MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD

Diplomová práce

Brno 2012 **Radka Frýzová**

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD

Fázové složení elektrárenských popílků: kvantitativní stanovení vybraných minerálů

Diplomová práce

Radka Frýzová

Vedoucí práce: RNDr. Václav Vávra, Ph.D. **Brno 2012**

Bibliografický záznam

Autor:	Bc. et Bc. Radka Frýzová Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav geologických věd

Název práce:	Fázové složení elektrárenských popílků: kvantitativní stanovení vybraných minerálů
Studijní program:	Geologie
Studijní obor:	Geologie
Vedoucí práce:	RNDr. Václav Vávra, Ph.D.
Akademický rok:	2011/2012
Počet stran:	78
Klíčová slova:	RTG prášková difrakce; kvantitativní fázová analýza; metoda vnitřního standardu; technologie spalování; popílek; mullit; magnetit; CaO; portlandit

Bibliographic entry

Author:	Bc. et Bc. Radka Frýzová Faculty of Science, Masaryk University Department of geology

Title of thesis:	The phase composition of fly ash: quantitative determination of selected minerals
Degree programme:	Geology
Field of study:	Geology
Supervisor:	RNDr. Václav Vávra, Ph.D.
Academic year:	2011/2012
Number of pages:	78
Keywords:	X-ray powder diffraction; quantitative phase analysis; internal standard method; combustion technology; fly ash; mullite; magnetite; lime; portlandite

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá fázovým složením elektrárenských popílků a kvantitativním stanovením mullitu, portlanditu, CaO a magnetitu. První částí je literární rešerše, ve které jsou shrnuty poznatky o technologiích spalování na různých typech ohnišť a vznikajících emisích. Dále jsou podrobněji popsány popílky z práškových a fluidních ohnišť, jejich vlastnosti, klasifikace a využití v různých odvětvích. Následuje přehled a stručná charakteristika metod kvantitativních fázových analýz popílků. V poslední části je popsán vznik a vlastnosti vybraných minerálů. Metodická kapitola je věnována metodám RTG difrakce, v níž je detailněji popsána zejména metoda vnitřního standardu.

V experimentální části je prezentována vypracovaná metodika kvantitativního stanovení mullitu, portlanditu, CaO a magnetitu pomocí RTG práškové difrakce metodou vnitřního standardu. Podle přesně navážených směsí byly stanoveny rovnice lineární regrese, na jejichž základě je možné určit zastoupení vybraných minerálů v libovolné směsi. K ověření správnosti metody byly použity umělé kontrolní směsi, z jejich měření vyplynulo, že celková průměrná absolutní chyba stanovení se pohybuje v rozmezí 2,2 – 5,7 %.

Abstract

This thesis deals with the phase composition of fly ash and quantitative determination of mullite, portlandite, lime and magnetite. The first part is a literature review where is summarized the knowledge of combustion technologies on various types of furnaces and resulting emissions. More detailed are described the fly ashes from powder and fluid bed-furnaces, their properties, classification and utilization in different sectors, followed by an overview and brief characteristics of methods of quantitative phase analysis of fly ash. The formation and properties of selected minerals are described in the last part. Methodology chapter is devoted to X-ray diffraction methods where the internal standard method is especially detailed described.

In the experimental part is presented elaborated methodology of quantitative determination of mullite, portlandite, lime and magnetite by X-ray powder diffraction using the internal standard method. According to accurately weighted mixtures were specified the linear regression equations which allows determination of the presentation of selected minerals in any mixture. For verification of the accuracy of the method were used synthetic mixtures and from their measurements emerged that the total average absolute error of determination ranges from 2.2 – 5.7 %.

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student : **Radka Frýzová**
Studijní program : **Geologie**
Studijní obor : **Geologie**

Ředitel Ústavu geologických věd PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje diplomovou práci s tématem:

Fázové složení elektrárenských popílků: kvantitativní stanovení vybraných minerálů

The phase composition of fly ash: quantitative determination of selected minerals

Zásady pro vypracování: V rešeršní části se diplomantka zaměří na technologie spalování při výrobě elektrické energie. Vytvoří přehlednou studii o procesech spalování a výsledném fázovém složení elektrárenských popílků. Část rešerše bude věnována možnostem a metodám kvantitativního stanovení jednotlivých fází. Vlastní práce bude řešit problematiku kvantitativního stanovení vybraných minerálů (portlanditu, CaO, mullitu a magnetitu) v elektrárenských popílcích. Pomocí RTG difrakce vypracuje metodou vnitřního standardu postup, který umožní stanovení výše uvedených minerálů v libovolné směsi. Získané výsledky zhodnotí, vyjádří ve formě absolutních a relativních chyb a porovná s dostupnými výsledky v literatuře.
Doporučená literatura: podle zadání vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce : RNDr. Václav Vávra, Ph.D.
Datum zadání diplomové práce : 1. března 2012 (změna tématu)
Datum odevzdání diplomové práce : 30. dubna 2012

MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta
375015
ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD
Kotlářská 2, 611 37 Brno

V Brně dne 1.3.2012

doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.
ředitel Ústavu geologických věd PřF MU

Zadání diplomové práce převzal dne: 12.4.2012

Podpis studenta:

Frýzová

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat RNDr. Václavu Vávrovi, Ph.D. za pomoc při výběru tématu, odborné vedení práce, četné konzultace a rovněž za jeho vstřícnost. Dále bych chtěla poděkovat Bc. Prokopu Barsonovi za jeho podnětné připomínky a cenné rady, které mi velmi pomohly při zpracování této práce.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Brno 30. dubna 2012 ……

Radka Frýzová

OBSAH

1 ÚVOD 10

2 UHLÍ 12

3 TECHNOLOGIE SPALOVÁNÍ 15

3.1 Typy ohnišť 16

3.1.1 Roštová ohniště 16

3.1.2 Prášková ohniště 17

3.1.3 Fluidní ohniště 17

4 EMISE 19

4.1 Vliv emisí na životní prostředí 20

4.1.1 Oxidy síry 20

4.1.2 Oxidy dusíku 21

4.1.3 Oxid uhličitý 21

4.1.4 Tuhé částice 22

5 ELEKTRÁRENSKÉ POPÍLKY 23

5.1 Popílky z práškových ohnišť 24

5.2 Popílky z fluidních ohnišť 25

5.3 Vlastnosti popílků 26

5.3.1 Fyzikální a morfologické vlastnosti popílků 26

5.3.2 Mineralogické a chemické složení popílků 28

5.3.2.1 Vznik minerálních fází 29

5.3.2.2 Fázové složení vysokoteplotních popílků 30

5.3.2.3 Fázové složení fluidních popílků 31

5.4 Klasifikace popílků 32

5.5 Využití popílků 35

5.5.1 Využití popílků ve stavební výrobě a dopravním stavitelství 36

5.5.2 Využití popílků v zemědělství 38

5.5.3 Využití popílků v hutnictví 38

5.5.4 Využití popílků při čištění odpadních vod 38

5.5.5 Využití popílků v dolech 38

5.5.6 Využití popílků k výrobě sorbentů 39

6 PŘEHLED METOD KVANTITATIVNÍCH FÁZOVÝCH ANALÝZ POPÍLKŮ 40
7 VZNIK A VLASTNOSTI VYBRANÝCH MINERÁLŮ 45
7.1 Magnetit 45
7.2 Mullit 46
7.3 CaO a portlandit 47
8 METODIKA 49
8.1 Rentgenová difrakce 49
8.2 Metody rentgenové difrakce 50
8.2.1 Bezstandardové metody 50
8.2.2 Metody užívající standardů 51
8.2.2.1 Metoda vnitřního standardu (IS) 51
9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE 53
9.1 Příprava směsí 53
9.2 Měření RTG difrakce 53
9.3 Kalibrační směsi 54
9.4 Ověřovací směsi 54
9.5 Výsledky měření 55
9.6 Ověření a správnost metodiky 55
10 DISKUSE 57
11 ZÁVĚR 60
12 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 62
PŘÍLOHY 69

1 ÚVOD

Uhlí a další fosilní paliva patří v současnosti k nejvýznamnějším zdrojům energie. Při spalování uhlí v elektrárnách dochází, kromě velkého množství plynných emisí exhalovaných do atmosféry, také k vysoké produkci tuhých odpadů, a mezi objemově velice rozšířené se řadí právě elektrárenské popílky. Dnešní trend vývoje technologií spalování uhlí směřuje ke zvýšení účinnosti spalování, resp. ke vzrůstajícím požadavkům na čistou a efektivně získanou energii, a zároveň k minimalizaci negativních vlivů na životní prostředí. Díky postupnému nahrazování granulačních a roštových ohnišť využitím novější technologie spalování ve fluidní vrstvě, tak vznikají kvalitativně nové druhy odpadů.

Ekologická závadnost těchto energetických odpadů spočívá v obsahu nežádoucích příměsí a v některých případech i toxických látek. Se zvyšováním účinnosti modernizace odlučovacích zařízení se zlepšuje čistota ovzduší, ale rovněž se zvyšuje množství zachyceného popílku a tím narůstají problémy s jeho likvidací. Běžnou praxí je skládkování takových odpadů, kdy kromě negativních vlivů těchto skládek (tj. trvalých úložišť popílků) a odkališť na životní prostředí, je také jejich zřízení finančně náročné. Výzkumy prokázaly, že deponací popílků se v důsledku působení biogenních a exogenních faktorů *in-situ* mění jejich chemické a fázové složení, čímž se snižují též možnosti jejich dalšího využití.

Zužitkování popílků přináší značné úspory základních surovin i energií nutných pro jejich těžbu a zpracování, ale rovněž snížení nákladů na jejich skladování. Využití popílků jako druhotných surovin má kromě ekonomických výhod a úspor surovin také důležitý ekologický přínos. Jako druhotná surovina jsou popílky použitelné v rozličných odvětvích, a to jak v původním neupraveném stavu, tak po jejich předchozí úpravě. Pro úvahy o jejich využití je však bezpodmínečně nutná znalost fyzikálních, chemických i mineralogických vlastností popílků z různých typů uhelné vsázky a spalovacích zařízení. Protože jejich složení je velmi variabilní, nelze na ně aplikovat univerzální schéma využití, neboť popílky se liší kromě výše uvedených vlastností ještě zrnitostí a množstvím spalitelného uhlíku. Nejrozšířenější je využívání popílků ve stavebnictví, které poskytuje ze všech oborů nejefektivnější možnosti přímého zpracování a zhodnocování poměrně velkého množství popílků. Rozvoj postupů recyklace u jejich

využívání rychle pokračuje, proto pro určitou část popílků nelze vyloučit, že zůstane na úložištích, která budou následně rekultivována.

Z výše uvedeného vyplývá, že pro efektivní využití popílků, je tudíž potřebná znalost fázového složení popílkového materiálu. Vhodnou metodou pro stanovení fázového složení takto komplikovaných směsí jako jsou popílky je kvantitativná fázová analýza založená na metodě RTG práškové difrakce. Možnost kvantitativního stanovení obsahu popílků tak může mít velký význam při jejich průmyslovém využití a zpracování.

Cílem této práce je tedy vypracování metodiky pro stanovení obsahu vybraných minerálů (mullitu, magnetitu, portlanditu a CaO) vyskytujících se v elektrárenských popílcích metodou vnitřního standardu za použití RTG práškové difrakce a ověření této metodiky z hlediska její přesnosti a použitelnosti.

2 UHLÍ

Fosilní paliva, především ropa, zemní plyn a uhlí, patří k nejvýznamnějším zdrojům energetických surovin. Uhlí náleží ke kaustobiolitům uhelné řady. Je to hořlavá, nehomogenní, koloidní tuhá přírodní hornina hnědé až černé barvy (Fečko et al., 2003). Získává se dolováním z povrchových či hlubinných dolů. Jedny z hlavních faktorů ovlivňujících vznik a chemické složení uhelných kaustobiolitů jsou: klimatické poměry, stav evolučního vývoje flóry a diastrofismus (tektonické pohyby zemské kůry). Všechny tyto uvedené faktory působí v čase.

Uhlí vzniká přeměnou organických látek (zejména dřevnatého rostlinného materiálu). Po biochemickém rozkladu, při kterém se uplatňovalo hlavně působení mikroorganismů a procesy chemické oxidace, byly tyto organické látky překryty usazeninami zabraňujícími přístup vzduchu. Překrytím této vrstvy sedimentem došlo ke značnému poklesu mikrobiální aktivity a tím i ke změnám v jejím složení, které je možno označit jako proces prouhelňování či zuhelnatění (Fečko et al., 2005). Tento proces je ovlivněn především teplotou a fyzikálními vlastnostmi hornin jako jsou porozita, teplotní vodivost a tepelná kapacita.

Jednotlivé typy uhlí mají různé a často velmi rozmanité fyzikální i chemické vlastnosti. Aby tuto různorodou směsici druhů uhlí bylo možno jasně a přehledně klasifikovat, vypracovalo se mnoho systémů, tabulek a schémat, které se snaží zohlednit tyto rozdíly a zavést určitý řád, případně nalézt nějakou zákonitost (Teyssler, 1988). Přesto není klasifikace kaustobiolitů uhelné řady sjednocena. Existují klasifikace, které jsou součástí norem (u nás např. ČSN a ČSN ISO), ale také klasifikace vytvořené různými institucemi či soukromými osobami.

Na základě petrografického výzkumu se uhelná hmota dělí do čtyř litotypů, které lze makroskopicky rozlišit. Tyto litotypy jsou složeny z uhelných macerálů, mikroskopických jednotek, jež se dále podle svých vlastností rozdělují do tří skupin: skupina vitrinitu, inertinitu a exinitu (liptinitu). Mikroskopicky můžeme ještě rozeznat mikrolitotypy, což jsou vrstvičky charakteristických macerálových asociací.

Základní vlastnosti uhlí a jeho tepelná výhřevnost závisí na době procesu prouhelnění a rovněž na jeho intenzitě. Čím déle proces karbonifikace trval, tím větší je zastoupení uhlíku v uhlí. Podle stupně prouhelnění lze vytvořit vzestupnou

kaustobiolitickou uhelnou řadu: nejmladší je rašelina s 50 % C, lignit se 60 % C a hnědé uhlí se 70 % C, starší je černé uhlí s 80 – 90 % C, nejstarší a také nejkvalitnější je antracit s 90 – 95 % C (Roubíček a Buchtele, 2002).

Genetická klasifikace, vycházející z úvah o vzniku, má význam zejména z hlediska geologického a petrografického, nemá však téměř žádný praktický význam pro spalovací techniku. Pro tyto účely jsou vhodné spíše chemické klasifikace, které vychází vesměs z předpokladu, že uhlí vzniklo přeměnou organických látek převážně rostlinného původu, jež jsou složeny v podstatě pouze z uhlíku, vodíku a kyslíku (síra a dusík se vyskytují v minimálním množství). Uhelné řady mohou kromě již zmíněných prvků obsahovat také zvýšené koncentrace i jiných prvků jako je například arsen a síra, které mohou surovinu znehodnocovat pro následné využití. Naopak vyšší obsahy některých dalších prvků mohou být ekonomicky výhodné. Jedná se například o germanium, uran či gallium, které je možno při vyšších obsazích získávat z popelů po spálení uhlí.

Kvalita uhlí se odvíjí od míry obsahu hořlaviny, popelovin a vody. Hořlavina představuje organický podíl uhlí, zatímco popeloviny představují minerální příměs jemně rozptýlenou v uhelné hmotě a částečně vázanou i na uhelnou hořlavinu. Až 95% nejdůležitějších minerálů obsažených v uhlí spadá mezi tři hlavní skupiny minerálů: jílové minerály, sulfidy a uhličitany (Fečko et al., 2005). Úpravou uhlí je není možné od uhelné hmoty 100% oddělit, neoddělitelné jsou jemnozrnné impregnace o rozměru $< 10^{-4}$ mm. Ve světě nejsou známá dvě stejná uhelná ložiska, která by poskytovala kvalitativně shodné palivo.

Z hlediska environmentálního i ekonomického je rozhodující spalné teplo uhlí a jeho výhřevnost. Podle mezinárodní klasifikace lze uhlí rozdělit do dvou základních tříd: tvrdé uhlí – antracit a černé uhlí (výhřevnost nad 23,9 $MJ.kg^{-1}$) a nízkohodnotné uhlí – hnědé uhlí a lignit. Vstupní surovina, tedy spalované uhlí, je určujícím činitelem kvalitativně-kvantitativních parametrů a prvkového složení vznikajících popílků (Ledererová, 2002).

Fečko et al. (2003) uvádí základní parametry uhelné vsázky pro jednotlivé typy spalovacích zařízení (viz. tab. 1.) a také optimální zrnitost uhlí pro spalování v jednotlivých ohništích (viz. tab. 2.).

Technické parametry	Výtavný kotel	Granulační kotel	Fluidní
Zrnitost (mm)	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 2
Zrnitost pod 0,63 mm (%)	73	62	70
Měrná hmotnost (g/cm³)	2,0 - 2,35	1,94 - 2,10	1,9 - 2,10
Sypná a objemová hmotnost (g/cm³)	0,53 - 0,89	0,40 - 0,60	0,35 - 0,60

Tab. 1.: Základní parametry uhelné vsázky pro jednotlivé typy spalovacích zařízení (Fečko et al., 2003).

