplňkových píků, jejich přiřazení a odpovídající funkční skupiny. Hlavní píky byly přibližně při hodnotách: 3 380, 1 644, 1 435, 980 a 873 cm^{-1} . Dále se několik menších píků objevovalo mezi 650 a 800 cm^{-1} . Hodnoty 3 380 cm^{-1} a 1 644 cm^{-1} odpovídají valenčním vibračním vazby -OH a deformačním vibračním vazeb H-O-H. Tyto píky bývají charakteristické pro slabě vázanou vodu k povrchu či v pórech vzorku.[47] Hodnota 1 435 cm^{-1} s doplňkovým píkem okolo hodnoty 873 cm^{-1} odpovídají valenčním antisymetrickým vibračním uhličitanu, což naznačuje přítomnost uhličitanu vápenatého vzniklého vlivem atmosférické karbonatace vzorku.[48] Hodnoty okolo 980 cm^{-1} a píky mezi hodnotami 650 až 800 cm^{-1} odpovídají symetrickým valenčním vibračním vazeb Si-O-Si a Al-O-Si. Tyto píky představují základní hlinitano-křemičitou strukturu. U neaktivovaných popílků je hlavní pík posunut k hodnotám okolo 1 100 cm^{-1} [47]. Oblast 2 400 až 2 300 cm^{-1} odpovídá oxidu uhličitému a oblast 2 300 až 1 900 cm^{-1} odpovídá diamantu, na kterém bylo měření prováděno. Jelikož k hydrataci dochází při aktivaci, tak se píky na hodnotách 3 380 cm^{-1} a 1 644 cm^{-1} u neaktivovaného popílku nevyskytují. Podobně se píky na hodnotách 1 435 cm^{-1} a 873 cm^{-1} téměř nevyskytují na neaktivovaném popílku, jelikož ke karbonataci dochází při tvrdnutí aktivovaných vzorků.

Tab. 23: Naměřené vlnočty, přiřazení k charakteristickým vibračním a funkčním skupinám

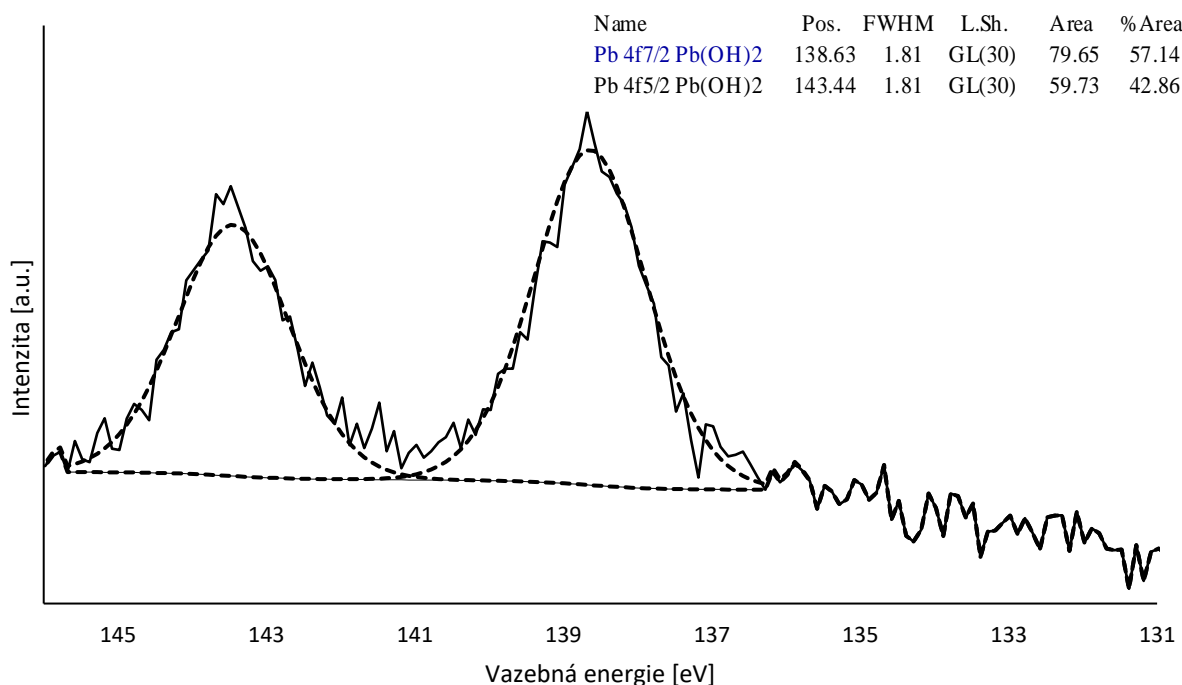
Hlavní pík Vlnočet [cm^{-1}]	Doplňkový pík	Charakteristické vibrace	Funkční skupina
3 380	1 644	$\nu(\text{OH})$	H_2O , krystalová
1 435	873	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	CO_3^{2-}
980	800–650	$\nu_{\text{as}}(\text{SiO})$	SiO_3^{2-}



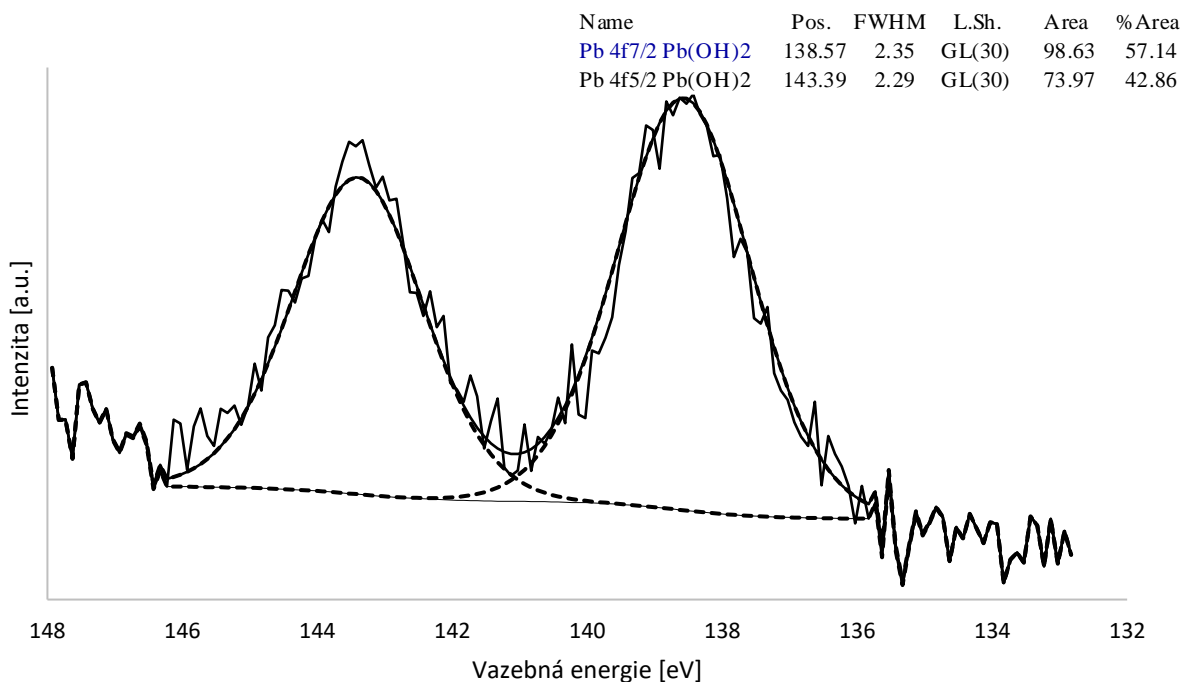
Obr. 30: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku ETI

4.1.7 Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

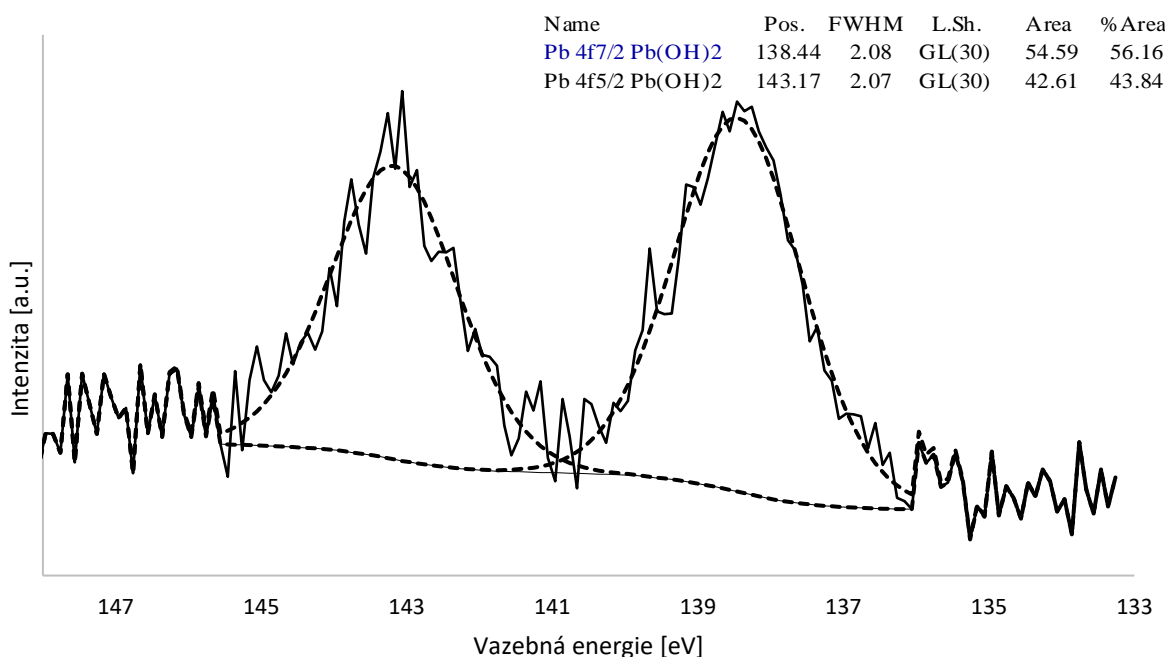
Vzorky pro měření na XPS byly vybrány na základě snímku ze SEM a EDS analýzy. Byly vybrány vzorky K8, FLP a TUS. Vzorky ETI a TRI byly strukturně a prvkovým složením velmi podobné K8 a FLP. Měření na XPS bylo vybráno ke zjištění, jaké vazby tvoří olovo a jaké tvoří sloučeniny.



Obr. 31: Naměřené XPS spektrum vzorku K8



Obr. 32: Naměřené XPS spektrum vzorku FLP



Obr. 33: Naměřené XPS spektrum vzorku TUS

Na všech třech měřeních se nachází pouze dva píky, a to při hodnotách vazebných energií 138 eV a 143 eV. Tyto píky odpovídají dubletu hydroxidu olovnatého, čímž byla potvrzena hypotéza, že se olovo kumuluje ve formě hydroxidu olovnatého. Měření na XPS provedli i Koplík a kol.[49] na maticích ze směsi vysokoteplotního popílku s vysokopevní struskou. V tomto článku dospěli ke stejnému závěru, že se olovo objevuje ve vzorku ve formě hydroxidu olovnatého.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vypracovat rešerši se zaměřením na problematiku fixace olova v alkalicky aktivovaných matricích, vyvinout matici z popílků o dostatečných pevnostech pro navazující analýzy, provést charakterizaci matric s dopovanými olovem a zjistit dopad olova na vlastnosti matric.

Byly vyvinuty čtyři matrice založené na různých fluidních popílcích a jedna matrice založená na vysokoteplotním popílku. Bylo testováno několik možností, při každé byla testována různá množství aktivátoru a vody. Na základě pevnostních zkoušek byly vybrány ty, které dosahovaly nejlepších výsledků u všech matric. Prvně byl testován pouze samotný popílek se sodným vodním sklem, následně bylo testováno využití směsi aktivátorů – hydroxid sodný se sodným vodním sklem. Jako poslední bylo testováno nahrazení části popílku za vysokopecní strusku. Z testovaných možností bylo nejlepších výsledků dosaženo při použití sodného vodního skla jako aktivátoru a přidání vysokopecní strusky k popílkům. Z vyvinutých matric byla vytvořena testovací tělesa o velikosti 20×20×100 mm, po 28 dnech byla tělesa podrobena pevnostním zkouškám a následně analýzám na ICP-OES, XRD, FTIR-ATR, SEM-EDS a XPS.

Z pevnostních zkoušek vyvinutých matric nelze jednoznačně určit trend, který by popisoval dopad dopování olova na pevnost matric. Z testovaných matric dosahovala matrice z vysokoteplotního popílku nejvyšších hodnot, v průměru až 30 MPa. Nejpevnější matrice z fluidního popílku dosahovala pouze 20 MPa.

Byla provedena analýza vodních výluhů testovacích těles jednotlivých matric pomocí ICP-OES. Naměřené koncentrace olova ve výluhu z matrice z vysokoteplotního popílku byly v průměru 0,15 mg/l, zatímco u fluidních popílků byla většina měření pod mezí detekce přístroje. Z naměřených dat lze říct, že všechny vyvinuté matrice jsou vhodné pro fixaci olova. Bylo měřeno pH výluhů po filtraci. Hodnoty pH výluhů u vzorků s dopovaným olovem se téměř nelišily od hodnot naměřených u stejných matric bez přídavku olova. Tudíž z tohoto měření nebylo možné potvrdit spojení změny pH s vyluhovaným množstvím olova.

Z měření samostatných popílků a aktivovaných matric na XRD bylo patrné, že při aktivaci se zcela úplně přeměnily oxid vápenatý a portlandit, ty se pravděpodobně podílely na tvorbě C-A-S-H gelu. Ve všech fluidních popílcích došlo k úbytku anhydritu, naopak se znatelně zvýšil obsah kalcitu. U vzorků ETI a TRI byl z anhydritu vytvořen thenardit.

Při měření pomocí FTIR-ATR nebyly odhaleny sloučeniny olova detekovatelné touto metodou. Při srovnání spekter samotného popílku s aktivovanou maticí bylo možné pozorovat posun hlavního píku, který odpovídal SiO_3^{2-} , což napovídá tomu, že došlo k reakci křemíku, pravděpodobně k tvorbě C-A-S-H gelu nebo N-A-S-H gelu.

Ze snímků prvkových spekter a prvkových map vytvořených pomocí SEM-EDS bylo patrné, že olovo bylo kumulováno jako sloučenina složená především z olova a kyslíku. Z měření na XPS byly naměřeny píky odpovídající hydroxidu olovnatému.

Všechny připravené matrice měly dostatečně nízké koncentrace olova ve výluzích, a tudíž je možné je využít k fixaci olova. Ve všech matricích bylo olovo kumulováno ve formě hydroxidu olovnatého. Pouze částečně se podařilo objasnit změny ve struktuře při alkalické aktivaci. V navazujících studiích je možné se zaměřit na jednotlivé matrice a individuálně zlepšovat receptury pro dané popílky, otestovat různé příměsi a aktivátory pro usnadnění práce při přípravě záměsí. Současně také provést více mechanických testů. Práci je možné rozšířit o analýzy s různými vyluhovacími médii, případně připravit analýzy pro další těžké kovy.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PROVIS, John. Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224- AAM. 13. New York: Springer, 2013. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [2] SHI, Caijun., P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN 04-157-0004-3.
- [3] WANG, Shao-Dong, Karen L. SCRIVENER a P.L. PRATT. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*. 1994, **24**(6), 1033-1043. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90026-4. ISSN 00088846. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884694900264>
- [4] HONUS, Stanislav, Przemyslaw BUKOWSKI a Dagmar JUCHELKOVA. Properties of Process Gas Combustion Products. *Applied Mechanics and Materials* [online]. Zurich: Trans Tech Publications, 2013, **397-400**, 73 [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.397-400.73. ISBN 978-3-03785-843-1. ISSN 16609336.
- [5] HAVELKA, Jaroslav. *Možnosti využití vysoce jemných podílů popílků z klasického spalování uhlí* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2015 [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/38737>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.
- [6] MATOUŠEK, Antonín. *Výroba elektrické energie*. Brno: VUT FEKT, 2007, 139 s. : il. ISBN 978-80-214-3317-5.
- [7] PERRY, Robert H. a Don W. GREEN. *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th ed. /. New York: McGraw-Hill, c2008. ISBN 978-007-1422-949.
- [8] ÁLVAREZ-AYUSO, E., X. QUEROL, F. PLANA, et al. Environmental, physical and structural characterisation of geopolymers synthesised from coal (co-)combustion fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **154**(1-3), 175-183. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.008. ISSN 03043894. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407014239>
- [9] Fluidized bed incinerator. In: *Waterleau* [online]. Nieuwstraat 26, 3150 Wespelaar (Leuven) Belgium: Waterleau, 2020 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z: <https://www.waterleau.com/files/fluidized-bed-incinerator.png>
- [10] CHI, Maochieh a Ran HUANG. Effect of circulating fluidized bed combustion ash on the properties of roller compacted concrete. *Cement and Concrete Composites* [online]. Elsevier, 2014, **45**, 148-156 [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.10.001. ISSN 0958-9465.
- [11] STEVENS, Will, Thomas ROBL a Kamyar MAHBOUB. The Cementitious and Pozzolanic Properties of Fluidized Bed Combustion Fly Ash. In: *Ashes library* [online]. Lexington (USA), 2002, 2009 [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: <http://www.flyash.info/2009/042-robl2009.pdf>
- [12] ANTHONY, E.J., E.E. BERRY, J. BLONDIN, E.M. BULEWICZ a S. BURWELL. Advanced ash management technologies for CFBC ash. *Waste Management* [online]. Elsevier, 2003, **23**(6), 503-516 [cit. 2018-03-18]. DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00117-