Spalovací režim	Teplota spalování (°C)	Druh uhlí	Optimální zrnitost (mm)
Výtavné ohniště	1350 - 1550	černé	0 - 0,2
Granulační ohniště	950 - 1100 1100 - 1250	hnědé	0 - 2
Fluidní ohniště se stacionární fluidní vrstvou	800 - 850	černé, hnědé	1,6 - 6,5
Fluidní ohniště s cirkulující fluidní vrstvou	800 - 850	černé, hnědé	pod 6,5

Tab. 2.: Optimální zrnitost uhlí pro spalování v ohništích (Fečko et al., 2003).

3 TECHNOLOGIE SPALOVÁNÍ

Spalování je nejstarším a nejčastějším způsobem využití uhlí. Spalovací proces funguje na principu exotermní reakce uhlíku z uhlí s kyslíkem z ovzduší. Produktem této reakce je pak kromě tepla také oxid uhličitý a vodní pára. Mimoto se ovšem vytvoří ještě odpad v podobě oxidu síry, dusíku a popílku, vzniklý z nečistot uhlí. S popílkem se do atmosféry dostává rovněž stopové množství těžkých kovů a radioaktivních látek (Fečko et al., 2003). Z plynných zbytků z hořlaviny se může v některých případech do ovzduší dostat i stopové množství karcinogenních uhlovodíků (viz. tab. 3.). Na proces spalování má značný vliv kvalita uhlí a jeho úpravárenské procesy, které tuto kvalitu zlepšují.

Samotný průběh spalování uhlí má několik fází a celý proces ovlivňuje mnoho důležitých faktorů. Pro co nejlepší průběh spalování a účinné využití jeho výhřevnosti dochází ke zdokonalování ohnišť, což dokazuje přechod od původních roštových typů na typy efektivnější. Díky tomu se minimalizovalo i množství škodlivých látek, které jsou při spalování vypouštěny do ovzduší.

<table>
<tr><th colspan="4">Surové uhlí před spalováním</th></tr>
<tr><th colspan="2">Celková voda</th><th>Popeloviny</th><th>Hořlavina</th></tr>
<tr><td rowspan="3">povrchová</td><td rowspan="3">hygroskopická</td><td>křemičitany Ca a Al</td><td>tuhá
prchavá</td></tr>
<tr><td>uhličitany Mg a Fe</td><td rowspan="2">uhlík, vodík, síra, dusík, kyslík</td></tr>
<tr><td>SiO_2, pyrit, atd.</td></tr>
<tr><td colspan="2">↓</td><td>↓</td><td>↓</td></tr>
<tr><th colspan="4">Zbytky po spálení surového uhlí</th></tr>
<tr><th colspan="2">Plynné z vody</th><th>Tuhé z popelovin</th><th>Plynné z hořlaviny</th></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">vodní pára</td><td>struska + popílek</td><td>složky kouřových plynů</td></tr>
<tr><td>SiO_2, Al_2O_3, CaO, FeO, Fe_2O_3, K_2O, atd.</td><td>CO_2, CO, SO_2, NO_X, H_2, vzdušný O_2 a N_2, vodní pára</td></tr>
</table>

Tab. 3.: Charakteristika přeměn uhlí po spálení (Fečko et al., 2003).

3.1 TYPY OHNIŠŤ

Spalování tuhých paliv se obvykle dělí na dva způsoby (Teyssler, 1988): spalování ve vrstvě, kdy se oxidující látka filtruje spalovanou vrstvou paliva, a spalování ve vznosu, kdy jsou spalované částice paliva unášeny proudem, případně vháněny do proudu oxidující látky. Oba dva tyto základní způsoby lze ještě odlišit pomocí dalších detailů, zejména podle relativní rychlosti palivových částic (mezi palivem a vzduchem nebo mezi sebou). Určitý přechod mezi těmito dvěma způsoby představuje fluidní spalování.

Charakter spalovacích procesů má značný vliv na vazbu prvků do popelovin. Rozlišujeme tři typy ohnišť, v nichž probíhají spalovací procesy: roštová, prášková a fluidní.

3.1.1 ROŠTOVÁ OHNIŠTĚ

Slouží pro spalování kusových tuhých paliv v klidné vrstvě na roštu filtračním způsobem. Dělí se do dvou základních skupin: s pevným roštem a s mechanickým roštem. Skládají se z těchto základních částí (Koloničný et al., 2011): spalovacího prostoru, roštu s palivovou násypkou, popelníkem a zařízení pro přívod a regulaci spalovacího vzduchu.

Spalovací rošt má v ohništi tyto funkce (Venhoda, 2010; Koloničný et al., 2011):

- vytváří a udržuje vrstvu paliva požadované tloušťky a prodyšnosti
- zajišťuje přívod spalovacího vzduchu do jednotlivých míst plochy roštu
- shromažďuje a zachycuje tuhé zbytky po spalování
- umožňuje postupné vysoušení, zahřátí na zápalnou teplotu, hoření a dokonalé vyhoření všech zrn paliva
- reguluje tepelný výkon dle požadovaného výkonu kotle.

Výkon roštových ohnišť je omezen konstrukčními podmínkami. V současnosti jsou díky mnohým nevýhodám (např. velká hmotnost, malá výkonnost či dlouhé doby najíždění ze studeného stavu) téměř úplně vytlačeny jinými druhy ohnišť, případně modernizovány.

3.1.2 PRÁŠKOVÁ OHNIŠTĚ

Prášková ohniště se používají od roku 1920 (Teyssler, 1988). Spaluje se v nich uhelný prášek, který se před použitím suší, drtí a mele. Ten se pak přivádí tryskami hořáků současně se vzduchem do spalovacího prostoru. Ve srovnání s tříděným uhlím, které se používá pro předchozí typ ohnišť, má uhelný prášek 100 až 1000krát větší měrný povrch, tudíž proces jeho spalování je rychlejší. Tento typ ohniště tedy není co do výkonu omezen, spaluje paliva s vyšším obsahem popela a efektivnost spalování je vyšší než u roštových ohnišť (lze spalovat odlišné druhy uhlí v širším jakostním rozmezí). Nevýhodou je pak vznik většího množství jemnozrnných pevných odpadních látek.

Podle způsobu vypouštění strusky rozlišujeme prášková ohniště do dvou typů: granulační a výtavná (Fečko et al., 2005). Granulační ohniště se používají pro méně hodnotná paliva a provozují se nízko pod bodem tavení popela. Teplota v jádru plamene u granulačních ohnišť závisí na druhu paliva a pohybuje se mezi 1100 – 1500 °C, přičemž vznik tekuté strusky je nežádoucí. Tuhá škvára se vytvoří při vychlazení ohniště a zachytí se v ní 15 – 25 % popelovin, které jsou obsaženy v uhlí. Zbytek představují jemná zrna popílku, která odcházejí přes odlučovače do komína.

Výtavná ohniště využívají ke spalovacímu procesu vyšší teploty v ohništi než je teplota tečení popelovin, tj. nad 1400 °C (nutné je speciální keramické obložení). Tyto popeloviny se pak roztavují a v tekutém stavu se odstraňují z ohniště. Výtavná ohniště jsou dvouprostorová se stropními hořáky a spalují zejména černé, resp. antracitové uhlí, které má poměrně malé množství těkavých látek.

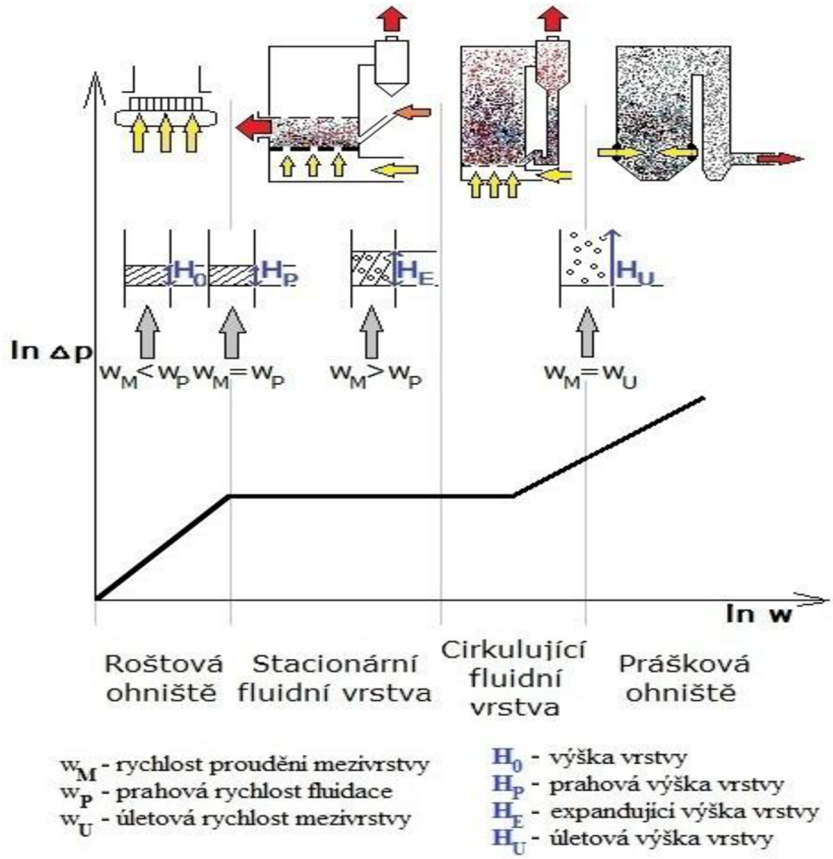
3.1.3 FLUIDNÍ OHNIŠTĚ

Často spalují drcené palivo a využívají turbulentního proudění, které je vytvořeno nepřetržitým vzestupným proudem spalovacího vzduchu. Spalovací komoru fluidního ohniště tvoří vyztužený vertikální válec, pod nímž je otvory vháněn vzduch, a jehož spodní část je vyplněna inertním materiálem, obvykle pískem (Albrecht, 2010). Přiváděné palivo a vznikající popílek se prouděním vzduchu a spalin svisle vzhůru rozvrství podle hmotnosti zrn (ta se vyhoříváním postupně zmenšují) do různých výšek, kde tyto částice neustále víří kolem své rovnovážné polohy. Sypký popílek (tj. tuhé zbytky po spálení) se nesmí spékat, to znamená, že jeho maximální teplota musí být nižší než je teplota měknutí popelovin (Fečko et al., 2005), a je unášen spalinami z ohniště.

V současné době se fluidní spalování rozlišuje do několika systémů (Fečko et al., 2003):

- AFBC = fluidní spalování při atmosférickém tlaku
- PFBC = fluidní spalování při zvýšeném tlaku
- CFBC = cirkulační fluidní spalování.

Cirkulační fluidní spalování se v mnohém ohledu podobá spalování v práškových ohništích, zatímco stacionární fluidní spalování je podobné spalování na roštu (viz. obr. 1.). Moderní fluidní ohniště jsou většinou cirkulační, tzn. obsahující horký cyklon, jenž odlučuje větší částice a vrací je zpět do ohniště, což přispívá ke zvyšování kvality spalování (Venhoda, 2010). Dlouhou dobou prodlení částic paliva v ohništi a jeho kvalitním mícháním se ve fluidních ohništích dosahuje vyšší intenzity spalování. Zásluhou této vysoké intenzity mají fluidní ohniště schopnost dokonalého rozkladu i při relativně nízkých teplotách kolem 900 °C, což podstatě přispívá ke snížení tvorby škodlivých emisí.



Obr. 1.: Klasifikace uhelných ohnišť (upraveno podle Noskievič, 2002).

4 EMISE

Při spalování tuhých paliv odchází ve spalinách z ohniště řada škodlivých látek, které mají významný vliv na životní prostředí. Tyto znečišťující látky neboli emise, tvořící se procesem spalování, se následně dostávají do ovzduší, vody i půdy. Za jeden z hlavních problémů se považují právě emise vypouštěné do ovzduší. Aby se co nejvíce zmenšil jejich negativní dopad na životní prostředí, musí koncentrace těchto látek odpovídat platným emisním limitům stanoveným zákonem. Dochází proto k úpravě složení spalin několikafázovým procesem čištění a rovněž spalovací zařízení jsou konstrukčně řešena tak, aby tyto limity nebyly překračovány. Technologické náklady na očistu spalin jsou vysoké, přesto však je tato varianta stále levnější než náprava škod způsobených emisemi (Skála, 1994).

Škodlivé látky ze spalování uhlí lze rozdělit do tří skupin (Noskievič, 2002): (1) SO_2, tuhé částice, Cl, F a toxické kovy; (2) CO, NO_X; (3) CO_2. V první skupině jsou zahrnuty látky, jejichž emise jsou dány složením uhlí a nelze je (nebo jen velmi omezeně) ovlivnit kvalitou spalovacího procesu. Druhá skupina náleží látkám vznikajícím při spalování, které lze úplně či částečně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu. Do třetí skupiny spadá oxid uhličitý, který vzniká dokonalým spálením uhlíku a jenž má vliv na tvorbu tzv. skleníkového efektu.

Emise se stanovují především měřením. Hodnotu průměrné emisní koncentrace škodlivé látky je možné získat na základně výsledků kontinuálních měření (Noskievič, 2002). Avšak množství emisí lze rychle stanovit i bez dílčích měření na základě tzv. emisního faktoru, s tolerancí přesnosti 30 – 60 % (viz. tab. 4.).

Typ ohniště	**Tuhé emise**	**SO_2**	**CO**	**NO_X**	**C_XH_Y**
Emisní faktory v kg/t spáleného uhlí					
Granulační	$8,5.A_P$	$19.S_P$	0,5	9	0,15
Výtavné	$5,5.A_P$	$19.S_P$	0,5	15	0,15
Pásový rošt s pohazovačem	$5,0.A_P$	$19.S_P$	1	7,5	0,5
Pásový rošt – hnědé uhlí	$1,9.A_P$	$19.S_P$	1	7,5	0,5
Pásový rošt – černé uhlí	$1,7.A_P$	$19.S_P$	1	7,5	0,5
Pevný rošt	$1,0.A_P$	$19.S_P$	45	1,5	10

Tab. 4.: Emisní faktory pro spalování uhlí (upraveno podle Noskievič, 2002), kde A_p a S_p značí obsah popela a síry v původním palivu (%).

4.1 VLIV EMISÍ NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Koncentrace škodlivých látek v ovzduší, která se nepříznivě projeví na stavu životního prostředí (tj. imise) závisí na vydatnosti zdroje škodliviny (tj. emisi), dále na meteorologických podmínkách a profilu krajiny (Skála, 1994). Díky prostorové proměnlivosti a rychlosti výměny typů počasí v Evropě dochází k přenosu znečišťujících látek i na místa vzdálená stovky až tisíce kilometrů od zdrojů emisí (Smola, 1988).

Většinou se hovoří o primárním znečištění, kdy se předpokládá, že emitované plyny jsou v ovzduší stálé a koncentrace se mění důsledkem promíchávání a ředění se vzduchovými hmotami. Zásluhou chemických reakcí v atmosféře však dochází ještě k sekundárnímu znečištění ovzduší a ke změně koncentrace původně emitovaných látek. V souvislosti s klimatickými změnami, vznikem smogu a změnami ozonové vrstvy se tyto reakce velmi intenzivně zkoumají. Největší pozornost je zaměřena na nejvíce produkované škodliviny: SO_2, NO_X a uhlovodíky. Přítomnost těchto plynů se v přírodě projevuje ve formě kyselých dešťů, které svými negativními vlivy narušují rovnováhu životního prostředí a jsou velice škodlivé i pro lidský organismus.

4.1.1 OXIDY SÍRY

Výsledkem úplného spalování síry v palivu jsou oxidy síry (SO_X). V převážné míře (> 95 %) se jedná zejména o tvorbu oxidu siřičitého (SO_2), při nižších teplotách se však může tvořit i menší množství (< 5 %) oxidu sírového (SO_3) (Koloničný et al., 2011).

Tvorba oxidů síry je dána složením uhlí a lze ji jen málo snížit vhodným řízením spalovacího procesu (Noskievič, 2002). Z tohoto důvodu existují jen dva použitelné způsoby jak snižovat jejich emise: prvním je úprava uhlí před spalováním, fungující na principu odebrání části spalitelné síry, druhým pak odstranění vzniklých oxidů síry ze spalin.

Technologie odsiřování spalin, tj. snižování koncentrace oxidů síry na požadovaný emisní limit se provádí pomocí reakcí zásaditých látek s oxidy síry. Odsiřovací metody lze rozčlenit na suché, polosuché a mokré (Skála, 1994). Poslední zmiňovaná metoda má tu přednost, že zároveň snižuje emise HCl, HF, prachu a těžkých kovů (Kolektiv autorů, 2005). Podle Noskieviče (2002) lze odsiřovací metody rozdělit

také podle způsobu zachycování oxidů síry na absorbent na technologie regenerační a neregenerační.

4.1.2 OXIDY DUSÍKU

Mezi nejčastější oxidy dusíku (NO_X) patří oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO_2), který tvoří pouze malý podíl (< 5 - 10 %) z celkového množství NO_X ve spalinách (Noskievič, 2002). Z hlediska škodlivosti je koncentrace 0,085 $mg.m^{-3}$ NO_2 srovnatelná s 0,5 $mg.m^{-3}$ SO_2 a tuhých částic a s 5 $mg.m^{-3}$ CO.