4. ISSN 0956-053X. Dostupné z: [https://doi-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0956-053X\(02\)00117-4](https://doi-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0956-053X(02)00117-4)
- [13] Nath, S. K., & Kumar, S. (2019). Role of alkali concentration on reaction kinetics of fly ash geopolymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505(November 2018), 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.007>
- [14] BALÁŘ, Marek, Martin LISÝ, Jiří MOSKALÍN. Kotle: 2. část. TZB-info: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov [online]. 2012 [cit.22. 12. 2014]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [15] Fly ash. *American coal ash association* [online]. Farmington Hills: American coal ash association, 2017 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <https://www.aaa-usa.org/AboutCoalAsh/WhatareCCPs/FlyAsh.aspx>
- [16] Coal Bottom Ash/Boiler Slag - Material Description. *Recycled materials resource center* [online]. Madison: Recycled materials resource center, 2017 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <http://rmrc.wisc.edu/ug-mat-coal-bottom-ashboiler-slag/>
- [17] CÁBA, Vladislav. *Vyluhovatelnost Ba a Cr z alkalicky aktivovaných matric*. Purkyňova 464, 612 00 Brno, 2018. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jan Koplík, Ph.D.
- [18] MAHBOOB, Shakir. *Development of Low Carbon and Low Energy Geopolymer-based Cement free Construction Materials*. Brunel University, 2014. Dostupné také z: https://www.academia.edu/7409765/Fly_Ash_GGBS_and_RHA_based_geopolymer_synthesis_project_with_detailed_methodology_chemical_analysis_and_compressive_and_flexural_strength_properties
- [19] PROVIS, J.L. Activating solution chemistry for geopolymers. *Geopolymers*. Elsevier, 2009, 2009, , 50-71. DOI: 10.1533/9781845696382.1.50. ISBN 9781845694494. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845694494500047>
- [20] Geopolymer structure. In: *Intechopen* [online]. London: IntechOpen Limited, 2020 [cit. 2020-03-23]. Dostupné z: <https://api.intechopen.com/media/chapter/60913/media/F7.png>
- [21] Geopolymer 3D- framework. In: *Wikipedia* [online]. 2001 [cit. 2019-01-05]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/3/31/Geopolymer_3D-framework.jpg
- [22] GRANGEON, Sylvain, Francis CLARET, Yannick LINARD a Christophe CHIABERGE. X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Crystallographica Section B Structural Science Crystal Engineering and Materials*. 2013, 69(5), 465-473. DOI: 10.1107/S2052519213021155. ISSN 2052-5192. Dostupné také z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S2052519213021155>
- [23] Solidification/Stabilization Resource Guide. In: *United States Environmental Protection Agency* [online]. United States Environmental Protection Agency, 1999 [cit. 2020-03-29]. Dostupné z: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/134587.pdf>
- [24] SHI, Caijun a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 137(3), 1656-1663. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.008. ISSN 03043894. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406004523>

- [25] Solidification/Stabilization. In: *Federal Remediation Technologies Roundtable* [online]. USA: Federal Remediation Technologies Roundtable, 2018 [cit. 2020-03-30]. Dostupné z: <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-21.html>
- [26] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, c1997. ISBN 978-0-7506-3365-9.
- [27] Cohen AR, Trotzky MS, Pincus D. Reassessment of the microcytic anemia of lead poisoning. *Pediatrics*. 1981;67(6):904–906.
- [28] Rudolph, A. M.; Rudolph, C. D.; Hostetter, M. K.; et al. (2003). "Lead". Rudolph's *Pediatrics* (21st ed.). McGraw-Hill Professional. p. 369. ISBN 978-0-8385-8285-5
- [29] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. & Lorenzen, L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. *Metall and Materi Trans B* **29**, 283–291 (1998). <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0032-z>
- [30] Perera, D.S., Aly, Z., Vance, E.R. and Mizumo, M. (2005), Immobilization of Pb in a Geopolymer Matrix. *Journal of the American Ceramic Society*, 88: 2586-2588. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00438.x
- [31] Guo, B., Pan, D., Liu, B., Volinsky, A. A., Fincan, M., Du, J., & Zhang, S. (2017). Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 134. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.139>
- [32] PHAIR, J.W., J.S.J. VAN DEVENTER a J.D. SMITH. Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based “geopolymers”. *Applied Geochemistry*. 2004, **19**(3), 423-434. DOI: 10.1016/S0883-2927(03)00151-3. ISSN 08832927. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292703001513>
- [33] VAN JAARSVELD, J.G.S a J.S.J VAN DEVENTER. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(8), 1189-1200. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00032-0. ISSN 00088846. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699000320>
- [34] OHENOJA, Katja, Janne PESONEN, Juho YLINIEMI a Mirja ILLIKAINEN. Utilization of Fly Ashes from Fluidized Bed Combustion: A Review. *Sustainability*. 2020, **12**(7). DOI: 10.3390/su12072988. ISSN 2071-1050. Dostupné také z: <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/7/2988>
- [35] ŠILER, Pavel. *Mechanické vlastnosti*[přednáška]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická
- [36] ŠILER, Pavel. *Rentgenovo záření* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická
- [37] ŠILER, Pavel. *Elektronová mikroskopie* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická
- [38] ŠILER, Pavel. *ICP Spektrometrie* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická
- [39] ŠILER, Pavel. *Infračervená spektrometrie* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická

- [40] ŠILER, Pavel. *XPS - ESCA* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická
- [41] LEE, Sujeong, Arie VAN RIESEN, Chul-Min CHON, Nam-Hee KANG, Hyeong-Tae JOU a Youn-Joong KIM. Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, **305**, 59-66. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.023. ISSN 03043894. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415302235>
- [42] DEJA, Jan. Immobilization of Cr⁶, Cd², Zn² and Pb² in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*. 2002, **32**(12), 1971-1979. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00904-3. ISSN 00088846. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009043>
- [43] NOCUŇ-WCZELIK, Wiesława, Artur ŁAGOSZ, Bartosz KOWALSKI a Marek GAWLICKI. Calorimetry in testing waste materials from the brown coal combustion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, **118**(1), 123-131. DOI: 10.1007/s10973-014-3963-4. ISSN 1388-6150. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-014-3963-4>
- [44] TELESCA, Antonio, Milena MARROCCOLI, Fabio MONTAGNARO, Michele TOMASULO a Gian Lorenzo VALENTI. Enhancement of selectivity toward ettringite during hydrothermal processes on fluidized bed combustion wastes for the manufacture of preformed building components. *RSC Advances*. 2015, **5**(123), 101887-101893. DOI: 10.1039/C5RA15536C. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA15536C>
- [45] LI, Xiang-guo, Quan-bin CHEN, Kuai-zhong HUANG, Bao-guo MA a Bei WU. Cementitious properties and hydration mechanism of circulating fluidized bed combustion (CFBC) desulfurization ashes. *Construction and Building Materials*. 2012, **36**(123), 182-187. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.05.017. ISSN 09500618. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812003625>
- [46] ZHANG, Hua, Pin-Jing HE, Li-Ming SHAO a Xin-Jie LI. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2008, **10**(1), 7-13. DOI: 10.1007/s10163-007-0191-z. ISSN 1438-4957. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10163-007-0191-z>
- [47] ÁLVAREZ-AYUSO, E., X. QUEROL, F. PLANA, et al. Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **154**(1-3), 175-183. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.008. ISSN 03043894. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407014239>
- [48] DERRICK, Michele R., Dusan STULIK a James M. LANDRY. *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles: Getty Conservation Inst., 1999. Scientific tools for conservation. ISBN 08-923-6469-6.
- [49] KOPLÍK, Jan, Lukáš KALINA, Jiří MÁŠILKO a František ŠOUKAL. The Characterization of Fixation of Ba, Pb, and Cu in Alkali-Activated Fly Ash/Blast Furnace

Slag Matrix. *Materials*. 2016, **9**(7). DOI: 10.3390/ma9070533. ISSN 1996-1944.
Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/7/533>

7 SEZNAM ZKRATEK

- ETI – Fluidní úletový popílek – elektrárna Tisová
- TRI – Fluidní úletový popílek – Energetika Třinec
- FLP – Fluidní ložový popílek – elektrárna Ledvice
- K8 – Fluidní úletový popílek – elektrárna Poříčí
- TUS – Vysokoteplotní popílek – elektrárna Tušimice
- XRF – Rentgenová fluorescenční spektrometrie
- XRD – Rentgenová difrakční analýza
- SEM – Rastrovací elektronový mikroskop
- EDS – Detekce charakteristického rentgenového záření
- ICP-OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
- FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
- ATR – Měření pomocí zeslabeného úplného odrazu
- XPS – Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: SEM snímek popílku FLP pořízený sekundárními elektrony

Příloha 2: SEM snímek popílku K8 pořízený sekundárními elektrony

Příloha 3: SEM snímek popílku TRI pořízený sekundárními elektrony

Příloha 4: SEM snímek vzorku ETI s přídavkem olova pořízený sekundárními elektrony

Příloha 5: SEM snímek vzorku FLP s přídavkem olova pořízený sekundárními elektrony

Příloha 6: SEM snímek vzorku K8 s přídavkem olova pořízený sekundárními elektrony

Příloha 7: SEM snímek vzorku TRI s přídavkem olova pořízený sekundárními elektrony

Příloha 8: SEM snímek vzorku TUS s přídavkem olova pořízený sekundárními elektrony