Tvorba NO_X je dána reakcí mezi molekulou dusíku s atomem kyslíku, kdy tento proces má velmi vysokou energetickou bariéru a je tedy výrazně závislý na teplotě. Existují tři různé mechanismy tvorby emisí NO_X (Koloničný et al., 2011): termické, palivové a promptní (rychlé oxidy dusíku). Mezi různými typy ohnišť se nejnižší úroveň emisních koncentrací NO_X vyskytuje u fluidních ohnišť (viz. tab. 5.).

Plynové kotle			240 - 1400 $mg.m^{-3}$
Uhelné kotle	- černé uhlí	- výtavné	1200 - 2000 $mg.m^{-3}$
		- granulační	900 - 1500 $mg.m^{-3}$
	- hnědé uhlí	- granulační	800 - 1200 $mg.m^{-3}$
Fluidní kotle			400 - 800 $mg.m^{-3}$

Tab. 5.: Úroveň emisí NO_X pro jednotlivé typy kotlů (upraveno podle Noskievič, 2002).

Existují dvě základní opatření při snižování obsahu NO_X ve spalinách, a to primární a sekundární (Smola, 1988). Primární opatření funguje na principu omezování tvorby NO_X už při spalování paliva v ohništi, zatímco sekundární funguje na bázi aplikace chemických procesů denitrifikace spalin. První typ opatření má tendenci k nedokonalému spalování, a díky němu dochází k vyššímu množství nespáleného uhlíku v polétavém popílku a k určité emisi oxidu uhelnatého (Kolektiv autorů, 2005).

4.1.3 OXID UHLIČITÝ

Oxid uhličitý (CO_2) patří mezi hlavní skleníkové plyny a je produktem dokonalého spalování fosilních paliv. Jeho koncentrace v ovzduší se zvyšují zejména v důsledku antropogenní činnosti.

Cílem veškerých opatření na snížení emisí oxidu uhličitého je vyhnout se zvýšeným účinkům skleníkového efektu, neboť riziko změny klimatu a růst průměrné teploty zemského povrchu se jeví jako reálné.

4.1.4 TUHÉ ČÁSTICE

Při spalování uhlí vznikají kromě plynných emisí, které mají původ v jeho příměsích a nečistotách, také tuhé zbytky. Minerální složky přítěže paliva jsou nazývány popelovinou, která se při spalovacím procesu mění na popel jiného hmotového složení a rovněž jiných chemických a fyzikálních vlastností (Skála, 1994). Tuhé částice vzniklé po spalování jsou tedy tvořeny různou formou popela (tj. přeměněnou minerální částí popeloviny) a vlivem technické nedokonalosti spalovacího zařízení, také částečně nespáleným palivem (zbytky nespáleného uhlíku).

Tuhými zbytky se rozumí (Skála, 1994): (1) škvára, (2) struska, (3) propad a (4) popílek. Škvára je odpad u roštových a práškových ohnišť granulačních (s tuhým odvodem popela). Struska se vytváří ve výtavném ohništi. Propad je tvořen kousky uhlí, které propadly roštem. Popílek představují jemné částice unášené spalinami. Více či méně vyhořelé tuhé částice obsažené ve spalinách je nutno kontinuálně z ohniště odvádět a ukládat. Jejich charakteristika a celkové množství jsou dány množstvím spáleného uhlí, obsahem popela v něm a způsobem spalování. Při spalování v roštových ohništích vzniká škvára a popílek, v práškových ohništích struska a popílek, a ve fluidních ohništích se tvoří popel a popílek (Zapletalová, 2008).

Emise tuhých částic do ovzduší tedy závisí na stupni zachycení popela v ohništi a na účinnosti odlučovačů (Noskievič, 2002). Zásadní vliv zde má zrnitost spalovaného uhlí (viz. kapitola 2.). K odlučování tuhých částic se používají odlučovače mechanické, hydraulické, sedimentační, pneumatické, cyklonové, bateriové (multicyklony), žaluziové, mokré, elektrické a filtry (Skála, 1994; Noskievič, 2002; Albrecht, 2010).

Pro člověka znamenají nejzávažnější nebezpečí nejjemnější frakce o rozměru několika μm, na které jsou běžné odlučovací a filtrační metody málo účinné. Tyto částice jsou schopny proniknout hluboko do plic a kromě toho vždy obsahují největší podíl toxických kovů, přítomných ve spalovaném uhlí (Noskievič, 2002).

5 ELEKTRÁRENSKÉ POPÍLKY

Elektrárenské popílky vznikají při spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Jsou to nejjemnější frakce zbytku ze spalování o velikosti zrn < 1 mm, které jsou zachytávány v odlučovačích (Medvecová a Mužík, 2004). Jedná se o heterogenní materiál tvořený částicemi, jejichž rozdílné vlastnosti (fyzikální, chemické, mineralogické, morfologické i technologické) jsou určovány a ovlivňovány: (1) kvalitou spalovaného uhlí a (2) technologií spalovacího procesu. Z pohledu tvorby popílků je účinnost spalovacích procesů v jednotlivých typech ohnišť různá (viz. tab. 6.)

parametr (t. rok^{-1})	práškové ohniště	blok PFBC
hodnota úletů	20 837	100
emise SO_2	4 005	486
emise NO_X	3 755	913
emise CO_2	100	80

Tab. 6.: Srovnání emisní zátěže práškového ohniště a PFBC (Roubíček a Buchtele, 2002).

Fluidní spalování při zvýšením tlaku (PFBC) má proti práškovým ohništím výhodu v nižších emisích a ve vyšší účinnosti o 6 – 7 %. Ale je také výhodnější oproti fluidnímu spalování při atmosférickém tlaku (AFBC), kdy účinnost je vyšší o 2 – 3 %, zatímco náklady na vyrobenou energii nižší (Fečko et al., 2003).

Při spalování v cirkulující fluidní vrstvě (CFBC) se produkty spalování vrací zpět do spalovacího procesu, čímž se prodlužuje doba pobytu paliva ve spalovacím prostoru. Přínos vyplývající ze zavedení CFBC spočívá ve snižování obsahu spalitelných látek, kdy je hodnota nedopalu (minerálního podílu uhlí) do 1 % z celkového množství popílku, zatímco u jiných typů ohnišť bývá v rozmezí 1 – 10 % (Fečko et al., 2003). Mezi výhody CFBC proti AFBC patří menší zastavěná plocha a možnost užití v paroplynovém oběhu.

Výsledkem fluidního spalování je v podstatě směs tuhých zbytků složená z nedopalu a produktů odsíření. Chemické a zejména fázové složení těchto tuhých zbytků, které tvoří popel z lůžka a popílky z odlučovačů, je díky nízké provozní teplotě fluidního spalování (850°C) výrazně odlišné od klasických vysokoteplotních popílků. Jedná se zejména o vyšší obsah SO_3 a CaO, jejich formy a velké kolísání obsahů jednotlivých složek popílků (Fečko et al., 2003). Odlišují se i jejich mechanické a fyzikální vlastnosti.

5.1 POPÍLKY Z PRÁŠKOVÝCH OHNIŠŤ

Popílky z práškových ohnišť jsou označovány jako tzv. vysokoteplotní popílky, neboť vznikají při vysokých teplotách nejčastěji v rozmezí 1200 – 1700 °C (Kejík, 2010) a jejich vznik lze rozdělit do několika fází (Fečko et al., 2003):

- natavování minerálních složek dispergovaných v uhlí (velikost kolem 2 μm)
- aglomerace roztavených kapek popelovin s postupem výpalu
- vznik popílků.

Laboratorní experimenty prokázaly, že při spalování černého uhlí se z jedné uhelné částice vytvoří přibližně pět částic popílku (Fečko et al., 2005). Charakter popílků je do určité míry ovlivňován složením popelovin, jejichž převážnou část tvoří minerální fáze, které při hoření podléhají značným chemickým a strukturálním změnám. Pro uvolnění stopových prvků v průběhu spalování je kromě výpalu důležité rovněž zastoupení uhelných macerálů, které obsahují rozličné množství prchavých složek.

Výsledek spalovacího procesu uhelných částic závisí také na teplotě ohniště (tj. množství tepla dodaného částicím), na velikosti částic a jejich tepelné vodivosti. Pokud není částicím poskytnuto dostatečné teplo potřebné pro dokonalé spalování, dochází pak ke vzniku tvarově nepravidelných částic s relativně velkým množstvím krystalických fází. Zastoupení krystalické fáze, která je kromě jiného závislá na velikosti zrn prachového uhlí, je v popílcích z černého uhlí zhruba 10 %, u popílků z výtavných ohnišť < 10 % a u popílků z granulačních ohnišť < 15 % (Fečko et al., 2005). Převládající částí (80 – 95%) popílků z běžných práškových ohnišť jsou amorfní alumosilikáty.

Pokud tedy není uhelná složka úplně spálená, zůstává jako nedopal. Tento nespálený podíl pak představuje velice důležitou vlastnost popílků, a to s ohledem na jejich další využití. Obsah nedopalu závisí na několika faktorech (Fečko et al., 2003):

- obsahu popela a prchavých složek v uhlí
- jemnosti mletí prachového uhlí
- velikosti ohniště
- zátěži elektrárenského zařízení.

5.2 POPÍLKY Z FLUIDNÍCH OHNIŠŤ

Většina tepelných elektráren v současnosti pracuje na bázi fluidní technologie a rozdíl ve vlastnostech fluidních popílků proti těm klasickým je daný změnou podmínek spalovacího procesu. Hlavními změnami jsou: (1) přidávání alkalických aditiv jako odsiřovacích činidel a (2) snížení teploty spalování na 800 – 850 °C.

Fluidní spalovaní se řadí mezi tzv. technologie čistého uhlí, neboť nízká teplota spalování způsobuje potlačení tvorby oxidů dusíku (Medvecová a Mužík, 2004). Kromě toho také při této relativně nízké teplotě nedochází k tavení popílkových částic (absence taveniny je jedním z charakteristických znaků fluidních popílků). Zrna zůstávají porézní, mají velký měrný povrch a obsahují reaktivní minerální fázi, což se může projevit pucolánovými vlastnostmi popílků (Fečko et al., 2003).

Každá spalovací jednotka fungující na principu fluidní technologie produkuje popílky dvojího typu (Frýbortová, 2010): (1) ložový - popílek z prostoru ohniště a (2) filtrový - popílek získaný z úletu. Fluidní popílek z hnědého i černého uhlí má morfologii původního uhelného zrna a jen zřídkakdy se objevují částice se zaobleným tvarem (Fečko et al., 2003).

Proces fluidního spalování probíhá tak, že se spaluje mleté uhlí s přísadou vápence ($CaCO_3$), popř. dolomitu jako sorbentu při uvedených nízkých teplotách, které jsou vhodné pro absorpci oxidu siřičitého (SO_2) vznikajícím vápnem (CaO). To znamená, že SO_2 je absorbován na povrchu CaO a dochází ke vzniku síranu vápenatého ($CaSO_4$). Tato reakce výrazně ovlivňuje snížení obsahu škodlivin v plynných exhalacích (Frýbortová, 2010). Tuhé zbytky po spalování jsou tedy směsí minerálního podílu uhlí s produktem odsíření a přebytku sorbentu vypáleného na volné vápno. Pokud se jako sorbent použije dolomitický vápenec, pak tuhé zbytky obsahují vyšší obsah oxidu hořečnatého (MgO), což má nepříznivý vliv na využití ve stavitelství.

Vzhledem k tomu, že teplota spalovacího procesu je u fluidního spalování nižší než při klasickém spalování, je nezreagovaný CaO přítomný ve formě tzv. měkce páleného vápna a je tudíž reaktivní. Díky vyššímu obsahu měkce páleného reaktivního vápna (15 – 35 %) a vysokému obsahu SO_3 (7 – 18 %) je využití fluidních popílků stejným způsobem jako klasických popílků prakticky nemožné (Pavlitová Letková, 2011).

5.3 VLASTNOSTI POPÍLKŮ

Popílky jsou charakterizovány chemickými, fyzikálními a také morfologickými vlastnostmi, dále chemickým a mineralogickým složením. Mezi nejdůležitější parametry patří: obsah nespalitelného podílu, granulometrie, hustota, měrný povrch, nasákavost, sypná hmotnost, zastoupení krystalické a amorfní fáze, zastoupení majoritních a minoritních prvků, povlaky na povrchu částic, obsah cenosfér a plerosfér (mikročástice získané plavením popílku) a obsah magnetických minerálů (Lyčková, 2001). Tyto parametry jsou dány zejména kvalitou spalovaného uhlí a typem spalovacího zařízení. Charakteristika popílků z hlediska jejich vlastností (zejména složení, mineralogie, chemie povrchů a reaktivity) má zásadní význam pro rozvoj různého využití popílků.

5.3.1 FYZIKÁLNÍ A MORFOLOGICKÉ VLASTNOSTI POPÍLKŮ

Popílky jsou obecně morfologicky nehomogenní a skládají se z jemných prachových částic převážně sférického tvaru. Často se vyskytují také amorfní sklovité částice popílků. Uhlíkatý materiál v popílcích sestává z hranatých částic (Ahmaruzzaman, 2010). Distribuce velikosti částic popílků z většiny bituminózních uhlí je siltové frakce. Taktéž popílky z méně bituminózních uhlí jsou siltové frakce, ale bývají hrubozrnnější.

Morfologie popílků je závislá především na teplotě spalování. Popílky z granulačních a výtavných ohnišť mají (vzhledem k vysoké teplotě) zaoblené, kulovité částice, zatímco částice z fluidních ohnišť si většinou zachovávají tvar původních uhelných zrn. Významným morfologickým jevem je výskyt mikrosfér (dutých cenosfér a vyplněných plerosfér), které mívají oválný tvar a vznikají v teplotním rozmezí 1200 – 1500 °C. Jejich povrch nebývá vždy hladký a často se na něm nacházejí jemnozrnné povlaky mikročástic, většinou krystalických sloučenin o velikosti 0,1 – 0,5 μm (Fečko et al., 2003). Právě tyto částice mívají mnohdy zvýšené obsahy škodlivých a toxických prvků (As, Se, Ge, Cd, Be, Fe, B).

Měrná hmotnost (hustota zavedená pro sypké a pórovité látky) popílků se obvykle pohybuje v rozmezí od 2,1 - 3,0, zatímco jejich měrný povrch, který je významný pro posuzování vyluhovatelnosti různých druhů popílků, se může lišit od 170 do 1000 $m^2.kg^{-1}$ (Ahmaruzzaman, 2010). Měrný povrch částic a granulometrie popílků jsou ovlivňovány jemností mletí prachových uhlí, obsahem nespáleného podílu a rychlostí tvorby cenosfér (Fečko et al., 2003). Z hlediska granulometrie má ke klasickým popílkům nejblíže fluidní

popílek z cyklónů. Fluidní popílek z lůžka se granulometricky podobá spíše písku (značná nehomogenita chemických vlastností) a popílky z granulačních ohnišť jsou obvykle hrubozrnnější než popílky z výtavných ohnišť (Fečko et al., 2005).

Většina fyzikálních a chemických vlastností popílků závisí právě na zrnitosti. Popílky mívají zrna o velikosti 0,001 – 0,1 mm a podle Růžičkové et al. (1989) obsahují až 68 % částic < 0,063 mm. Při zmenšování velikosti zrn dokonce vzrůstá koncentrace některých stopových prvků, které se zpravidla shlukují na povrchu popílkových částic (Smith, 1980). Velikost zrn a jejich rozložení je důležité, neboť spolu s typem povrchu a značnou pórovitostí rozhodujícím způsobem ovlivňují pucolánovou reaktivitu (Kejík, 2010).

Pucolanita se vyskytuje u látek obsahující oxid křemičitý a oxid hlinitý (Iyer a Scott, 2001) a je typickou vlastností nízkovápenatých popílků, která se projevuje reakcí s hydroxidem vápenatým ($Ca(OH)_2$) za přítomnosti vody, ale rovněž reakcemi s některými draselnými nebo sodnými sloučeninami (Frýbortová, 2010). Pucolánové vlastnosti rozhodujícím způsobem ovlivňují amorfní fáze popílků. K oslabení pucolanity dochází při vysokém podílu krystalické fáze a nedopalu v popílcích (Fečko et al., 2005).

Mezi další fyzikální vlastnosti popílků patří hustota a sypná hmotnost, které závisí na způsobu spalování a účinnosti odlučovacího zařízení. Sypná hmotnost bývá vyšší u práškových ohnišť a nižší u roštových ohnišť.

Rovněž nasákavost je rozdílná, tedy nejnižší je u popílků z granulačních ohnišť a nejvyšší u popílků z roštových ohnišť. Kromě toho, že jsou popílky vysoce hydrofilní (při sorpci vody předčí většinu půd), jsou také mikrobiologicky zcela sterilní.

Barva popílků se může lišit od světle hnědé, přes šedou až po černou v závislosti na množství nespáleného uhlíku v popelu (Ahmaruzzaman, 2010) nebo podle přítomnosti břidlice (světlá barva) či pyritu (tmavá barva) v uhlí (Růžičková et al., 1983).

Další významnou charakteristikou popílků je jejich tavitelnost, která je důležitá při různých způsobech zpracování. Popílky se dělí podle bodu tání do tří skupin na: (1) lehce tavitelné s bodem tání 1040 – 1200 °C, (2) středně tavitelné s bodem tání 1200 – 1425 °C a (3) těžce tavitelné s bodem tání nad 1425 °C (Růžičková et al., 1983).

5.3.2 MINERALOGICKÉ A CHEMICKÉ SLOŽENÍ POPÍLKŮ

Chemické vlastnosti popílků jsou do značné míry ovlivněny vlastnostmi spáleného uhlí a metodami pro jeho manipulaci a skladování. Popílky bývají někdy klasifikovány na základě typu uhlí, ze kterého pochází.

Hlavní složky bituminózních popílků jsou oxidy křemíku, hliníku a železa, dále vápník a různé hodnoty uhlíku naměřené ztrátou žíháním (LOI). Sub-bituminózní a lignitové popílky se vyznačují vyššími obsahy vápníku a oxidů hořčíku a naopak sníženým obsahem oxidů křemíku a železa, jakož i nižším obsahem uhlíku. Z tab. 7., která srovnává běžné chemické složení bituminózních, sub-bituminózních a lignitových popílků, je zřejmé, že lignitové a sub-bituminózní popílky mají vyšší obsah CaO, nižší hodnoty ztráty žíháním a mohou také vykazovat vyšší obsahy sloučenin síranu.

komponenty (hm. %)	**bituminózní**	**sub-bituminózní**	**lignitové**
SiO_2	20 - 60	40 - 60	15 - 45
Al_2O_3	5 - 35	20 - 30	10 - 25
Fe_2O_3	10 - 40	4 - 10	4 - 15
CaO	1 - 12	5 - 30	15 - 40
MgO	0 - 5	1 - 6	3 - 10
SO_3	0 - 4	0 - 2	0 - 10
Na_2O	0 - 4	0 - 2	0 - 6
K_2O	0 - 3	0 - 4	0 - 4
LOI	0 - 15	0 - 3	0 - 5

Tab. 7.: Srovnání běžného chemického složení bituminózních, sub-bituminózních a lignitových popílků (upraveno podle Ahmaruzzaman, 2010).

Pro srovnání je zde uvedena i tab. 8 s průměrným chemickým složením popílků z klasického a fluidního spalování.

Popílek	**Zastoupení komponent (%)**										
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	CaO	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	Na_2O	K_2O	Ztráta žíháním
Klasický	52,22	28,01	3,09	-	1,38	2,37	9,66	0,6	0,51	1,59	5,9
Fluidní	42,34	19,44	18,21	2,58	2,49	1,55	5,79	5,26	0,37	1,41	10,7

Tab. 8.: Průměrné chemické složení popílků (Medvecová a Mužík, 2004).

Mineralogické složení popílků, které závisí na geologických faktorech týkajících se tvorby a ukládání uhlí, a také na podmínkách při spalování, může být založeno na rentgenové difrakční analýze (XRD). Dominantními minerálními fázemi jsou křemen, kaolinit, illit a siderit. Mezi méně převládající minerály patří kalcit, pyrit a hematit. Vyskytovat se však mohou také dolomit, haloysit, limonit, magnezit, markazit, sádrovec či vápenec (Růžičková et al., 1983). Křemen a mullit jsou hlavními krystalickými složkami nízkovápenatých popílků, zatímco vysocevápenaté popílky jsou složeny z křemene, C_3A (trikalcium aluminátu), CS a C_4AS (tetrakalcium alumino-sulfátu) (Ahmaruzzaman, 2010).

Primárními složkami elektrárenských popílků jsou tedy oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid železitý (Fe_2O_3), s různým množstvím uhlíku, vápníku, hořčíku a síry. Někdy se vyskytuje i arsen, rtuť a antimon. Empirický vzorec popílku založený na obsahu klíčových chemických prvků byl navržen takto: $Si_{1,0}$ $Al_{0,45}$ $Ca_{0,51}$ $Na_{0,047}$ $Fe_{0,039}$ $Mg_{0,020}$ $K_{0,013}$ $Ti_{0,011}$ (Iyer a Scott, 2001). Mineralogická struktura popílků je klíčová pro stanovení jejich reaktivity.

Z hlediska hydraulicity, tj. schopnosti tuhnout pod vodou, je možné mineralogické složky popílků rozdělit na: (1) aktivní a (2) neaktivní (Růžičková et al., 1983). Mezi aktivní patří: sulfidy, alkalické soli, hydraulické amorfní bazické strusky s vysokým obsahem Al_2O_3, část sklovité fáze a aktivní SiO_2, hydraulický krystalický metakaolinit a hlinitany, nehydraulický CaO, MgO a anhydrit. Neaktivní složky jsou: krystalický mullit a křemen, nespálené uhlí a struska s vysokým podílem SiO_2.

5.3.2.1 VZNIK MINERÁLNÍCH FÁZÍ

Proces spalování ovlivňuje také vazbu stopových prvků do jednotlivých fází popílku. Postupným vyluhováním (HCl, HF) a magnetickou separací byly rozděleny popílky do třech fází (Fečko et al., 2003): (1) amorfní aluminium-silikátová skelná fáze, (2) krystalická fáze mullitu a křemene a (3) fáze spinelů. Studiem chemického složení těchto fází bylo zjištěno, že amorfní aluminium-silikátová skelná fáze váže velké množství toxických stopových prvků (As, Cd, Pb), fáze mullitu a křemene je relativně bez stopových prvků a ve fázi spinelů byly stanoveny vyšší obsahy stopových prvků V, Cr, Mn, Co, Ni a méně Cu, Zn. Předpokládá se tedy, že fyzikálně-chemické formy

výskytu stopových prvků v popílcích jsou významným způsobem určovány příslušnou fází.

Mezi nejčastěji zastoupené minerální fáze v uhelné hmotě patří, kromě jílových minerálů a síranů, disulfidy železa pyrit a markazit (FeS_2), které se při spalovacím procesu rozkládají při teplotách kolem 400 – 500 °C na oxid siřičitý a oxid železitý.

U jílových minerálů dochází při zahřívání k odpaření vody v pórech, kdy se z nich následně uvolňuje adsorbovaná a krystalová voda. Mezivrstevní voda jílových minerálů uniká přibližně při teplotách kolem 140 – 150 °C, pevně vázaná voda pak kolem 450 °C. Jílový minerál kaolinit se rozkládá při teplotě zhruba 550 °C na metakaolinit (Vávra, 1998b). Metakaolinit je velice reaktivním aluminosilikátem a z hlediska stavebního využití je velmi důležitý. Avšak jeho stanovení pomocí RTG difrakcí je velmi problematické, jelikož má amorfní strukturu. U dalšího jílového minerálu montmorillonitu dochází při teplotě kolem 150 °C ke ztrátě mezivrstevní vody. Potom uvolňuje alkálie, poté kovy alkalických zemin a při teplotě asi 600 – 700 °C krystalovou vodu. Podobně se chová i illit, ale jeho rozklad většinou není tak dokonalý.

5.3.2.2 FÁZOVÉ SLOŽENÍ VYSOKOTEPLOTNÍCH POPÍLKŮ

Vysokoteplotní popílky se z krystalických fází vyznačují především obsahem β-křemene a mullitu ($Al_6Si_2O_{13}$). Obsahují také sklovitou amorfní fázi (jejíž obsah bývá zpravidla > 50 %), která zásadně ovlivňuje reaktivitu popílků s vápnem, příp. cementem za normální i zvýšené teploty (Indra, 2010). Podle Vávry (1998b) je v popílcích vzniklých spalováním v roštových ohništích obecně přítomno vyšší množství amorfního podílu a vysokoteplotních krystalických fází (mullitu, melilitu, gehlenitu).

Obecně lze říci, že spalováním, resp. tepelným rozkladem jílových minerálů vznikají amorfní aluminosilikáty a amorfní SiO_2. Základními produkty jílových a slídových minerálů jsou při teplotách nad 1200 – 1500 °C (Růžičková et al., 1989): aluminy (Al_2O_3, Fe_2O_3), spinely ($MeO.Al_2O_3.SiO_2$), enstatit ($MgO.SiO_2$), kordinit ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$), mullit ($3Al_2O_3.SiO_2$), leucit ($K_2O.\ Al_2O_3.4SiO_2$) a sklo.

5.3.2.3 FÁZOVÉ SLOŽENÍ FLUIDNÍCH POPÍLKŮ

Pro fluidní popílky je typický vyšší obsah vápníku, který je kvůli odsíření přidáván do spalovacího procesu (nejčastěji ve formě vápence). Krystalická fáze popílků je tvořena následujícími mineralogickými novotvary (Medvecová a Mužík, 2004): anhydrit ($CaSO_4$), portlandit ($Ca(OH)_2$), sádrovec ($CaSO_4.2H_2O$), kalcit ($CaCO_3$), křemen (SiO_2), bassanit ($CaSO_3.1/2H_2O$), ettringit ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$), hematit ($Fe_2O_3$), magnetit ($Fe_3O_4$), hanebachit ($CaSO_3.1/2H_2O$), tobermorit ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.H_2O$), traumazit ($Ca_6Si_2(SO_4)_2(CO_3)_2(OH)_{12}.24H_2O$).

Proces přeměn při zahřívání anorganického podílu uhelné vsázky probíhá jako plynulá změna původních minerálů tvořících popeloviny až po zkapalněnou směs sloučenin - roztavených minerálů, eutektických směsí a roztavených prvků (Fečko et al., 2003). Chemické a minerální složení nově vznikajících fází při fluidním spalování závisí na čtyřech významných faktorech (Vávra, 1998b): (1) množství, složení a zrnitosti použitého aditiva, (2) obsahu jílových minerálů ve spalovaném uhlí, (3) množství sulfidů železa a (4) dostatečném množství látek, které budou reagovat s uvolněnými oxidy síry.

Jako aditiva se při spalování nejčastěji používá vápence ($CaCO_3$), který se rozkládá při teplotách 700 – 800 °C na CaO a unikající CO_2. Oxidy síry (vznikající při rozkladu organických látek a sulfidů) snadno reagují s tímto vysoce reaktivním CaO za vzniku andyhritu. V uhlí je často přítomný také sádrovec, který se při spalovací teplotě nerozkládá, ale je dehydrován na bassanit a poté na anhydrit. Pokud se jako aditivum použije dolomit, k jehož rozkladu dochází už při teplotách kolem 500 °C, pak při teplotě kolem 850 °C vzniká MgO (méně reaktivní než CaO). Reaktivní forma MgO se mění při teplotě 640 °C a tlaku 1400 barů na krystalický periklas. Po rychlém ochlazení může dojít k reakci s vodou a hydrataci periklasu na brucit. Takto podobně může i vzniklé CaO hydratovat na portlandit (Vávra, 1998b).

Sulovský a Vávra (1997) studovali fázové složení jednotlivých typů fluidních popílků: ložového, filtrového a cyklonového. Došli k závěru, že ložové popílky jsou charakteristické nejvyššími obsahy anhydritu a portlanditu. Zatímco filtrové obsahují nejvíce hematitu a nejméně křemene. Kromě toho v ložových popílcích převažují oxidy, hydroxidy a sírany alkalických zemin, kdežto filtrové a cyklonové popílky se vyznačují vyšší přítomností oxidů železa.

5.4 KLASIFIKACE POPÍLKŮ

Na základě studia fyzikálních, chemických a mineralogických vlastností popílků bylo zpracováno šest různých klasifikací popílků, které se postupně upravují tak, aby vyhovovaly pro různé druhy následného použití (viz. tab. 9.).

I. Klasifikace (mezinárodní klasifikační systém)				
skupina	popílek	SiO_2/Al_2O_3	CaO	SO_3
I.	ALUMOSILIKÁTOVÝ	> 2	< 15	nedef.
II.	SILIKÁTOALUMINÁTOVÝ	< 2	< 15	< 3
III.	SULFÁTOALKALICKÝ	nedef.	> 15	> 3
IV.	jiný (vápenatý)	nedef.	> 15	< 3

II. Klasifikace (ASTM C618)			
třída	popílek	Ca, Fe, suma oxidů (%)	CaO (%)
F	kyselý	velmi málo Ca značné množství Fe ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O$) > 70	< 10 10 - 20
C	alkalický	značné množství Ca ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O$) > 50	> 20

III. Klasifikace (CSA.A23)			
typ	popílek podle obsahu Ca	CaO (%)	ztráta žíháním (%)
F	nízký	< 8	< 8
Cl	střední	8 - 10	< 6
CH	vysoký	> 20	< 6

IV. Klasifikace (podle zdroje)		
třída	popílek ze spalování	CaO (%)
1	antracitu, resp. bituminózního uhlí	< 5
2	hnědého uhlí	15 - 35

V. Klasifikace				
třída	popílek podle obsahu CaO	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	$SiO_2 + Al_2O_3$ (%)
I.	nízký	< 4	6 – 35	70 - 90
II.	střední	4 - 20	6 - 25	40 - 70
III.	vysoký	> 20	6	40 - 65

VI. Klasifikace (vápenný-lime index)
Hodnotí tzv. pucolánovou reaktivnost, reaktivní kvalitu, pomocí poměru
CaO : ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O$), kromě situací, když % CaO < 4

Tab. 9.: Klasifikace popílků (Fečko et al., 2003).

První klasifikace člení podle mezinárodního klasifikačního systému popílky do čtyř základních skupin podle obsahu SiO_2 a Al_2O_3.

Druhou klasifikací je rozdělení popílků podle Americké společnosti pro testování materiálů (ASTM C618) do dvou tříd (Ahmaruzzaman, 2010):

- popílky třídy C:
  - popílky obsahující mezi 50 - 70 hm. % $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$
  - vysoký obsah vápna
  - vznikají obvykle spalováním nízkohodnotných uhlí,
    tzn. lignitového nebo sub-bituminózního hnědého uhlí
  - mají „cementové“ vlastnosti, tj. samovolné vytvrzování při reakci s vodou

- popílky třídy F:
  - popílky obsahující více než 70 hm. % $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$
  - nízký obsah vápna
  - vznikají obvykle spalováním kvalitnějších uhlí,
    tzn. bituminózního černého uhlí nebo antracitu
  - mají pucolánové vlastnosti, tj. zpevňování při reakci s $Ca(OH)_2$ a vodou.

Hlavní rozdíly mezi těmito dvěma třídami spočívají v rozdílném množství vápníku, oxidů křemíku a hliníku, rovněž v obsahu železa. V popílcích třídy F se obsah vápna (CaO) pohybuje kolem 1 – 12 %, většinou ve formě hydroxidu vápenatého ($Ca(OH)_2$), síranu vápenatého ($CaSO_4$) a skelných komponent, v kombinaci s oxidem křemičitým (SiO_2) a hlinitým (Al_2O_3). Zatímco v popílcích třídy C se obsah vápna (CaO) může pohybovat až v rozmezí kolem 30 – 40 %. Mezi další rozdíly patří odlišná množství alkálií (sodíku a draslíku) a síranů, která jsou obecně vyšší u popílků třídy C.

Iyer a Scott (2001) uvádějí mírně odlišně údaje, podle kterých popílky třídy F vznikají spalováním antracitového, bituminózního a sub-bitumninózního uhlí, obsahují více oxidu křemíku, hliníku a železa, a obsah vápna je < 7 %. A popílky třídy C vznikají spalováním lignitu a obsah vápna se pohybuje pouze kolem 15 – 30 %.

Třetí klasifikace rozděluje popílky podle jejich rozdílných účinků na vlastnosti čerstvého a tvrdnoucího cementu. Proto byla revidována kanadská norma CSA.A23, která popílky dělí na tři typy podle celkového obsahu Ca (Fečko et al., 2005).

Přítomnost příslušného množství Ca ovlivňuje povahu skla a krystalických fází popílku. Čtvrtá z klasifikací je tedy založena na kategorizaci popílků podle obsahu Ca. Vliv Ca na mineralogii popílku je dále dokázán u chemické reaktivity při různých poměrech SiO_2/Al_2O_3. Fluidní popílky mají poměr SiO_2 : Al_2O_3 přibližně 2 : 1, stejně jako je tomu u klasických popílků, ale tyto složky tvoří asi jen 60 % hmoty, zatímco u klasických popílků je to 80 %.

Principem páté klasifikace je dělení popílků na základě kolísání obsahů Fe_2O_3, (SiO_2+Al_2O_3) a CaO. Popílky odlišného původu vykazují stejný trend, že:

- s poklesem (SiO_2+Al_2O_3) roste CaO
- s růstem Fe_2O_3 klesá obsah (SiO_2+Al_2O_3) při stejném obsahu CaO.

Šestá klasifikace je založena na vápencovém indexu, tj. poměru CaO k součtu (SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3), kterým je lze kvantitativně určit pucolánovou reaktivnost, tzn. kvalitu popílku.

Sedmá a poslední klasifikace je souhrnem všech šesti předešlých klasifikací (viz. tab. 10.). Rozlišuje popílky podle obsahu oxidů vápníku, křemíku, hliníku, železa a množství nedopalu, zároveň zohledňuje i zdroj popílku, tzn. vznik z antracitového, bituminózního či sub-bituminózního uhlí.

Typ popílku	SiO_2/Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Nedopal (%)	Fe_2O_3 (%)	Zdroj materiálu
Aluminokřemičitý	> 2	< 4	0 - 16	4 - 25	Antracit + černé uhlí
Křemičitohlinitý	1 - 2	4 - 20	< 4	5 - 25	Antracit + hnědé uhlí
Vápenatý	< 2	> 20	≤ 1	6 - 10	Hnědé uhlí

Tab. 10.: Souhrn klasifikace popílků (Fečko et al., 2003).