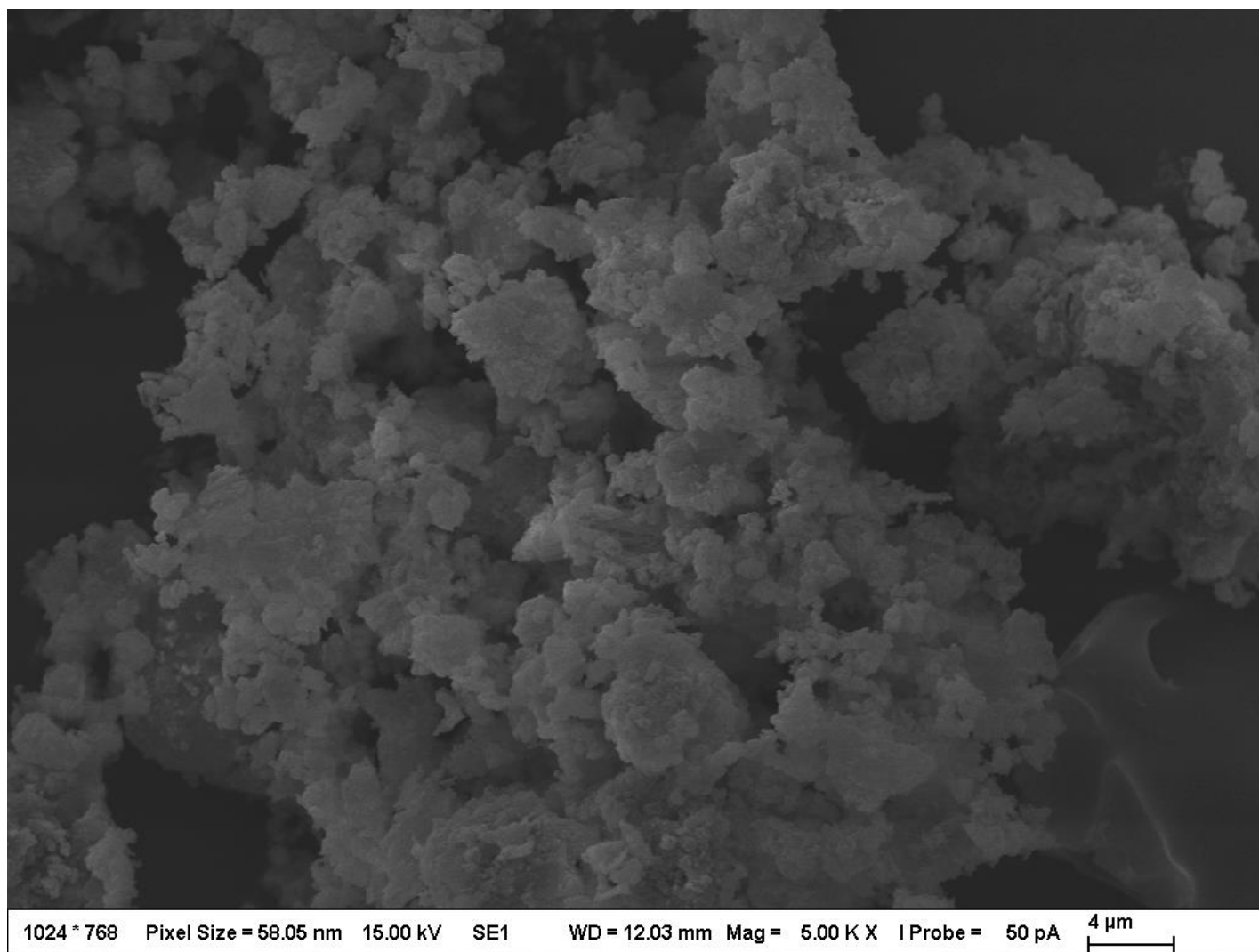
Příloha 9: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku FLP

Příloha 10: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku K8

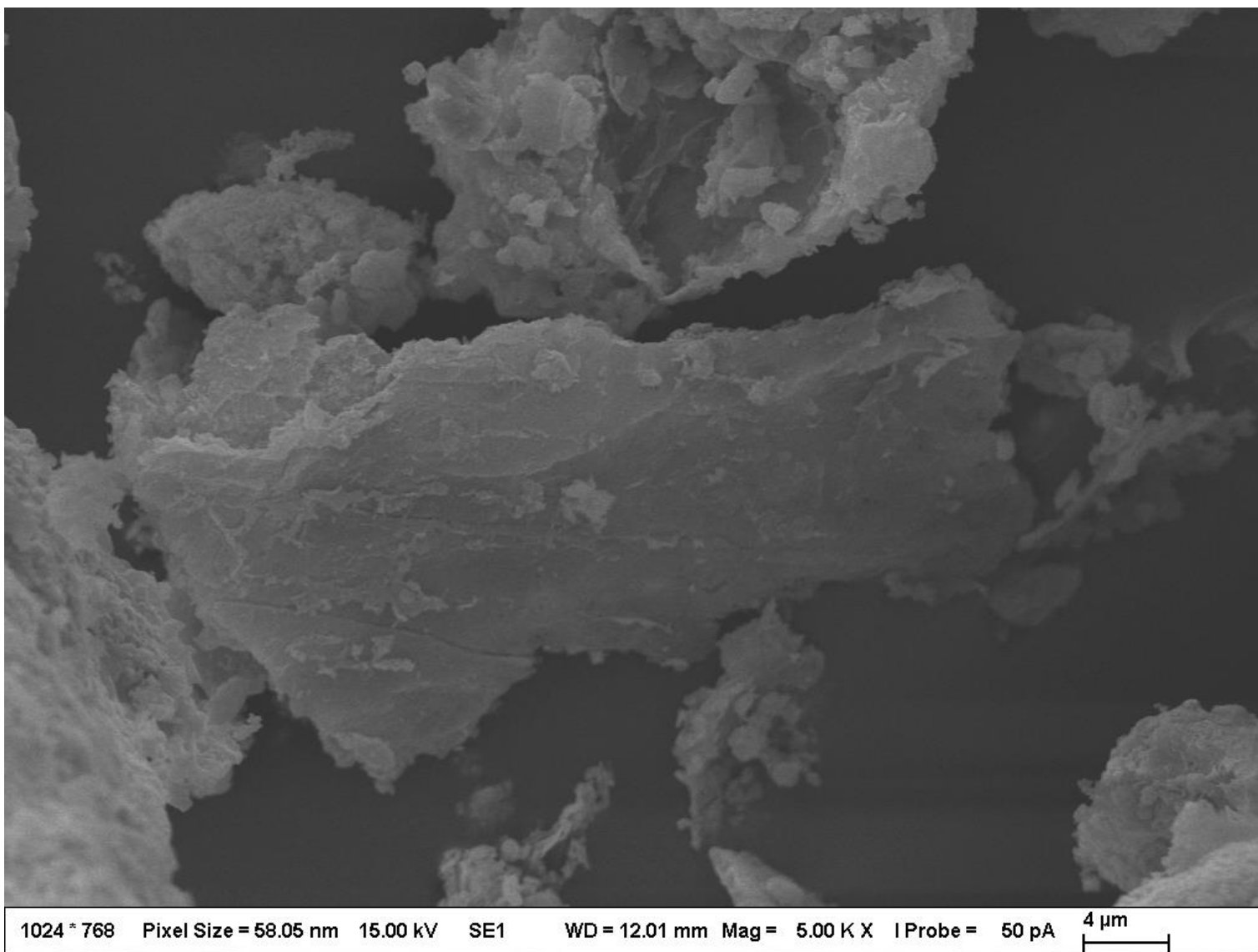
Příloha 11: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku TRI

Příloha 12: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku TUS

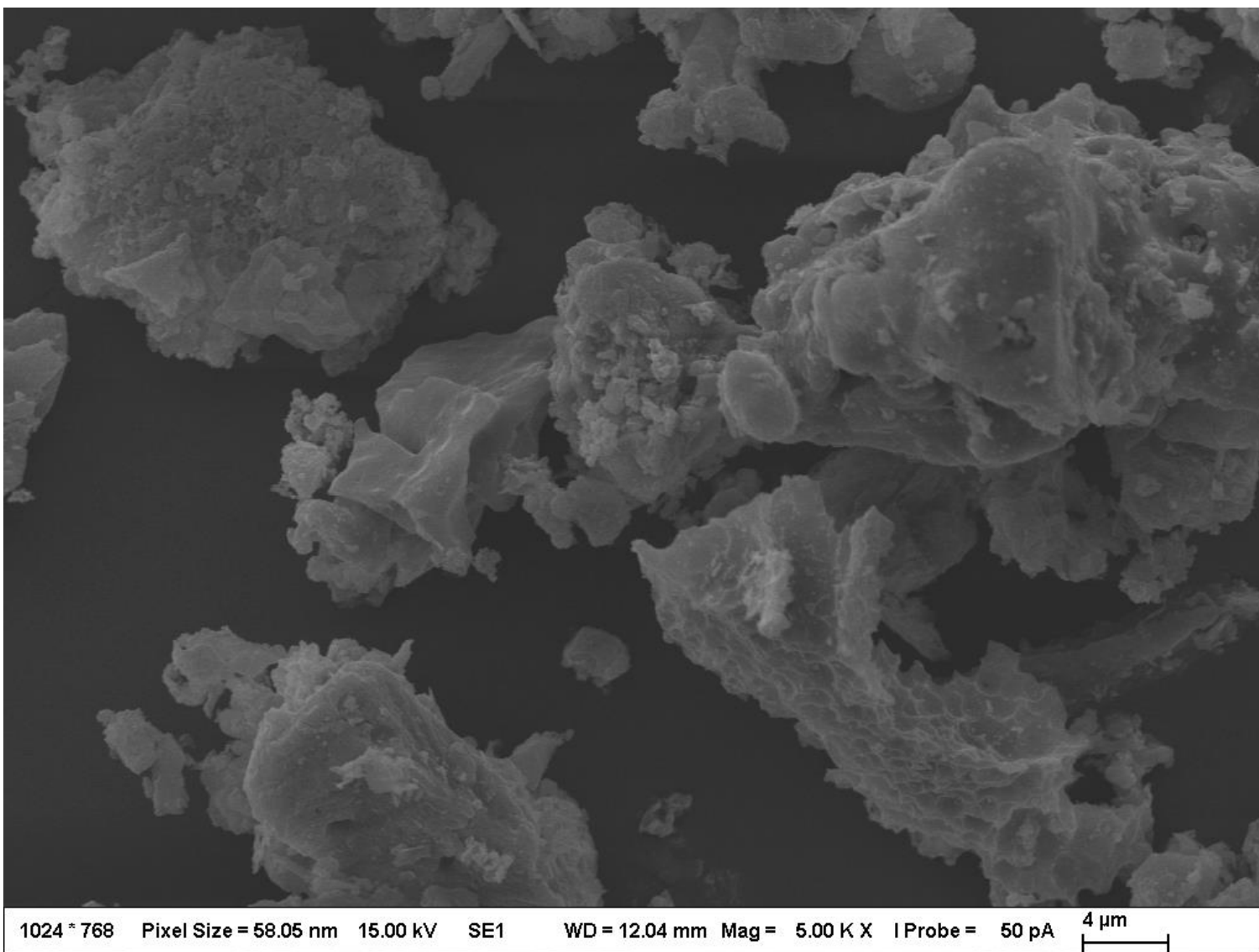
9 PŘÍLOHY



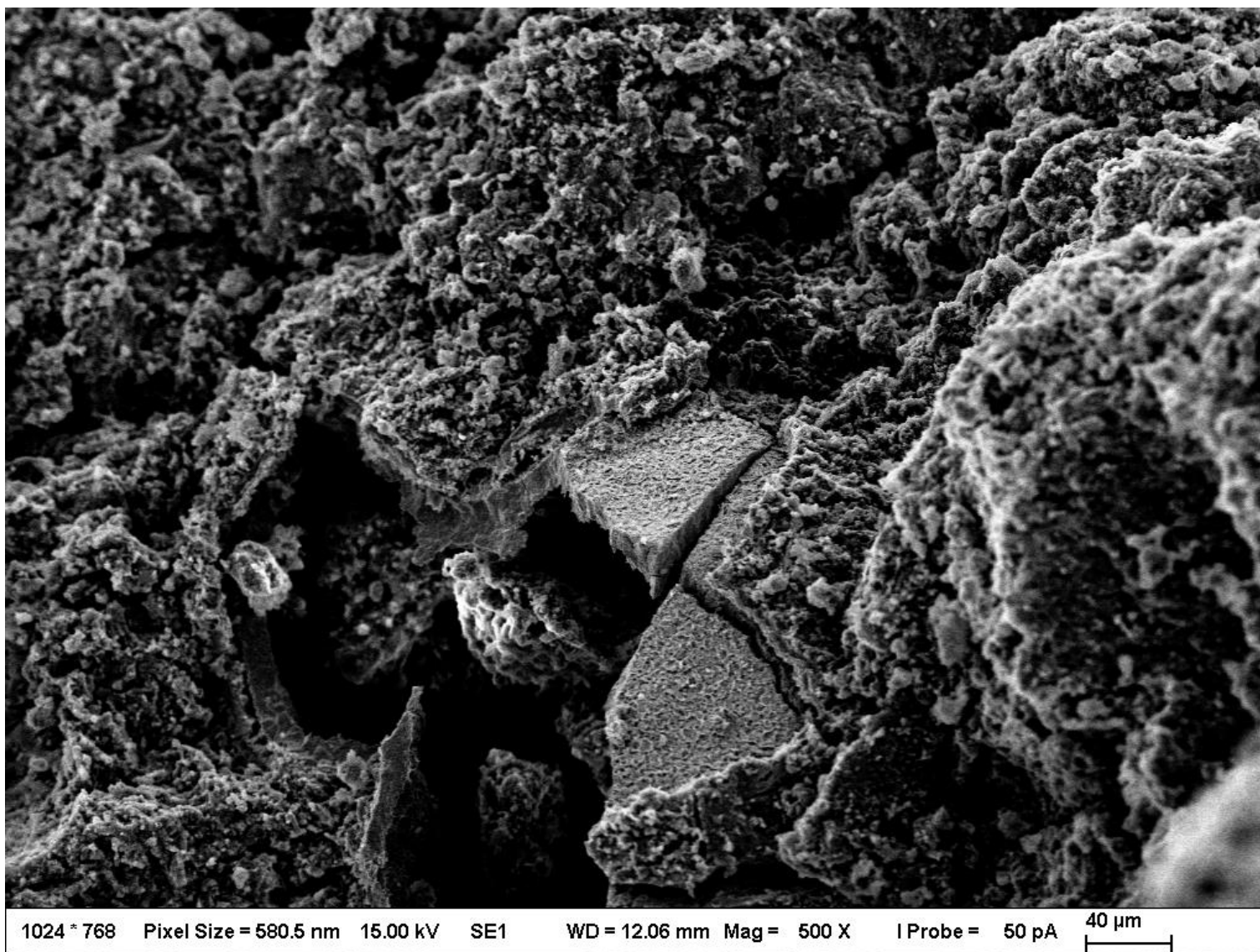
Příloha 1: SEM snímek popílku FLP pořízený sekundárními elektrony



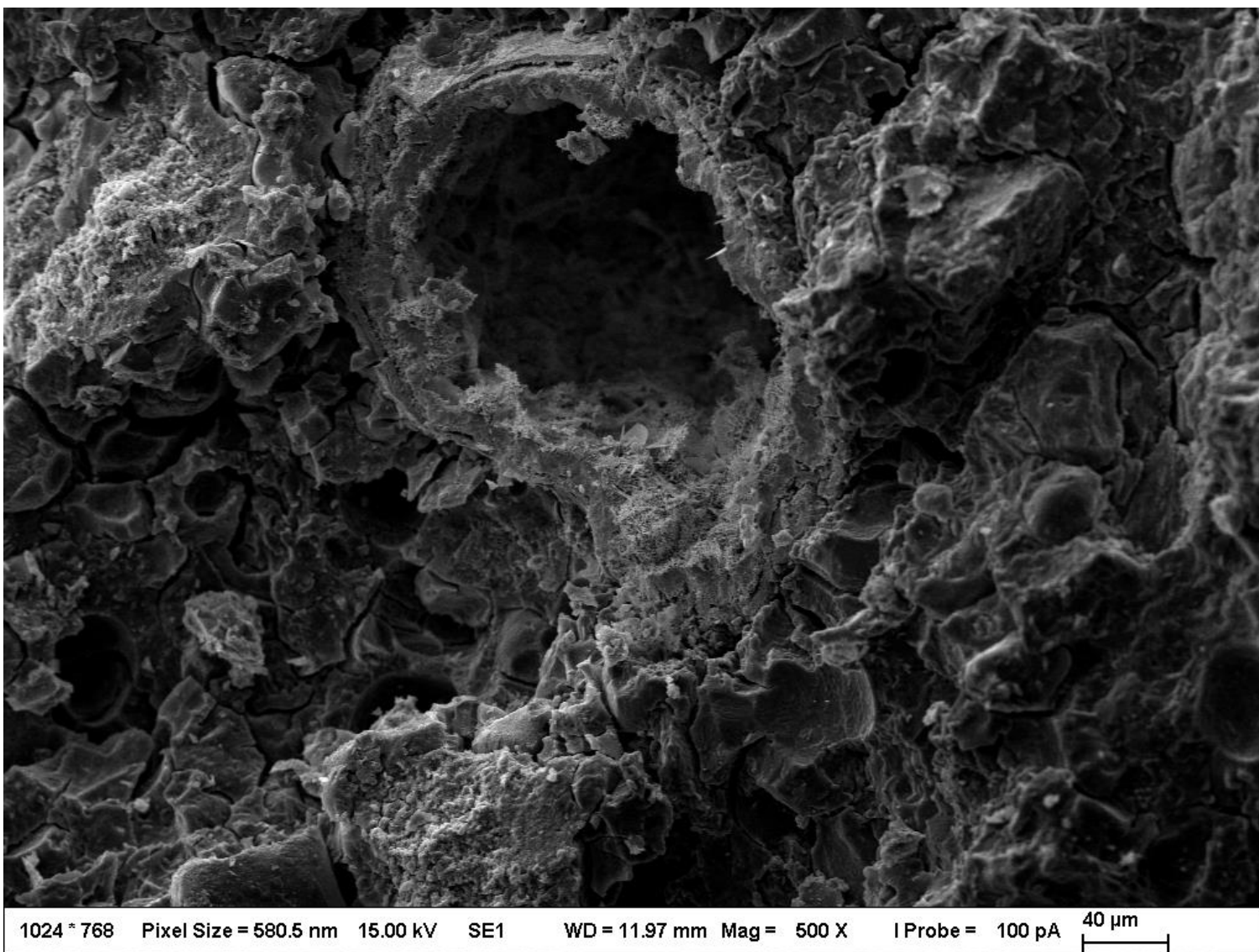
Příloha 2: SEM snímek popílku K8 pořízený sekundárními elektrony