V České republice se při hodnocení popílků vychází z norem ČSN pro popílky vznikající při vysokých teplotách spalování a pro fluidní popílky, což je předpokladem pro jejich využívání ve formě druhotných surovin (Ledererová, 2002).

5.5 VYUŽITÍ POPÍLKŮ

Při různých typech konečného využití popílků se značně liší požadavky na jejich vlastnosti. Kupříkladu úspěšnost při použití popílků jako stavebních výplní závisí především na schopnosti materiálu komprimovat se do přiměřeně silné a pevné vrstvy o nízké objemové hmotnosti. To je primárně ovlivněno distribucí velikosti částic a do jisté míry i obsahem sférických částic. Chemické vlastnosti popílků bývají většinou až druhotným hlediskem. Nejnáročnější z hlediska dodržení striktních kritérií a přesně vymezených vlastností je využití popílků při výrobě betonu a cementu. Nicméně nároky na požadované vlastnosti se mohou lišit v závislosti na jejich konkrétním konečném použití.

Existuje mnoho důvodů k tomu, aby se využitelnost popílků zvýšila. Ahmaruzzaman (2010) uvádí pouze některé nejvýznamnější: (1) minimalizace nákladů na likvidaci popílků, (2) vyhrazení menšího likvidačního prostoru, což umožňuje jiné využití půdy a snižuje požadavky umožňující likvidaci, (3) finanční výnosnost prodeje vedlejších produktů z popílků, nebo alespoň vyrovnání nákladů na zpracování a likvidaci, (4) vedlejšími produkty z popílků lze nahradit některé nedostatkové či drahé přírodní zdroje; využití popílků může mít podobu alternativní náhrady některým průmyslovým zdrojům, procesům či aplikacím.

Bez úpravy je využitelnost popílků omezená, avšak úpravárenskými procesy lze dosáhnout jejich komplexnějšího využití. Fečko et al. (2003) podrobně popisuje užitkové složky, které jsou v různém množství obsaženy v popílcích a jejich způsoby získávání. Užitkovými složkami se rozumí: nedopal, cenosféry, křemen a kovy (Fe, Ti, Al, Ge) v popílcích. Mezi klasické úpravnické postupy využívané při zpracování popílků patří: (1) třídění a (2) rozdružování, ke kterému se řadí gravitační rozdružování, elektrostatická separace, magnetická separace, flotace, polymetalurgické a (bio)hydrometalurgické procesy. Rovněž uvádí, že v praxi jsou zavedeny zejména metody získávání nedopalu a získávání ostatních užitkových složek je ve velké míře ve stadiu (aplikovaného) výzkumu.

Nejčastější využití popílků je ve stavební výrobě a dopravním stavitelství, dále v zemědělství a hutnictví, ale i při čištění odpadních vod, rekultivaci dolů, výrobě sorbentů či geopolymerů jako vynikajících izolačního či stavebního materiálu.

5.5.1 VYUŽITÍ POPÍLKŮ VE STAVEBNÍ VÝROBĚ A DOPRAVNÍM STAVITELSTVÍ

Z hlediska požadavků na výsledné vlastnosti stavebních materiálů a technologické nároky potřebné k jejich výrobě jsou fyzikální vlastnosti popílků pro stavební výrobu výhodné, protože vylepšují zpracovatelnost betonových směsí, zvyšují vodotěsnost a trvanlivost betonů, zlepšují technické vlastnosti podloží cest, snižují nároky na energii při výpalu cihel, snižují objemovou hmotnost keramického střepu atd. Pro stavební účely jsou vyhledávány hlavně materiály s pucolánovými a hydraulickými vlastnostmi.

Kromě fyzikálních vlastností rozhoduje o jejich využití ve stavebnictví také tzv. technologická a ekologická vhodnost, velmi zjednodušeně řečeno se jedná o stanovení chemického složení a škodlivých látek. Škodlivé látky mohou sekundárně způsobit nežádoucí jevy v kompozitech. V případě fluidních popílků se škodlivými látkami rozumí volné vápno, MgO a sloučeniny síry, které způsobují rozpínání kompozitu. Z mineralogického hlediska se však za škodliviny považují také např. chlorit, illit, kalcit, montmorillonit a sericit, které ovlivňují bobtnání, pevnost, pružnost či mrazuvzdornost. Dalším negativním rysem u klasických i fluidních popílků je také možnost výskytu zvýšené měrné aktivity izotopu radia 226Ra, jejíž limitní hodnoty jsou 150 $Bq.kg^{-1}$, resp. 1000 $Bq.kg^{-1}$ (Sokolář, 2010).

Při výrobě umělého kameniva, kterým lze částečně nebo úplně nahradit přírodní kamenivo a hlavně omezit vznik nežádoucích výluhů, je možné použít jak vysokoteplotní tak fluidní popílky. Využití popílků z fluidního spalování jako reaktivního mikrokameniva se však jeví jako výhodnější alternativa, neboť jak uvádí Brandštetr (1998) fluidní popílky zvyšují pevnosti cementových kompozitů až o 40 %.

Základním požadavkem ve výrobě maltovin je jejich pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku a přilnavost k podkladu (kdy zvýšení pevnosti lze ovlivnit přidáním aditiv či proteplováním směsí), a zásadní je tedy posouzení všech fyzikálních a chemických vlastností popílků (Fečko et al., 2005).

Velké možnosti využití odpadů z energetiky jsou při výrobě cementů. Příměsí popílků do cementu se ušetří 30 % portlandského slínku a zároveň se zlepší některé vlastnosti cementu. Jako příměs mohou být popílky použity, jen pokud splňují limit pro obsah spalitelných složek a jejich únosné množství jako přísady do cementu je asi 25 %.

Jako příměs se popílky přidávají také do betonů, kde díky pucolánovému charakteru zlepšují jejich kvalitu. V tomto případě nejvíce záleží na jemnosti popílků, proto jsou pro toto využití vhodnější popílky z elektrostatických odlučovačů než popílky z mechanických odlučovačů.

Popílkový materiál je rovněž možné využít k výrobě různých druhů izolačních hmot. Důležitými faktory jsou poměrně vysoký obsah SiO_2 v popílcích, ale také obsah Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2, Na_2O, K_2O a síry a úroveň jejich radioaktivity.

Už Bažantová (1984) považovala zpracování popílků ve výrobě pálených cihel za perspektivní, neboť vyhovují pro většinu použití v pozemním stavebnictví. A kromě toho, že jsou vždy lehčí než tradiční cihly, mají i řadu dalších výhod, např. šetření ložisek cihlářských hlín a tím pokles nákladů na otevírání nových ložisek.

Popílky se používají také při výrobě geopolymerů, tzv. „umělých kamenů“, které mají široké a různorodé uplatnění, např. jako vynikající izolační a stavební materiál.

Keramika je dalším z odvětví, ve kterém se popílky hojně využívají. Jsou hlavní složkou směsí pro výrobu dlaždic a obkladaček, ve kterých je kromě jílu a hlíny i 60 – 80 hm. % popílků.

Z důvodu nutnosti snižování spotřeby primárních surovin pro výstavbu a údržbu dopravních staveb se tyto primární suroviny nahrazují průmyslovými odpady. Fungují tedy jako náhrada kupříkladu za přírodně těžené štěrkopísky. A protože elektrárenské popílky tvoří největší podíl průmyslových odpadů, má jejich využití v tomto odvětví značný význam, jelikož z hlediska množství představují velkou možnost aplikace (řádově miliony m^3), vhodnou i pro náročné podmínky (Bažantová, 1989). Popílky se používají jako čisté nebo jako strusko-popílkové směsi, ve kterých se množství popílků volí do cca 150 $kg.m^{-3}$ zhutněné směsi.

Použití popílků ve stavební výrobě a dopravním stavitelství v ČR je dáno normami ČSN (České technické normy) a EN (Evropské technické normy), většinou je však také potřeba dodržet ještě TP (technické podmínky) a TN (technické návody). Množství zbytků nespáleného uhlí v popílku kolísá v rozmezí kolem 0 – 20 % a pro využití ve stavebnictví je limitován normami jejich obsah na max. 10 %. V případě vyššího obsahu je nutná jeho separace (Mezencevová, 2003).

5.5.2 VYUŽITÍ POPÍLKŮ V ZEMĚDĚLSTVÍ

Velké sorpční schopnosti popílků lze využít při vysušování mokrých ploch. Popílky lze taktéž použít při výrobě melioračního substrátu, který vylehčuje půdy. Jsou rovněž schopny abstrahovat těžké kovy z půdy, aniž by je sami uvolňovali do okolí. Používají se k zavážení erodovaných půd, při přípravě bioorganominerálních hnojiv či v živočišné výrobě jako přísady do krmiva (Růžičková et al., 1983).

5.5.3 VYUŽITÍ POPÍLKŮ V HUTNICTVÍ

V hutnictví jsou popílky využívány na výrobu Fe koncentrátů a litých zásypů. Z popílků vznikají velmi dobré samomazné zásypové směsi. Tyto směsi jsou obvykle složeny z 30 – 80 hm. % polétavých popílků a zbytek tvoří hlavně grafitový prach. Využívají se také zásypové směsi izolační a exotermické (Fečko et al., 2003). Kromě železa se dají z popílků získávat i jiné kovy jako je hliník, germanium, galium, titan a berylium.

5.5.4 VYUŽITÍ POPÍLKŮ PŘI ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

Podle Koláře (1969) bylo zkoumáno využití různých typů popílků k čištění velmi znečištěných odpadních vod, a to zejména fenoly. Výsledkem studie bylo, že schopnost popílků poutat fenoly je dána obsahem nedopalu, a že pevnost vazby fenolů na popílky je tím větší, čím větší je sorpční kapacita popílků. Dále bylo zjištěno, že zrnitost popílků nemá na adsorbci fenolů podstatný vliv. Popílky se rovněž využívají jako lapače olejů nebo k redukci toxicity a těžkých kovů v odpadních vodách.

5.5.5 VYUŽITÍ POPÍLKŮ V DOLECH

V hornictví se popílky využívají například k vyplňování vytěžených prostor nízkostlačitelným odpadem z odpadních hlušin, čímž se šetří plochy země zavážené haldami a předchází se tak značným poklesům půdy vlivem poddolování. Popílky jsou rovněž využívány k výrobě substrátu, kterým se zaváží bývalá odkaliště uranových rud. Také při výrobě plavených směsí, jichž se používá hlavně při tzv. protizáparové prevenci (tj. samovzněcování zbytků uhlí v závalovém pásmu) nebo pro sanaci opuštěných důlních děl (Dirner, 1998).

5.5.6 VYUŽITÍ POPOÍLKŮ K VÝROBĚ SORBENTŮ

Mezi nejrozšířenější přírodní sorbenty patří zeolity. Mnohá ložiska zeolitů vznikla ze sopečného popela. Elektrárenské popílky jsou v určitém směru syntetickou paralelou těchto přírodních popelů (strukturně i složením), protože podmínky při vzniku syntetických zeolitů jsou do značné míry podobné podmínkám jako při vzniku zeolitů in situ.

Vznik zeolitů z popílků je příčinou toho, že dochází ke snížení vyluhovatelnosti původně vysoce reaktivních popílků až na určitou minimální hodnotu, která je nižší než měly původní suché čerstvé popílky.

Syntetické zeolity z popílků je možné připravit metodou hydrotermální alternace. Na kvalitu těchto syntetických sorbentů má vliv (Kušnierová a Štyriaková, 1999): (1) fázové mineralogické složení popílků, (2) zrnitostní složení popílků a (3) doba hydrotermální alternace.

Díky jejich 20 – 50 % objemu prázdných prostorů ve struktuře a vysokému měrnému povrchu se dají zeolity použít jako průmyslové adsorbenty (tzv. molekulová síta). Další významnou vlastností je schopnost výměny iontů a reverzibilní hydratace a dehydratace.

Zeolity tedy mohou vázat různorodé látky, například izolované ionty kovu, soli, či polární nebo nepolární molekuly. Podle Michalíkové et al. (2004) výzkumy zeolitů na odstraňování amonných iontů prokázaly, že sorpční kapacita synteticky vyrobených zeolitů z alterovaného popílku je vyšší než u zeolitů přírodních.

Nejen o zeolitech, ale i o využití popílků obecně bylo napsáno velké množství publikací a článků, stejně tak jako proběhlo mnoho studií, které se zabývaly tímto tématem. Zde je pro příklad uvedeno alespoň pět z nich. Höller a Wirsching (1985) se zabývali experimentálním formováním zeolitů z elektrárenského popílku, Alemany et al. (1996) zkoumal odstranění fenolů z vodného roztoku adsorpcí na uhelný popílek, Querol et al. (2001) studoval syntézu zeolitů z popílků a rovněž příklady jejich možných environmentálních aplikací, Wang et al. (2005) provedl srovnávací studii odstranění barviv pomocí popílků, a již zmíněný Ahmaruzzaman (2010) se zabýval víceméně všeobecným využitím popílků.

6 PŘEHLED METOD KVANTITATIVNÍCH FÁZOVÝCH ANALÝZ POPÍLKŮ

Elektrárenské popílky lze definovat jako vícefázové směsi. Jednotlivými fázemi se rozumí krystalická látka s definovaným chemickým složením a krystalovou strukturou. Tento pojem ale obvykle zahrnuje i amorfní materiál s velice proměnlivou strukturou. Celé složení těchto směsí lze velmi těžko popsat chemickým vzorcem. Kvantitativní fázovou analýzou se tedy zjišťuje charakteristika složení popílků a lze ji provést dvěma způsoby (Vávra, 1998b): (1) vyjádřením procentuálního zastoupení jednotlivých oxidů (např. SiO_2, Al_2O_3 atd.) nebo (2) stanovením procentuálního zastoupení jednotlivých fází (např. křemene, kalcitu apod.). Podíl jednotlivých složek se vyjadřuje buď v hmotnostních, případně objemových procentech. Pro úspěšnou kvantitativní fázovou analýzu popílků jsou také podstatnými předpoklady: (1) homogennost směsi, které se dosahuje rozemletím a důkladným promísením popílkového materiálu, a (2) kvalitní kvalitativní analýza, která zjistí, jaké fáze jsou ve směsi přítomny.

Pro účely kvantitativního stanovení minerálních fází v materiálu se používá řada metod. Mezi nejrozšířenější patří klasická chemická analýza, resp. kvantitativní analýza oxidů, která je levná a jednoduchá. Pro vyjádření fázového složení hmot elektrárenských popílků je však nevhodná, neboť díky velkému množství fází a jejich podobnému složení je nelze řádně rozpočítat a tím jednotlivé fáze dokonale rozlišit (Vávra, 1998a). Výsledky této analýzy „na mokré cestě“ tedy nejsou reprezentativní.

Studium popílkového materiálu v optickém polarizačním mikroskopu patří k nejjednodušším užívaným metodám. Tato citlivá metoda umožňující stanovit i značně malé množství zkoumané látky má však některá omezení, která jsou dána optickými vlastnostmi materiálu, kdy velice jemnozrnné až amorfní materiály nelze určit. Protože podléhá velké míře subjektivní chyby, je pro její užití zásadním předpoklad bezpečného rozeznání jednotlivých fází, a je tudíž těžko standardizovatelná (Bouška a Kašpar, 1983).

Účinnou a nedestruktivní metodou je metoda elektronové mikroanalýzy (EMA), fungující na principu interakce dopadajícího svazku urychlených elektronů a studovaného materiálu, kdy se jako přístrojů využívá elektronových mikrosond (mikroanalyzátorů). Ty jsou kombinací spektrometrů rentgenového záření s elektronovými mikroskopy, které umí rozlišit detaily řádově v desetinách nm (TEM) až jednotkách nm (SEM). Pokud je ke

zkoumání připravena vhodná pevná směs, lze sledovat chemické i fázové složení takového preparátu. Při použití odražených elektronů (BEI) má každá fáze při definovaných parametrech přístroje typickou intenzitu „barvy“, jenž závisí na její molekulové hmotnosti. Kvantifikaci zastoupení jednotlivých fází je pak možno provést analýzou obrazu (Vávra 1998b). Pomocí energiově disperzního systému (EDS) se dá stanovit kvalitativní a přibližné kvantitativní složení vzorku, zatímco prostřednictvím vlnově disperzního systému (WDS) se s vysokou přesností určuje obsah většiny prvků včetně stopových (Zapletalová, 2008). Hlavní nevýhodou této metody je finanční náročnost pořízení elektronového mikroanalyzátoru, ale také ztížená analýza některých prvků a nepřesnost při jejich stanovování. Naopak výhodou je relativní rychlost měření.

K multielementární analýze popílků je vhodná instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA), která využívá emitované gama-záření. Zkoumaný materiál není třeba chemicky ani fyzikálně nijak upravovat a lze stanovit kvantitativní i kvalitativní zastoupení vybraných prvků. Metoda funguje na principu vložení měřeného vzorku do pole neutronů, kde je ozářen. Následné stanovení koncentrace prvků spočívá v porovnání aktivity daných prvků v ozářeném vzorku se standardy o známých parametrech. Relativní chyba měření je malá a u většiny prvků se pohybuje kolem 2 % (Faimon, 1992). Výhodou této metody je vysoká citlivost pro stanovení obsahu stopových prvků a možnost současného stanovení velkého množství prvků. Nevýhodou je nákladné vybavení, časová náročnost analýzy, nemožnost stanovení některých lehkých prvků a neekonomičnost při požadavku současného stanovení malého množství prvků.