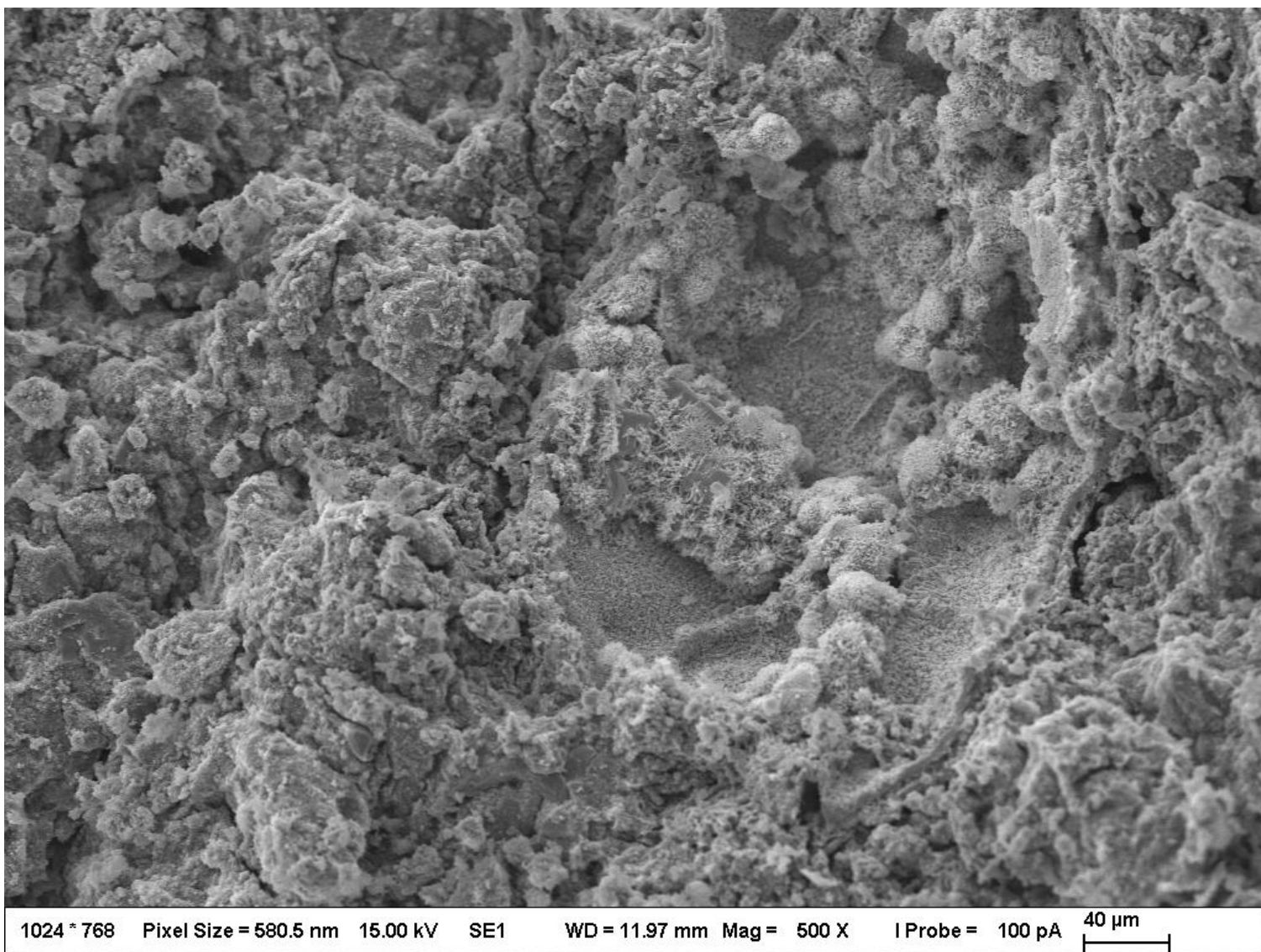
Příloha 3: SEM snímek popílku TRI pořízený sekundárními elektrony



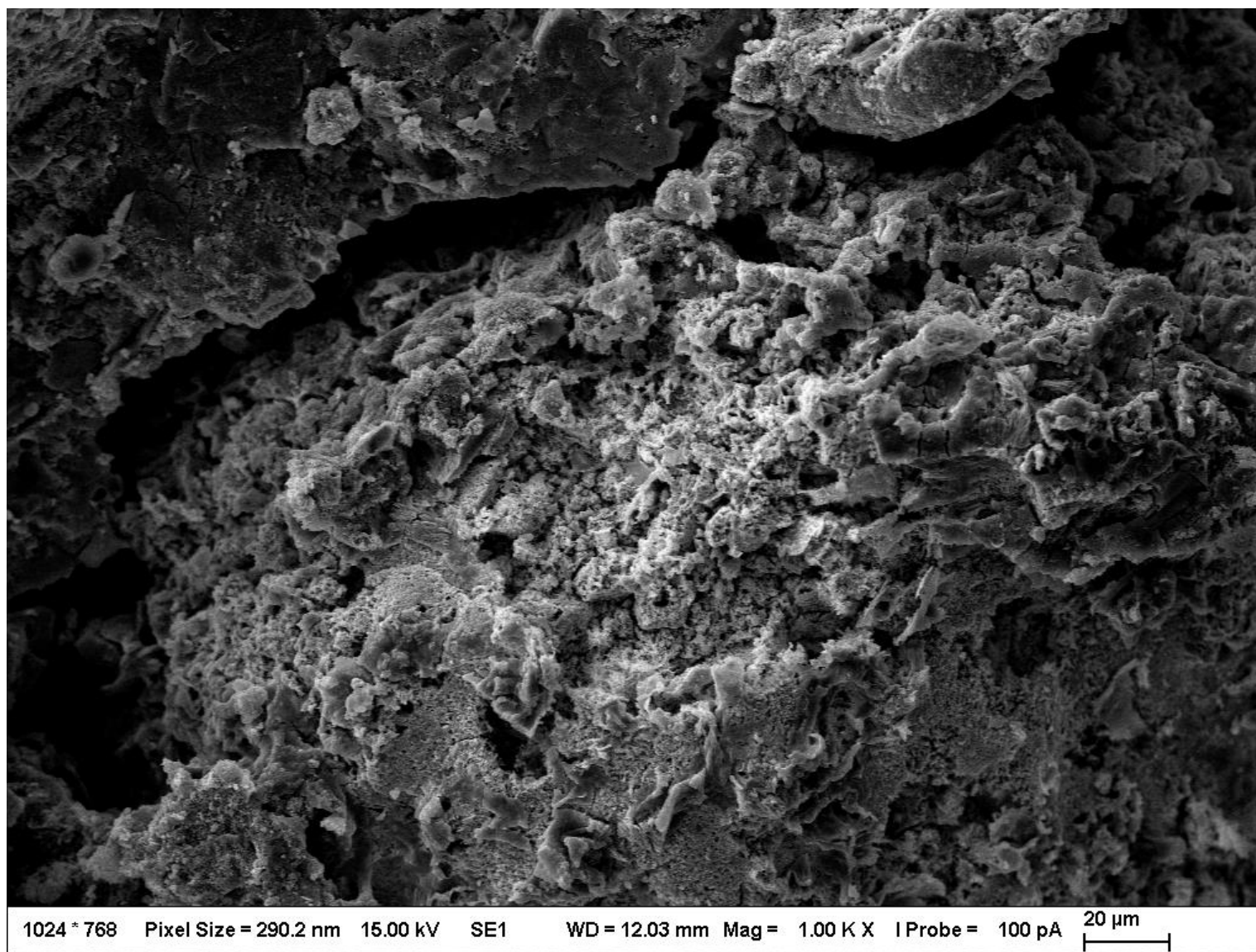
Příloha 4: SEM snímek vzorku ETI s přidavkem olova pořízený sekundárními elektrony



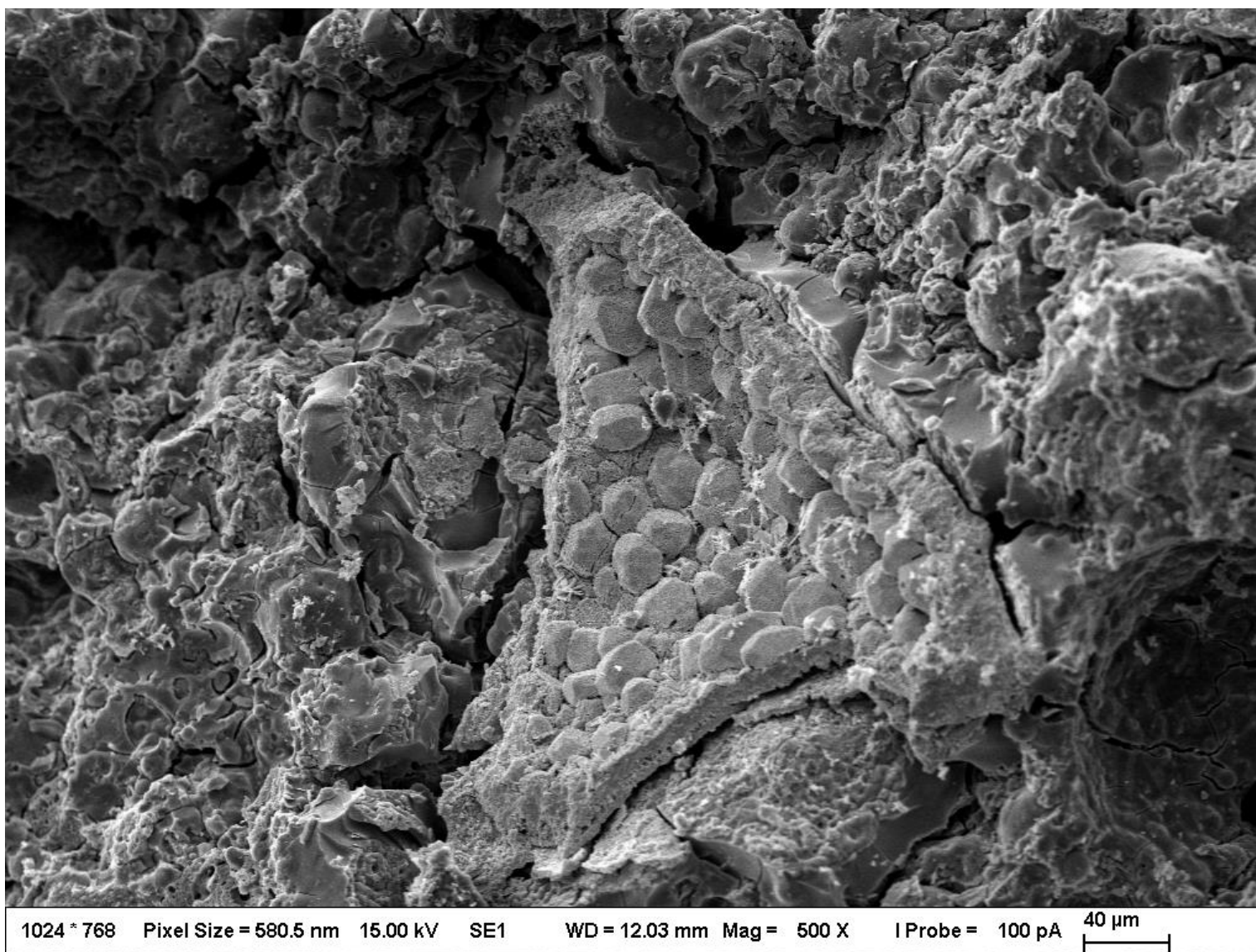
Příloha 5: SEM snímek vzorku FLP s přídavkem olova pořízený sekundárními elektrony



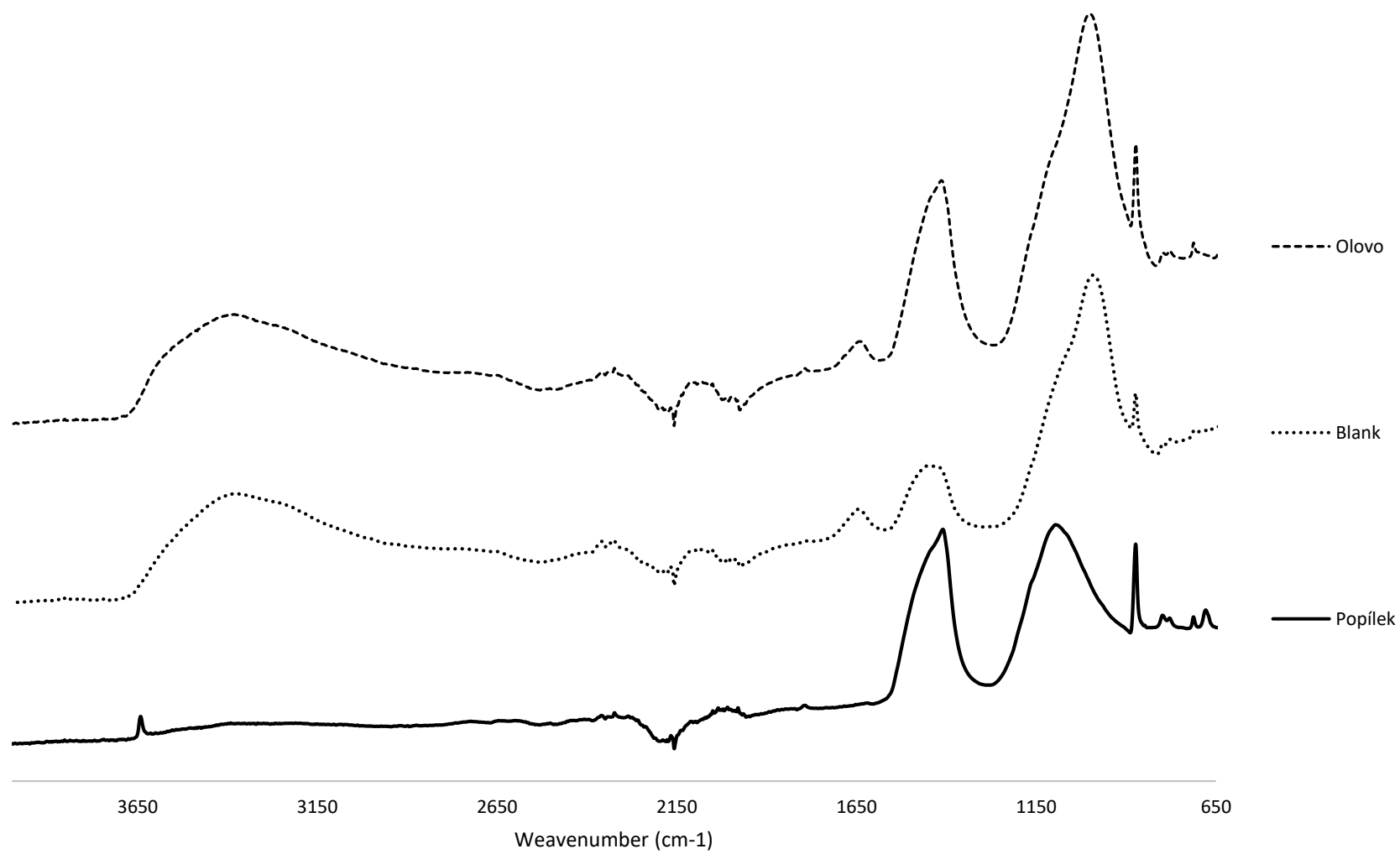
Příloha 6: SEM snímek vzorku K8 s přídavkem olova pořízený sekundárními elektrony



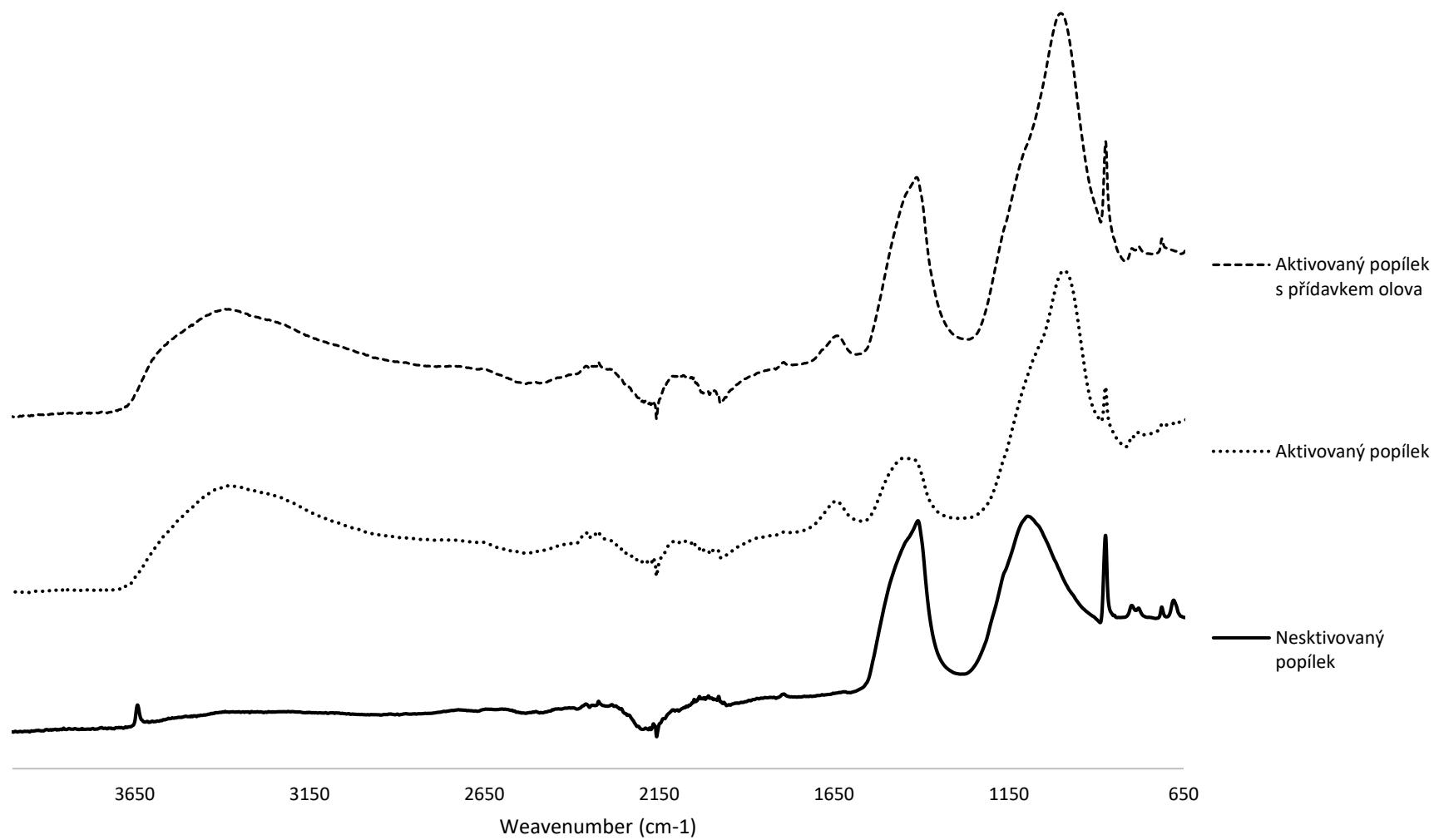
Příloha 7: SEM snímek vzorku TRI s přidavkem olova pořízený sekundárními elektrony