Další používanou metodou je diferenční termická analýza (DTA), která patří mezi dynamické analýzy a studuje energetické, resp. teplotní přechody ve zkoumaném materiálu. Při změnách teploty probíhají ve sledovaném vzorku popílků různé exotermní a endotermní reakce, které jsou obrazem chemických a fyzikálních přeměn, jež v něm probíhají. Podstatou je tedy porovnávání teplotních pochodů zkoumané a srovnávací inertní látky (Garaj et al., 1987). Je možné provést jak kvalitativní, tak i kvantitativní stanovení. Kvantitativní stanovení je založeno na skutečnosti, že tepelné zabarvení a hmotnost aktivní části vzorku jsou přímo úměrné ploše efektu na DTA křivce (Vávra, 1998b), tzn. že ke stanovení obsahů jednotlivých složek vzorku dochází určením velikosti ploch píků na křivce DTA.

Mezi nedestruktivní analytické metody poskytující informace o fázovém složení popílků patří infračervená spektroskopie. Její podstatou je interakce infračerveného, resp. elektromagnetického záření se studovanou hmotou, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly (Garaj et al., 1987). Typickou aplikací této techniky je určení a strukturní charakterizace organických sloučenin a anorganických látek, stejně jako kvalitativní a kvantitativní analýza směsí. Za hlavní výhodu této metody se považuje schopnost identifikace i nedokonale krystalických či amorfních fází.

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je jednou z nejrozšířenějších instrumentálních analytických metod a využívá se výhradně ke kvantitativnímu stanovení hlavních, vedlejších i stopových prvků. Je založena na principu měření absorpce fotonů, tj. světelného záření volnými atomy studovaného popílkového materiálu. Je to metoda citlivá a poměrně spolehlivá, relativní chyba se pohybuje v rozmezí 1 – 5 % (Faimon, 1992). Mez stanovení kolísá od jednotek ppb po jednotky ppm, podle stanovovaného prvku a použité instrumentace. Mezi hlavní nevýhody této metody patří nutnost převádění pevných vzorků do roztoku. Kromě toho je také nevhodná pro měření vyšších obsahů prvků a rovněž není dostatečně citlivá pro stanovení některých prvků. Na druhé straně její výhodou je relativní finanční nenáročnost, rychlost a přesnost analýz.

Analýzu popílků lze provést i další analytickou metodou jakou je atomová emisní spektrometrie (AES). Princip této metody je založen na vybuzení, detekci a vyhodnocení emisního spektra vzorku, které je pro každý prvek charakteristické, přičemž intenzita spektrální čáry je úměrná obsahu prvku. Pokud je zdrojem energie k vybuzení spekter elektrická jiskra, pak je tato metoda vhodná především pro semikvantitativní a kvalitativní analýzy vzorků s malými obsahy prvků, kdy se jejich přesnost pohybuje většinou do ± 20 % (Faimon, 1992). Pokud je zdrojem energie k vybuzení spekter plazma, pak se jedná o metodu přesnou a rychlou, která umožňuje multielementární analýzu. Za nevýhodu je pak považována nutnost převedení vzorku do roztoku. Meze stanovitelnosti prvků závisí na analyzovaném materiálu a u různých prvků jsou rozdílné.

Nedestruktivní analytickou metodou je i rentgenová fluorescenční spektroskopie se zkratkou XRF z anglického X-ray fluorescence, kterou lze využít ke studiu povrchu vzorků. Tato metoda používá k excitaci atomů primárního rentgenového záření a její podstatou je měření sekundárního fluorescenčního záření emitovaného prvky s atomovým

číslem 11 – 92. Metoda je rychlá, snadná na přípravu vzorků a vhodná i pro malé množství vzorků a nízké koncentrace složek v popílkových směsích. Naopak nevýhodou je poměrně vysoká finanční náročnost na pořízení a provoz spektrometrů. Další negativum se projeví při analýze lehkých prvků, kdy je přesnost stanovení nejmenší < 10 % a je nutné pracovat ve vakuu (Garaj et al., 1987).

Rentgenové práškové difraktometrii (XRD) a jejím analytickým metodám, zejména pak metodě vnitřního standardu (IS), se podrobněji věnuje následující metodická kapitola č. 8.

Kvantitativními analýzami popílkových směsí a jejich metodami se zabývá značné množství prací. Pro příklad je zde uvedeno jen několik z nich.

Kvantitativním určováním minerálních fází RTG difrakčními metodami se zabývali Melka a Zoubková (1992). Ve své práci uvedli zásady pracovních postupů pro RTG difrakční kvantitativní analýzu metodou standardních binárních směsí, standardních přídavků, vnějšího a vnitřního standardu a tzv. bezstandardových technik, např. metody korundového čísla, Fialovy či Chungovy (Péter-Kálmánovy) metody.

Analýzu složení povrchu a vnitřní struktury popílku studoval Sakamoto et al. (2003). Využíval k tomu povrchovou analytickou metodu zahrnující bombardování povrchu popílku pulsním svazkem iontů (TOF-SIMS), kdy z času letu sekundárně emitovaných iontů může být identifikována jejich hmota a také prvek.

Sushil a Batra (2006) zkoumali ve své studii obsah těžkých kovů v popílcích ze tří největších elektráren v Indii. Získané vzorky byly analyzovány pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) na přítomnost následujících těžkých prvků: chromu (Cr), manganu (Mn), olova (Pb), zinku (Zn), mědi (Cu), niklu (Ni) a kobaltu (Co).

Elementární analýzou stopových prvků ve vzorcích hnědouhelných popílků z tepelných elektráren v Turecku se zabývali Dogan a Kobya (2006). Ke stanovení neodymu (Nd), barya (Ba), stroncia (Sr), molybdenu (Mo) a vanadu (V) bylo použito rentgenové fluorescence (EDXRF).

Charakteristiku slinutých uhelných popílků zkoumal Erol et al. (2008). Mikrostruktury vzorků byly studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), kdežto mineralogické vlastnosti popílkového materiálu byly zjištěny metodou rentgenové difrakce (XRD).

Kvantitativním vyhodnocením minerálů v popílcích z biomasy, uhlí a směsi biomasy s uhlím vznikajících při cirkulačním fluidním spalování se zabýval Koukouzas et al. (2009). Charakteristika vzorků popílkových směsí byla provedena pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF), rentgenové difrakční analýzy (XRD) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Kvantitativní analýza krystalických a amorfních fází ve vzorcích byly realizována analytickým softwarem Siroquant založeným na Rietveldově metodě.

Materiální a strukturní charakterizaci alkalicky aktivovaného nízkovápenatého popílku z hnědého uhlí se ve své studii věnoval Škvára et al. (2009). Heterogenní mikrostruktura, která se formuje během alkalické aktivace, byla zkoumána pomocí mikrokalorimetrie, rentgenové difraktometrie (XRD), termigravimetrické analýzy (TGA) a dalších analytických metod jakými jsou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), excitace v mikrovlnně indukovaném plazmatu (MIP), infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), nukleární magnetická rezonance izotopů ^{29}Si, ^{27}Al a ^{23}Na (NMR MAS), environmentální rastrovací elektronová mikroskopie (ESEM), energiově disperzní spektroskopie (EDS) a metoda difrakce zpětně rozptýlených elektronů (EBSD).

Itskos et al. (2010) studoval chemické a mineralogické složení jednotlivých frakcí zrn vysoce vápenitého lignitového popílku pomocí rentgenové fluorescence (XRF) a rentgenové difrakce (XRD) a ztráta žíháním byla provedena termogravimetrickou analýzou (TGA).

Vícesložkovým využitím uhelného popílku se ve své práci zabývali Blisset a Rowson (2012). Ke zjištění morfologie popílku používali skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a využití popílku v průmyslové ekologii zkoumali pomocí analyticko-informační metody posuzování životního cyklu (LCA).

7 VZNIK A VLASTNOSTI VYBRANÝCH MINERÁLŮ

Mezi významné minerální fáze v popílcích patří kromě jiných vysokoteplotní (1) magnetit a (2) mullit, a fluidní (3) CaO a (4) portlandit. Jedná se o typické antropogenní minerály, které se nacházejí v běžných elektrárenských popílcích. Všechny tyto uvedené minerály mají velké uplatnění v průmyslu.

7.1 MAGNETIT

Magnetit má spinelovou strukturu AB_2O_4, Z = 8, kde aniony O^{2-} na místě 32e tvoří plošně centrovanou kubickou síť (FCC), kationy zabírají 1/8 tetraedrických pozic (8a) – písmeno A a polovinu oktaedrických pozic (16d) – písmeno B. Čistý magnetit se skládá z kationů Fe^{3+} v podsíti A a stejného množství kationů Fe^{2+} a Fe^{3+} v podsíti B. Jedná se tedy o inverzní spinelovou strukturu, která odpovídá krystalochemickému vzorci $(Fe^{3+})^{tetra}(Fe^{3+}, Fe^{2+})^{okta}O_4$. Ovšem Gomes et al. (1999) prokázal substituci několika prvků do struktury magnetitu z elektrárenských popílků, a to většinou do podvrstvy B. Z jeho studie vyplývá empirický vzorec $(Fe^{3+}_{0,92(-)}Ca^{2+}_{0,06(-)}Si_{0,02})^{tetra}(Fe^{3+}_{1,0}Fe^{2+}_{0,16(-)}Mg^{2+}_{0,73(6)}Mn^{2+}_{0,11(-)})^{okta}O_{4,0}$.

Magnetit se běžně nachází v elektrárenských popílcích, avšak jeho množství je velice variabilní a záleží na typu spalovaného uhlí. V reprezentativních vzorcích evropských elektráren se jeho obsah pohybuje v rozmezí 0,3 – 5,0 hm. % (Moreno et al., 2005). Vznik magnetitu se dá jednoduše popsat tak, že reakcí síry z pyritu v uhlí a kalcitu při teplotě 500 °C vzniká hematit a anhydrit. Hematit Fe_2O_3 poté za rostoucí teploty oxiduje na maghemit Fe_2O_3 a dále pak na magnetit Fe_3O_4 (Koukouzas et al., 2007). Právě za zvyšování teplot se „mixují“ různé minerály, proto je složení magnetitu velice variabilní, jak lze ostatně vidět na empirických vzorcích např. ve studii Gomese et al. (1999).

Magnetit z elektrárenských popílků lze využít jako „běžný“ těžený magnetit (tedy například na výrobu magnetických pásek pro nahrávání, na výrobu ferrofluid nebo sorbentu pro čištění arsenem kontaminovaných vod), či jako zdroj těžkých kovů (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, aj.), protože ty často substituují do struktury magnetitu. Toto získávání je velice jednoduché, jelikož magnetit si i s příměsemi ponechává magnetické vlastnosti, a navíc i ekologické, poněvadž samotné těžké kovy jsou polutanty v přírodním prostředí (Lu et al., 2009).

7.2 MULLIT

Mullit je variován poměrem Al a Si v pevném roztoku Al_{4+2x} Si_{2-2x} O_{10-x}, kde se x se pohybuje mezi 0,2 a 0,9 (55 až 90 mol. % Al_2O_3), a kde prakticky znamená vakanci kyslíku (O^{2-} + 2 Si^{4+} → 2 Al^{3+} + □). Gomes a François (2000) stanovili x pro elektrárenský mullit okolo hodnoty 0,35. V závislosti na teplotě a atmosféře syntézy je mullit schopen začlenit do své struktury kovové kationy, či další cizorodé prvky (nejčastější substituent na pozici Al bývá Fe kolem 7,3 at. % a Ti 0,6 at. %). Krystalová struktura mullitu je úzce spjatá se strukturou silimanitu (když x = 0 jedná se o silimanit). Schneider et al. (2008) ji zjednodušeně popisuje takto: „Řetězce na kraj připojených oktaedrů AlO_6 jsou paralelní s krystalografickou osou c, tyto velmi tuhé řetězce jsou křížově propojeny tetraedrickými řetězci sestávající se z (Al, Si)O_4 tetraedrů.“

Kvůli podmínkám vzniku (vysoká teplota a nízký tlak) je mullit v přírodě velmi vzácný. Byl nalezen na kontaktu žhavého magmatu se sedimenty bohatými na Al_2O_3 na ostrově Mull ve Skotsku (odtud název mullit), dále pak ve vysokoteplotních metamorfovaných horninách sanidinitové facie, v porcelanitech, na kontaktu bauxitů s olivínovou doleritovou intruzí, atd. Ale většina mullitu dnes vzniká jako vedlejší elektrárenský produkt při spalování uhlí. Slade a Davies (1991) prokázali, že antropogenně, tj. při spalování uhlí vzniká mullit z kaolinitu $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, coby jílového minerálu přítomného jako nečistota v uhlí.

V poslední době je mullit zkoumán v mnoha směrech, jelikož má hojné využití a je poměrně snadno dostupný. Mullit má mimořádný význam pro tradiční pokročilou keramiku kvůli jeho vhodným tepelným a mechanickým vlastnostem. Jeho základními vlastnostmi jsou teplota tání 1830 °C; hustota 3,2 g cm^{-3}; lineární teplotní prodloužení v mezi teplot 20 - 1400 °C, která je 4,5x10^{-6} $°C^{-1}$; tepelná vodivost, která při teplotě 20 °C je 6 kcal m^{-1} h^{-1} $°C^{-1}$ a při teplotě 1400 °C je 3 kcal $m^{-1}h^{-1}°C^{-1}$; pevnost 200 MPa; a houževnatost v lomu 2,5 MPa $m^{0,5}$. Avšak mullit vzniklý spalováním uhlí je díky rychlé krystalizaci velice heterogenní a mívá neuniformní vlastnosti.

7.3 CaO A PORTLANDIT

Kvůli jednomu z nepříznivých dopadů docházejícímu při spalování fosilních paliv, tzv. emisím z elektráren a podobných zařízení je snaha tyto nebezpečné škodlivé látky eliminovat. Jedním typem těchto emisí mohou být oxidy síry (SO_2, které v ovzduší hydratují na SO_3). Síra se v uhlí vyskytuje zcela běžně. První formou výskytu je síra (1) pyritická, dalšími zdroji mohou být (2) sírany a (3) organické látky.

Existuje několik metod odsiřování spalin (Hemerka a Vybíral, 2010), níže jsou uvedeny ty, které jsou k danému tématu relevantní.

Suchá aditivní vápencová metoda – jedná se o metodu, kde se aditivum v suchém stavu ($CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, CaO – myšleno nehašené vápno vzniklé pálením vápence ve vápenných pecích apod.) přidává do ohniště nad zónu plamene. U této metody dochází zejména k těmto reakcím:

Při teplotě 900 °C dochází ke kalcinaci vápence:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2. \quad (1)$$

A při teplotě v rozmezí 600 – 1000 °C dochází k reakci CaO a SO_2:

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \quad (2)$$

$$CaSO_3 + ½\ O_2 \rightarrow CaSO_4. \quad (3)$$

$CaSO_4$, anhydrit, bývá odloučen s popílkem na elektrických odlučovačích.

Fluidní spalování s aditivy je další metodou odsíření. Jedná se o stejný princip jako u suché aditivní metody, pouze fluidní kotle mají vyšší účinnost při samotném odsíření, protože aditivum setrvává dostatečnou dobu. Nejdokonalejší odsíření je v kotli s cirkulující fluidní vrstvou.

U intenzifikace suché aditivní metody jde o vlastnost hydratovaného CaO, tedy $Ca(OH)_2$ vázat SO_2 ve velice nízkých teplotách blízkých rosnému bodu. Při této metodě dochází k rozprašování vody v odsiřovací komoře. Reakce lze zjednodušit takto:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (4)$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O \quad (5)$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow CaSO_4 + H_2O \quad (6)$$

$$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O. \quad (7)$$

Tyto reakce mají suché produkty. Je možné recyklovat nezreagovaný CaO mokrou anebo suchou cestou.

Polosuchá (polomokrá) vápenná metoda je metoda, při níž se využívá tzv. rozprašovací sušárna. Podstata této metody tkví v nástřiku vodní suspenze $Ca(OH)_2$, čímž dochází k adiabatickému odparu vody a ochlazení spalin. Probíhají zde víceméně stejné chemické reakce jako v předchozí metodě. Touto metodou se lze také zbavit HF a HCl.

Mokrá vápencová vypírka je v současnosti nejrozšířenější metodou při odsiřování velkých zdrojů. Při postupu se SO_2 vypírá ve vodní suspenzi $Ca(OH)_2$ nebo $CaCO_3$:

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 \quad (8)$$

$$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O, \quad (9)$$

$CaSO_3$ pak dále reaguje:

$$CaSO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HSO_3)_2 \quad (10)$$

$$Ca(HSO_3)_2 + CaCO_3 \rightarrow 2\ CaSO_3 + H_2O + CO_2. \quad (11)$$

Nadchází oxidace $CaSO_3$ a $Ca(HSO_3)_2$ za optimálního pH = 5 – 6, (při nižším pH dochází k tvorbě úsad):

$$CaSO_3 + 2\ H_2O + ½\ O_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2\ H_2O \quad (12)$$

$$Ca(HSO_3)_2 + 2\ H_2O + ½\ O_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2\ H_2O + H_2SO_3. \quad (13)$$

Takto může vypadat sumární chemická rovnice celého procesu:

$$CaCO_3 + SO_2 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2\ H_2O + CO_2. \quad (14)$$

Účinnost tohoto odsiřování je 95 % a vyšší, záleží zde na poměru $CaCO_3 : SO_2 = 1{,}02$ až 1,07. Při této metodě lze také odstranit další negativa jako HCl a HF. Existuje několik druhů a typů absorbérů, kde reakce probíhají.