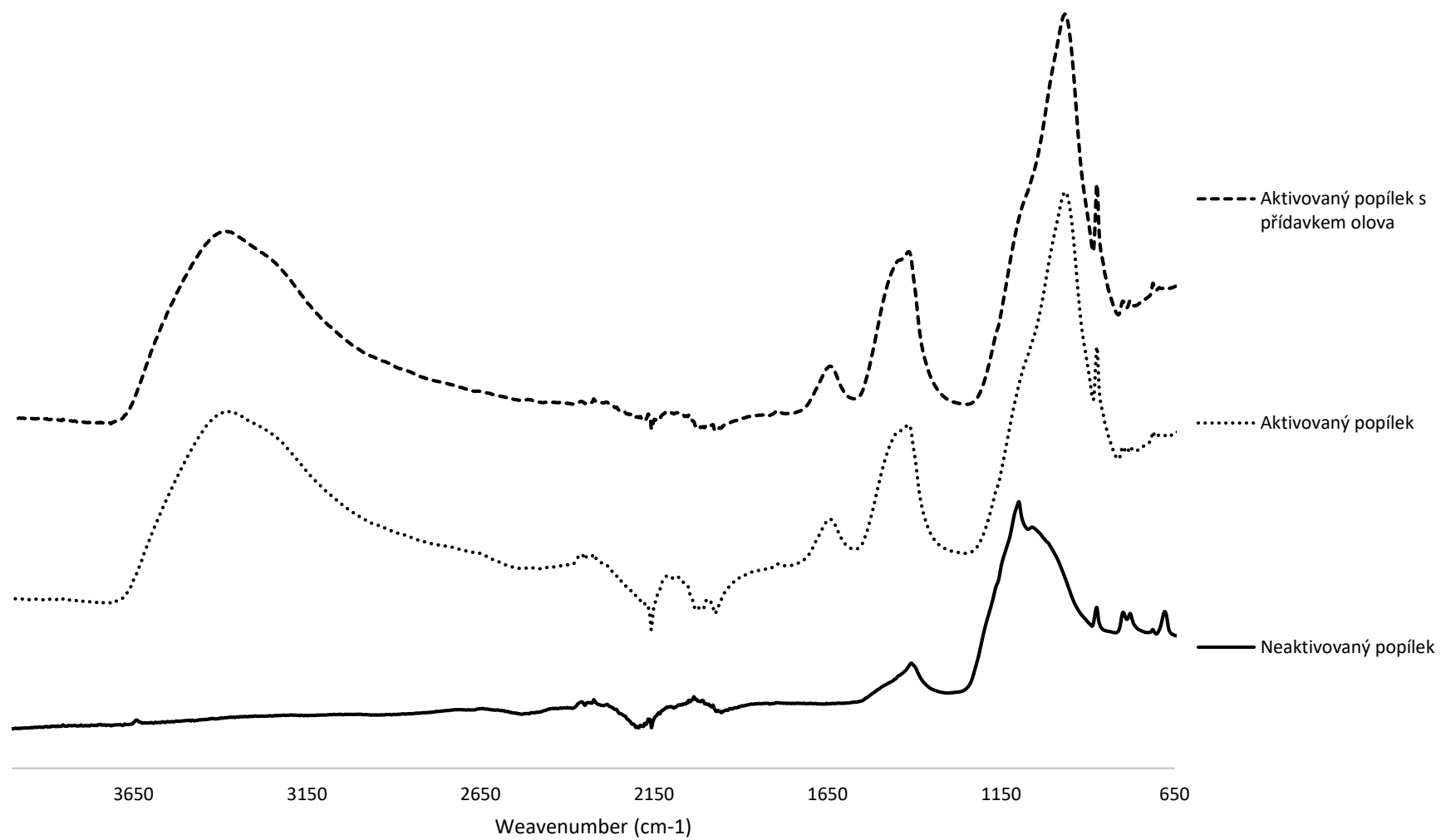
Příloha 8: SEM snímek vzorku TUS s přidavkem olova pořízený sekundárními elektrony



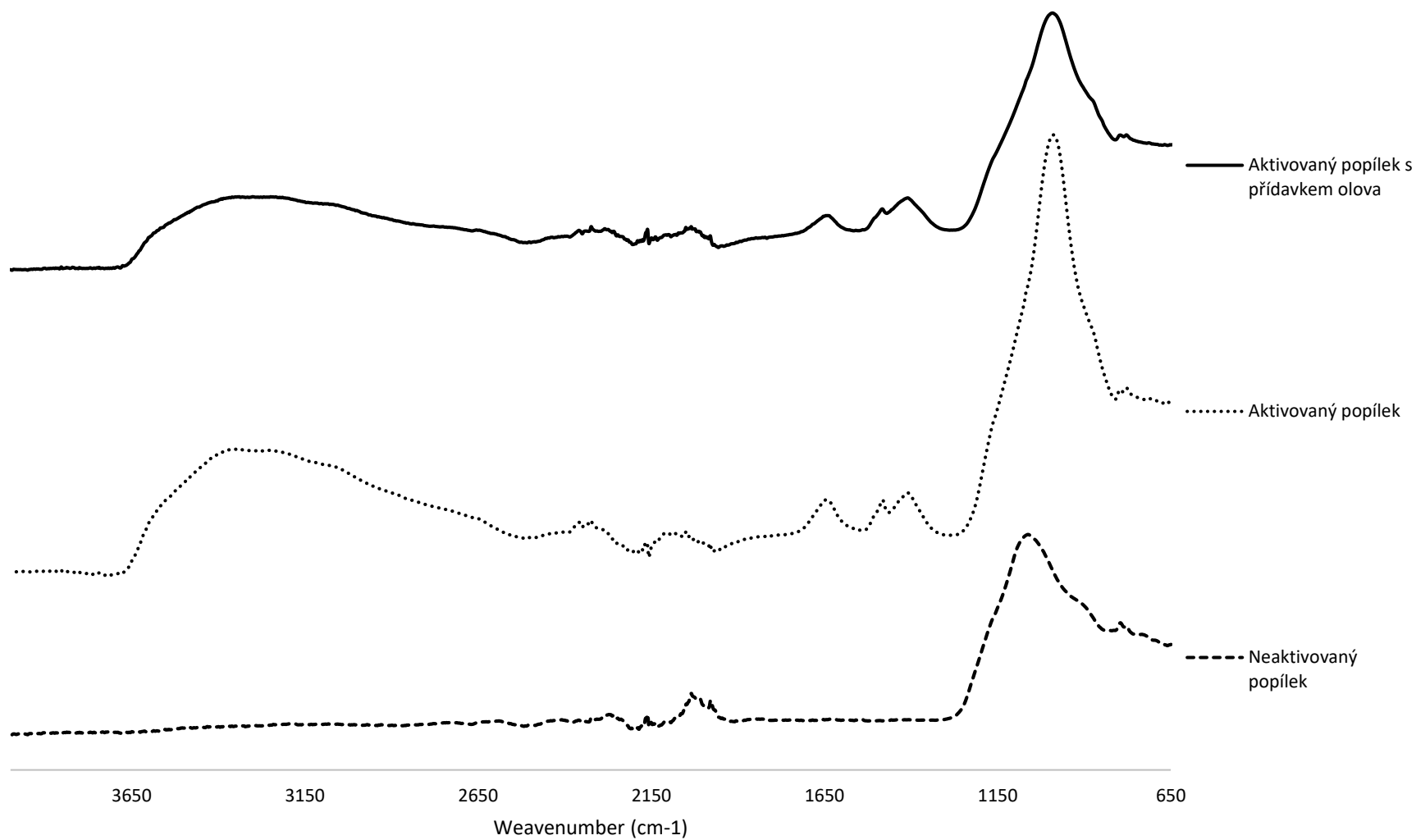
Příloha 9: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku FLP



Příloha 10: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku K8



Příloha 11: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku TRI



Příloha 12: Naměřená FTIR-ATR spektra vzorku TUS