Těmito způsoby odsiřování se do popílků dostávají právě dvě vybrané fáze: CaO, resp. nehašené vápno neboli suché vápno a $Ca(OH)_2$, tzn. portlandit, resp. hašené vápno neboli mokré vápno. V poslední době se objevuje mnoho studií o jejich znovupoužití, coby součástí popílků. Například pro stavební účely, kde se již používá portlandit do portlandského cementu jako náhražka klasickou metodou výroby vzniklého hašeného (hydratovaného) vápna. Při klasické výrobě portlandského cementu vzniká značné množství (až 5 % z celkové světové produkce) dnes environmentálně závažného CO_2 (Koukouzas et al., 2007). Existují ale také četná další potencionální využití CaO či portlanditu (sorbenty, apod.).

8 METODIKA

Stanovení fázového složení elektrárenských popílků, příp. hmot, v nichž jsou popílky obsaženy, je některými metodami značně problematické a po stránce získaného množství informací také nedostačující. Vhodným řešením je aplikace metod rentgenové práškové difrakce. Tyto metody umožňují za určitých podmínek stanovit jak kvalitativní, tak kvantitativní zastoupení jednotlivých fází ve zkoumaném vzorku. Při volbě vhodné difrakční metody je nutné přihlédnout ke složení popílků, které se liší podle typu spalování. Z hlediska výběru metodiky kvantitativního stanovení je důležitý zejména podíl amorfní složky.

8.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Rentgenové (RTG) záření je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického spektra. Při interakci RTG záření s hmotou může být výsledkem tohoto mnohostranného děje: (1) primární procházející RTG svazek, (2) difraktovaný RTG svazek, (3) modifikované RTG záření nebo (4) rozptýlené záření (Vávra a Losos, 2006).

Rentgenové difrakční metody jsou založeny na sledování fyzikálního jevu difrakce (rozptylu) RTG záření, k němuž dochází na elektronech, jež jsou obsaženy v atomových obalech jednotlivých prvků struktury za přesně definovaných podmínek. Při RTG strukturních analýzách se v závislosti na možnostech experimentálního uspořádání používají dvě základní difrakční metody: (1) metoda difrakce na monokrystalu a (2) metoda difrakce na polykrystalickém vzorku. Využití metody difrakce na monokrystalu se vzhledem k náročnosti přípravy vzorku při běžných analýzách nepoužívá (Zevin a Kimmel, 1995).

Společným znakem metod RTG práškové difrakce, jež využívají vzniku difrakce působením monochromatického RTG záření na polykrystalický materiál, je použití vzorku, který je napráškován. Typické pro tyto metody jsou dva jevy: (1) každá krystalická látka má svůj specifický práškový záznam, tj. difraktogram a (2) každá složka vzorku difraktuje nezávisle na ostatních složkách (Žák, 1982). Difraktogramem se rozumí záznam, který znázorňuje závislost intenzit difraktovaného záření na orientaci vzorku. Existuje ovšem mnoho faktorů ovlivňujících intenzity difrakcí, které jsou brány jako ukazatelé zastoupení určované minerální fáze ve směsi.

RTG difrakci lze využít k fázové analýze (1) kvalitativní i (2) kvantitativní. Předmětem kvalitativní analýzy je stanovení fázového složení zkoumaného vzorku, tedy registrace a identifikace všech přítomných fází. Zatímco kvantitativní analýza dodává navíc informace o procentuálním zastoupení jednotlivých fází (Kraus a Ganev, 2004). Kvantitativní fázová difrakční analýza je založena na vztahu mezi integrální intenzitou difrakčních spekter jednotlivých fází a obsahem fází ve směsi, kdy intenzita linií dané složky závisí přímo na objemovém podílu krystalků této složky v celkovém ozářeném objemu vzorku, resp. koncentrace dané fáze v analyzované směsi je funkcí intenzity jejích difrakčních linií. Hlavním zdrojem chyb při RTG difrakční kvantitativné fázové analýze jsou vlivy reálné struktury.

RTG difrakční metody poskytují velké množství informací a experimentálně jsou poměrně jednoduché, včetně přípravy vzorků, která je v podstatě nenáročná a nepřináší mikrostrukturní změny (Kužel a Rafaja, 2002). K jejich hlavním přednostem patří kromě nedestruktivního charakteru rovněž rozlišitelnost polymorfních modifikací téže látky a minimální množství materiálu potřebného na přípravu vzorků (Kraus a Ganev, 2004). Výhodou oproti chemické či fluorescenční analýze, kterými se stanovuje pouze relativní množství iontů nebo atomů, je přímé určení relativních množství fází ve vzorku. Za nedostatek je pak považováno zejména omezení metod pouze na krystalické fáze a vysoká pořizovací cena zařízení pro práškovou difrakci.

8.2 METODY RENTGENOVÉ DIFRAKCE

Určit kvantitativní stanovení jednotlivých minerálních fází ve směsích pomocí RTG práškové difrakce lze několika způsoby. Obecně je možno přístup k difrakčním metodám rozdělit na dva hlavní směry: (1) bezstandardové metody a (2) metody užívající standardů (Melka a Zoubková, 1992).

8.2.1 BEZSTANDARDOVÉ METODY

Bezstandardové difrakční metody jsou metodami přímými, krátí čas nezbytný pro analýzu, pracují často s tzv. intenzitními faktory a využívají skutečnosti, že součet podílů všech komponent analyzované směsi je 100 %. Mezi metody neužívající standardů lze zařadit například metodu korundového čísla (RIR), která je založena na porovnávání poměrů intenzit, nebo Chungovu metodu či metodu Pétera a Kálmána, které se využívají pro kvantitativní interpretaci multikomponentních směsí (Melka a Zoubková, 1992).

8.2.2 METODY UŽÍVAJÍCÍ STANDARDŮ

Metody užívající standardů jsou na rozdíl od bezstandardových metod náročnější na čas pro přípravné práce (tj. vážení vzorků a standardů, dobu nutnou pro homogenizaci směsí, atd.). K přípravě standardních směsí se užívají čisté substance, které by měly být chemicky a krystalograficky podobné s těmi, jež jsou analyzovány. Mezi klíčové metody užívající standardů patří: (1) metoda vnějšího standardu a (2) metoda vnitřního standardu.

Metoda vnějšího (externího) standardu (ES) funguje na principu znalosti hmotových absorpčních koeficientů jednotlivých fází (Vávra, 1998b). Je vhodná zejména pro kvantitativní fázovou analýzu binárních směsí, resp. její spolehlivost u směsí s více jak dvěma fázemi klesá. Nejsnadněji se uplatňuje u směsí polymorfních modifikací, jež mají zhruba shodné absorpční koeficienty.

8.2.2.1 METODA VNITŘNÍHO STANDARDU

Metoda vnitřního (interního) standardu (IS) je univerzální a má celou řadu výhod. Lze ji použít pro dvou- i vícefázové směsi a její kalibrace je jednoduchá. Výrazným kladem je rovněž možnost jejího využití i při analýze jedné fáze vícefázové směsi, aniž by bylo nutné analyzovat ostatní fáze (Vávra, 1998a). Za nevýhodu se však považuje nutnost přimíchávat vnitřní standard o známém hmotnostním poměru ke každému analyzovanému vzorku, s čímž je spojena také časová náročnost při přípravě a homogenizaci analyzovaných směsí.

Metoda vnitřního standardu je tedy založena na principu přídavku známého množství referenčního materiálu do analyzované směsi. Významným aspektem je u této metody právě výběr fáze použité jako vnitřní standard, jejíž difraktogram musí mít ostré a intenzivní linie, které umožní jejich jednoznačné odlišení od linií stanovované látky. Podle Louba (1987) by látka použitá jako vnitřní standard měla mít malý absorpční koeficient a její linie by se měla nacházet v těsné blízkosti zvolené linie stanovované látky, aniž by se tyto dvě linie překrývaly. Důležitá je rovněž volba optimálního množství vnitřního standardu, protože jeho přidáním do směsi se sníží intenzity ostatních fází. Mezi látky, které jsou často používány jako standardy, patří například fluorit, korund či ZnO.

Metoda vnitřního standardu vychází ze závislosti poměru intenzit stanovované látky I_i (i = 1, 2, 3, ...) a standardu I_s na hmotnostním podílu analyzované fáze x_i, kdy tato závislost je lineární. Přidáním definovaného množství vnitřního standardu x_s do fázové směsi obsahující analyzovanou fázi *1* se změní hmotnostní podíl stanovované látky x_1 na hodnotu x_1', pro kterou platí:

$$x_1' = x_1 (1 - x_s). \tag{15}$$

Pro intenzitu difrakční linie fáze *1* platí:

$$I_1 = K_1 x_1' / \rho_1 \mu^* \tag{16}$$

a pro intenzitu difrakční linie vnitřního standardu I_s platí:

$$I_s = K_s x_s / \rho_s \mu^* , \tag{17}$$

kde μ^* je hmotový absorpční koeficient vzorku se standardem, ρ_1 je hustota stanovované látky a ρ_s je hustota standardu. Poměr intenzit I_1 / I_s je pak možno po úpravě formulovat vztahem:

$$I_1 / I_s = K' (x_1' x_s) , \tag{18}$$

a pokud je hmotnostní podíl přidávaného standardu x_s konstantní, pak lze vyjádřit:

$$x_1' = K' (I_1 / I_s) , \tag{19}$$

odkud lze odvodit:

$$x_1 = K (I_1 / I_s). \tag{20}$$

Z posledně uvedeného vztahu tedy vyplývá, že obsah stanovované fáze *1* je přímo úměrný poměru intenzit zvolených linií stanovované fáze a vnitřního standardu. Hodnota konstanty K se určuje kalibrací metody, tzn. analýzou několika připravených kalibračních směsí o známém obsahu stanovované látky x_1 a standardu x_s. Pokud se stanovuje současně více fází v jednom vzorku, pak je nutné provést kalibraci metody pro každou z analyzovaných fází (Zevin a Kimmel, 1995).

9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE

V experimentální části práce byly provedeny RTG difrakční fázové analýzy vícefázových ověřovacích směsí obsahujících mullit, portlandit a CaO. Analýzy kalibračních směsí o známém hmotnostním poměru čtyř sledovaných fází byly provedeny a vyhodnoceny metodou vnitřního standardu.

9.1 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Cílem každého měření v práškové difraktometrii je získání kvalitních dat, která je možné správně interpretovat a analyzovat, proto je nutné připravit kvalitní a reprezentativní preparát studovaného vzorku.

Rozmělnění jednotlivých fází vybraných minerálů na jemný prášek o velikosti zrn cca 1-10 μm bylo provedeno ručním třením materiálu v achátové misce. Pro přípravu kalibračních a ověřovacích směsí byly jednotlivé fáze naváženy na analytických vahách s přesností ± 0,0005 g. Následně byly navážené vzorky sesypány do plastových lékovek a pro dobrou homogenizaci všech fází se vzniklá směs několik minut důkladně protřepávala. Poté bylo malé množství práškového vzorku umístěno do držáku mezi speciální fólie a vloženo do RTG difraktometru.

9.2 MĚŘENÍ RTG DIFRAKCE

K měření práškových difrakčních záznamů byl použit automatický difraktometr STOE typ Stadi P v transmisním uspořádání. Primární rentgenové záření (parametry nastavení generátoru Spellman 40 kV, 25 mA) bylo filtrováno primárním Ge (111) monochromátorem na svazek $CoK\alpha_1$ ($1{,}788965 \cdot 10^{-10}$ m). Uspořádání přístroje v transmisním režimu přispívá k potlačení vlivů přednostní orientace vzorku.

Detekce byla provedena proporcionálním, lineárně pozičně citlivým detektorem plněným směsí argon + 10 % methan s rozlišením 0,05° 2Θ. Posun detektoru činil 1° 2Θ na jeden krok detektoru, doba načítání v jednom kroku byla 700 s. Záznam byl měřen v úhlovém rozsahu 10–75° 2Θ. Difraktogramy byly vyhodnoceny s použitím softwaru Visual X^{pow}.

9.3 KALIBRAČNÍ SMĚSI

Pro kvantitativní fázovou analýzu bylo vytvořeno pět kalibračních směsí čtyř vybraných minerálů: mullitu se dvěma kalibračními sadami, magnetitu, portlanditu a CaO. Jednotlivé kalibrační směsi se pak vždy skládaly ze tří složek: (1) daného minerálu v různém, ale přesně definovaném množství, (2) ředidla ve formě korundu (Al_2O_3), křemene (SiO_2) nebo amorfního skla, a (3) vnitřního standardu v podobě fluoritu (CaF_2). Celková hmotnost každé připravené směsi byla 1 g, přičemž hmotnost daného minerálu ve směsi se měnila podle jeho procentuálního zastoupení. Následně bylo do směsi přidáno ředidlo, které tvořilo zbytek směsi do 100 hm. %. Nakonec byl ještě ke směsi vždy přimíchán vnitřní standard, pokaždé ve stejném množství 0,1 g (tj. 10 hm. %).

První dvě kalibrační směsi se skládaly ze syntetického mullitu, jehož hmotnostní zastoupení bylo 10 %, 20 %, 30 %, 40 % a 50 %, jako ředidla bylo v první sadě použito korundu a ve druhé sadě amorfního skla. Třetí kalibrační směs obsahovala syntetický magnetit, opět v hmotnostním zastoupení 10 %, 20 %, 30 %, 40 % a 50 % a ředidlem byl korund. Čtvrtá kalibrační směs byla složena z portlanditu v hmotnostním zastoupení 5 %, 10 %, 15 % a 20 %, jako ředidla byl použit korund. Pátá kalibrační směs byla tvořena CaO s hmotnostním zastoupením 5 %, 10 %, 15 % a 20 % s křemenem jako ředidlem.

9.4 OVĚŘOVACÍ SMĚSI

Pro posouzení efektivnosti metody vnitřního standardu byla provedena kvantitativní fázová analýza osmi ověřovacích směsí s rozdílnými hmotnostními podíly mullitu, portlanditu a CaO. Jako vnitřní standard byl použit fluorit (CaF_2) v přidaném množství 10 hm. %. Ten je pro tyto účely výhodný, neboť jeho dvě dostatečně intenzivní difrakční linie se nepřekrývají s difrakčními liniemi vybraných analyzovaných fází.

Pro fázi mullitu byly připraveny tři ověřovací směsi s hmotnostním zastoupením fáze: 10 %, 20 % a 20 %. Pro fázi portlanditu bylo vytvořeno pět ověřovacích směsí s hmotnostním zastoupením fáze: 5 %, 10 %, 10 %, 15 % a 15 %. Pro fázi CaO bylo nachystáno šest ověřovacích směsí s hmotnostním zastoupením fáze: 5 %, 5 %, 10 %, 10 %, 15 % a 20 %. Pro fázi magnetitu nebyla vytvořena žádná ověřovací směs, neboť jeho obsah v popílcích je většinou minimální, obvykle cca jen do 10 hm. %. Přesné složení všech ověřovacích směsí viz. příloha 1.

9.5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Výsledkem měření kalibračních směsí byly difraktogramy, z nichž bylo pro kvantitativní fázovou analýzu zvoleno několik nejsilnějších difrakčních linií mullitu, portlanditu, CaO a magnetitu a dvě linie vnitřního standardu v podobě fluoritu. Zvoleným hodnotám *d* (Å) mezirovinných vzdáleností difrakčních linií vybraných fází odpovídají příslušné integrální intenzity. Z uvedených dat pak byly vypočítány jednotlivé poměry intenzit difrakcí vybraných fází a vnitřního standardu, včetně rovnice regrese (viz. příloha 2.). Dále byly sestrojeny grafy s přímkami regresní závislosti hmotnostního podílu vybraných fází na poměru integrálních intenzit zvolených difrakčních maxim (viz. přílohy 3-7.).

Přesnost a spolehlivost vypracované metodiky pro stanovení obsahu vybraných fází (mullitu, portlanditu a CaO) v libovolné směsi byla ověřena pomocí uměle připravených kontrolních směsí, které obsahovaly přesně známý hmotnostní podíl stanovovaných fází. Pro výpočet množství vybraných fází byly použity regresní závislosti z kalibračních směsí uvedené v příloze 2.

9.6 OVĚŘENÍ A SPRÁVNOST METODIKY

Podrobné výsledky analýz ověřovacích směsí pro mullit, portlandit a CaO metodou vnitřního standardu s vyjádřením x_i, tj. hmotnostního podílu stanovované látky v kalibračních a ověřovacích směsích, a jejich relativních a absolutních chyb, včetně směrodatných odchylek u difrakcí mullitu, jsou uvedeny v přílohách 8-10. Zprůměrované výsledky v podobě absolutních a relativních chyb pro jednotlivé difrakce, včetně zprůměrovaných celkových absolutních a relativních chyb pro jednotlivé minerály jsou uvedeny v tab. 11. Pokud se v některé analýze objevily výsledky výrazně odlehlé, nebyly do průměru zahrnuty. Tímto způsobem by se měly z výsledků eliminovat hodnoty zatížené náhodnými chybami. U mullitu bylo možno díky jeho dvěma sadám měření vypočítat ještě průměrnou a celkovou směrodatnou odchylku (viz. tab. 11.), která vyjadřuje velikost náhodné chyby a je výrazem přesnosti měření (Faimon, 1992). Pro portlandit a CaO není směrodatná odchylka uvedena, protože by odpovídala hodnotám relativních chyb.

Přesnost a správnost výsledků je možno vyjádřit pomocí absolutní a relativní chyby. Absolutní chybou se rozumí rozdíl mezi hodnotou naměřenou a skutečnou,

zatímco relativní chyba je podílem absolutní chyby a skutečné hodnoty obsahu ve vzorku. Při kvantitativní RTG difrakční fázové analýze se průměrná absolutní chyba stanovení pohybuje mezi 1 a 10 % (Kraus a Ganev, 2004). Přesnost stanovení obsahu jednotlivých fází závisí zejména na změření integrální intenzity difrakčních linií, proto se relativní chyba difrakční analýzy u dané látky mění v závislosti na její koncentraci (intenzivnější linie lze změřit s větší přesností než linie slabší). Menší odchylky mohou být také způsobeny chybami v navážce, při homogenizaci směsi nebo náhodnými chybami, příp. instrumentálními chybami.

difrakce	průměr abs. chyb [%]	průměr rel. chyb [%]	průměr směr. odch. [%]	celk. průměr abs. chyb [%]	celk. průměr rel. chyb [%]	celk. průměr směr. odch. [%]
Mullit						
Mullit d = 3,390 / fluorit d = 3,155	1,3	6,4	2,6	2,2	15,2	3,7
Mullit d = 3,428 / fluorit d = 3,155	1,8	9,8	3,0			
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 3,155	41,9	230,1	59,4			
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 1,932	50,0	260,8	70,8			
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 3,155	2,1	17,1	3,8			
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 1,932	3,7	27,6	5,3			
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 3,155	38,8	250,9	55,0			
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 1,932	41,0	241,4	57,9			
Portlandit						
Portlandit d = 4,900 / fluorit d = 3,155	5,7	48,6	-	5,7	51,3	-
Portlandit d = 3,112 / fluorit d = 3,155	3,8	43,9	-			
Portlandit d = 2,628 / fluorit d = 3,155	4,7	37,9	-			
Portlandit d = 2,628 / fluorit d = 1,932	6,9	61,6	-			
Portlandit d = 1,796 / fluorit d = 1,932	7,3	64,7	-			
CaO						
CaO d = 2,777 / fluorit d = 3,155	1,9	14,2	-	3,1	25,9	-
CaO d = 2,777 / fluorit d = 1,932	3,6	35,6	-			
CaO d = 2,406 / fluorit d = 3,155	2,8	21,2	-			
CaO d = 2,406 / fluorit d = 1,932	4,1	31,7	-			
CaO d = 1,701 / fluorit d = 1,932	3,2	26,8	-			

Tab. 11.: Výsledky analýz ověřovacích směsí pro mullit, portlandit a CaO s vyjádřením průměrných absolutních a relativních chyb pro jednotlivé difrakce, včetně vyjádření celkových průměrných absolutních a relativních chyb pro jednotlivé minerály (u mullitu nebyly při výpočtu celkového průměru absolutních a relativních chyb uvažovány difrakce, které dosahovaly absolutní chyby přes 30 % a relativní chyby přes 200 %). U mullitu jsou rovněž uvedeny průměrné směrodatné odchylky jeho jednotlivých difrakcí a celková směrodatná odchylka. Všechny získané procentuální hodnoty byly zaokrouhleny na jedno desetinné místo.

10 DISKUSE

Metoda vnitřního standardu je univerzální metodou, kterou lze stanovit nejen jednotlivé fáze ve směsi nezávisle na sobě, ale také bez ohledu na přítomnost amorfních fází. Nevýhody spočívají v její časové a laboratorní náročnosti, kdy je pro každou fázi nutné připravit alespoň jednu kalibrační směs s přesně stanoveným množstvím vnitřního standardu a pomocí této směsi pak stanovit lineární závislost obsahu fáze na poměru integrálních intenzit fáze a vnitřního standardu. Výsledky získané touto metodou jsou poměrně přesné a v případě přítomnosti amorfních složek, není potřeba dalších přepočtů, jako je tomu u jiných metod.

Přesnost metody, resp. míra shody výsledků stanovení se skutečným obsahem mullitu, portlanditu a CaO v ověřovacích směsích byla vyhodnocena pomocí parametru absolutní chyby a z něj odvozeného parametru relativní chyby. U mullitu se průměrná absolutní chyba (vypočtená z obou sad) pohybovala v rozmezí 1,3 – 3,7 %, u portlanditu 3,8 - 7,3 % a u CaO 1,9 - 4,1 %. Následně vypočítaný celkový průměr absolutních chyb byl tedy nejnižší u mullitu s hodnotou 2,2 %, nepatrně vyšší byl u CaO s hodnotou 3,1 % a nejvyšší u portlanditu 5,7 %. Všechny výsledky odpovídají obecně uznávanému faktu, že hodnoty absolutních chyb by neměly přesáhnout 10 %.

Z výše uvedených údajů vyplývá, že průměr relativních chyb u vybraných fází bude mít stejný trend, tzn. že nejnižších hodnot dosáhl opět u mullitu v rozmezí 6,4 - 27,6 %, následovaný CaO s hodnotami od 14,2 - 35,6 % a nejvyšší hodnoty byly u portlanditu 37,9 - 64,7 %. Celkový průměr relativních chyb byl u mullitu 15,2 %, u CaO 25,9 % a u portlanditu 51,3 %.

Velikost náhodných chyb, které ovlivňují přesnost metody, byla vypočítána ze dvou sad mullitu a je vyjádřená směrodatnou odchylkou. Průměrná směrodatná odchylka se pohybuje v rozmezí 2,6 - 5,3 % a celková průměrná směrodatná odchylka je 3,7 %, z čehož vyplývá, že metoda je spolehlivá.

Vyšší chyby se logicky nachází u fází s nižšími podíly obsahu. Z příloh 8-10. lze vysledovat nevhodnost užití některých difrakcí, pokud je v ověřovací směsi přítomný určitý minerál, který má stejné či podobné d-hodnoty difrakcí. Jestliže se v kontrolní směsi nachází hodně fází, může tak dojít k tomu, že se v těsné blízkosti zvolené difrakční linie objeví jiná difrakce, která má blízkou hodnotu. Za této situace pak dojde k sečtení

hodnot a navýšení intenzity, což znamená, že ve výsledku potom omylně vycházejí vyšší hodnoty. Naopak hodnoty difrakcí, které „stojí samy“, vychází velmi přesně.

Překryv difrakcí byl zaznamenán v největší míře u difrakčních linií mullitu, v menším množství u portlanditu a jeden překryv se projevil i u CaO. U mullitu se projevily jako nevhodné difrakční linie 2,206 a 2,694, neboť v ověřovacích směsích byly přítomny fáze ettringitu se stejnou difrakcí 2,206, hematitu 2,207, anhydritu 2,209 a hematitu 2,700. Tyto difrakční linie jiných fází negativně ovlivnily výsledné hodnoty tak, že vypočítané procentuální zastoupení se neshodovalo s hodnotami z kalibračních směsí a bylo o několik desítek procent navýšeno. Při stanovení portlanditu se překrývaly difrakce 2,628 a 4,900. V prvním případě překryv způsobila difrakční linie 2,614 ettringitu nebo 2,615 bassanitu, ve druhém pak difrakce ettringitu a to buď 4,859 anebo 4,970. Jediný překryv byl registrován u CaO a to v případě difrakční linie 1,701, kdy připadá v úvahu možnost překrytí s fází mullitu 1,700 či bassanitu 1,699. Velká pravděpodobnost překrytí difrakčních linií může tedy nastat v případech, kdy se měří mullit spolu s ettringitem, hematitem či anhydritem, portlandit s ettringitem či bassanitem a CaO s mullitem či bassanitem. Pokud takováto situace nastane, pak daná difrakce není pro měření použitelná.

Na stejném principu byla vypracována metodika kvantitativního stanovení také pro magnetit. Pro tuto fázi však nebyla ověřena kontrolními směsmi, přesto se předpokládají velmi podobné výsledky jako u ostatních stanovovaných fází.

Pokud se porovnají výsledky této práce s dostupnými výsledky jiných prací zabývajících se rovněž kvantitativním stanovením vybraných minerálů pomocí RTG práškové difrakce metodou vnitřního standardu, pak lze vysledovat, že: (1) získané průměry relativních chyb vykazují ve srovnání s již publikovanými daty většinou lehce vyšší hodnoty a (2) průměr směrodatných odchylek je nepatrně nižší (viz. tab. 12.).

autor	minerál	průměr rel. chyb [%]	průměr smě. odch. [%]
Frýzová (2012)	mullit	6,4-27,6	2,6-5,3
	portlandit	37,9-64,7	-
	CaO	14,2-35,6	-
Moravcová (2009)	kalcit	2,2-134,7	-
Pospíšilová (2008)	sádrovec	1,6-25,8	2,1-7,1
Šťastná (2009)	bassanit	0,9-27,0	0,8-10,5

Tab. 12.: Porovnání výsledků s dostupnými výsledky v literatuře.

Po porovnání výsledků s publikovanými údaji v literatuře je tedy možné konstatovat, že kvantitativní fázovou analýzou pomocí metody vnitřního standardu bylo v této práci dosaženo (při vyloučení náhodných chyb) velmi podobné přesnosti metody, resp. shody výsledků stanovení se skutečným obsahem vybraných minerálů ve směsi, a nepatrně lepší opakovatelnosti metody, která je definovaná parametrem směrodatné odchylky.

Vypracovaná metodika stanovovaných fází byla ověřena pouze umělými kontrolními směsmi. Reálné popílky nebyly použity kvůli skutečnosti, že pokud je jejich přesné složení neznámé, nemůže dojít ke kontrole ověření správnosti metodiky, a tudíž nemají pro tuto metodickou práci odpovídající výpovědní hodnotu. Nyní, když jsou známy přesné procentuální hodnoty chyb stanovovaných fází, je možno na tuto metodickou práci navázat a pokračovat v měření i s reálnými popílkovými vzorky, ve kterých by se pomocí vypracované metodiky stanovily obsahy fází mullitu, portlanditu, CaO a magnetitu.

11 ZÁVĚR

Tato práce je věnována problematice popílků, produkovaných jako odpad při spalování uhlí, pozornost je zaměřena zejména na kvantitativní stanovení jejich vybraných fází. Cílem práce bylo vypracovat a ověřit metodiku stanovení mullitu, portlanditu, CaO a magnetitu metodou vnitřního standardu za použití RTG práškové difrakce.

Kvantitativní fázovou analýzu lze provést pomocí metody vnitřního standardu, která se řadí mezi metody RTG práškové difrakce a je považována za velmi univerzální. Velkou výhodou této metody je možnost stanovení jednotlivých fází ve směsi nezávisle na sobě, a to i za přítomnosti amorfních látek, což u bezstandardových metod není vůbec možné. Její náročnost spočívá ve výběru vnitřního standardu a zejména přípravě vzorků, neboť špatně navážený či nekvalitně homogenizovaný vzorek, případně nesprávně zvolený vnitřní standard, může znehodnotit celou analýzu. Důležitou předností této metody je také to, že pokud se vypočítají obecně platné kalibrační rovnice pro dané experimentální uspořádání, pak není třeba již dále načítat žádné kalibrační směsi, jen ke každé analyzované směsi přidat navážený vnitřní standard.

V této práci byly tedy metodou vnitřního standardu kvantitativně stanovovány minerály mullit, magnetit, portlandit a CaO. Pomocí závislosti poměrů integrálních intenzit vybraných minerálů a vnitřního standardu (fluoritu) byly sestaveny kalibrační grafy spolu s rovnicemi lineární regrese. Na jejich základě se pak vypočítala jednotlivá zastoupení vybraných minerálů v ověřovacích směsích o známém složení a ze získaných výsledků bylo možné spočítat i hodnoty absolutních a relativních chyb, stejně jako směrodatné odchylky.

Ze získaných hodnot vyplynulo, že: (1) celkový průměr absolutních chyb byl u mullitu 2,2 %, u portlanditu 5,7 % a u CaO 3,1 %, (2) celkový průměr relativních chyb byl u mullitu 15, 2 %, u portlanditu 51,3 % a u CaO 25,9 %, (3) celková průměrná směrodatná odchylka u mullitu byla 3,7 %. Pro magnetit byla vypracována stejná metodika kvantitativního stanovení, avšak nebyla ověřena, přesto se dají předpokládat obdobné výsledky. Ze získaných výsledků lze tedy usuzovat na velkou přesnost měření touto metodou, neboť hodnoty absolutních chyb nepřesáhly 10 %. A po porovnání výsledků s dostupnými výsledky v literatuře je možné říci, že jsou si značně podobné a

nevykazují větších abnormalit. Metodu vnitřního standardu tak lze považovat za metodu vhodnou pro stanovení vybraných fází mullitu, portlanditu, CaO a magnetitu při jejich kvantitativním stanovení v přírodních i umělých směsích.

12 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Ahmaruzzaman M. (2010): A review on the utilization of fly ash. — Progress in Energy and Combustion Science, Volume 36, Issue 3, 327-363.

Albrecht J. (2010): Termické zpracování odpadů II: zařízení pro čištění spalin. — MS, bakalářská práce. Fakulta strojního inženýrství VUT, Brno, 37 s.

Alemany L. J., Jimenez M. C., Larrubia M. A., Delgado F., Blasco J. M. (1996): Removal of phenol from aqueous solution by adsorption on to coal fly ash. — Adsorption Science and Technology, Volume 13, 527-536.

Bažantová Š. (1984): Soudobé směry racionálního využívání popílku. — Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací, Praha, 82 s.

Bažantová Š. (1989): Likvidace a recyklace popílků z tepelných elektráren. — Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací, Praha, 58 s.

Blissett R. S., Rowson N. A. (2012): A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. — Fuel v tisku, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112002335 (23. 3. 2012).

Bouška V., Kašpar P. (1983): Speciální optické metody: studium minerálů v procházejícím světle. — Academia, Praha, 198 s.

Brandštetr J. (1998): Nová druhotná surovina. — Stavební materiály, 1/1998, č. 1, 13-14.

Dirner V. (1998): Kvalitativní rozbor problematiky ukládání odpadů do podzemních důlních děl. — VŠB–TU, Ostrava, 132 s.

Dogan O., Kobya M. (2006): Elemental analysis of trace elements in fly ash sample of Yatağan thermal power plants using EDXRF. — Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Volume 101, Issue 1, 146-150.

Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Meriçboyu A. (2008): Characterization of sintered coal fly ashes. — Fuel, Volume 87, Issue 7, 1334-1340.

Faimon J. (1992): Základní metody analytické geochemie. — MU, Brno, 147 s.

Fečko P., Kušnierová M., Lyčková B., Čablík V., Farkašová A. (2003): Popílky. — VŠB–TU, Ostrava, 187 s.

Fečko P., Kušnierová M., Raclavská H., Čablík V., Lyčková B. (2005): Fly ash. — VŠB–TU, Ostrava, 191 s.

Frýbortová I. (2010): Možnosti alkalické aktivace ocelářské strusky. — MS, bakalářská práce. Fakulta chemická VUT, Brno, 57 s.

Garaj J., Bustin D., Hladký Z. (1987): Analytická chémia. — Alfa, Bratislava, 740 s.

Gomes S., François M., Abdelmoula M., Refait Ph., Pellissier C., Evrard O. (1999): Characterization of magnetite in silico-aluminous fly ash by SEM, TEM, XRD, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy. — Cement and Concrete Research, Volume 29, Issue 11, 1705-1711.

Gomes S., François M. (2000): Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM and ^{29}Si MAS NMR. — Cement and Concrete Research, Volume 30, Issue 2, 175-181.

Hemerka J., Vybíral P. (2010): Ochrana ovzduší. — ČVUT, Praha, 148 s.

Höller H., Wirsching U. (1985): Zeolite formation from fly ash. — Fortschritte der Mineralogie, 63, 21-43.

Indra I. (2010): Kompozitní materiály na bázi alkalicky aktivované vysokopecní strusky s přídavkem elektrárenských popílků. — MS, bakalářská práce. Fakulta chemická VUT, Brno, 62 s.

Itskos G., Itskos S., Koukouzas N. (2010): Size fraction characterization of highly-calcerous fly ash. — Fuel Processing Technology, Volume 91, Issue 11, 1558-1563.

Iyer R. S., Scott J. A. (2001): Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry. — Resources, Conservation and Recycling, Volume 31, Issue 3, 217-228.

Kejík P. (2010): Rozpustnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí. — MS, bakalářská práce. Fakulta chemická VUT, Brno, 41 s.

Kolář L. (1969): Popílky a možnosti jejich využití. — Práce, Praha, 92 s.

Kolektiv autorů (2005): Integrované předcházení a omezování znečišťování (IPPC) – Shrnutí: referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení. — Evropská komise, Institut pro budoucí technologické studie, Sevilla, 13 s.

Koloničný J., Horák J., Petránková Ševčíková S. (2011): Kotle malých výkonů na pevná paliva. — VŠB–TU, Ostrava, 106 s.

Koukouzas N., Hämäläinen J., Papanikolaou D., Tourunen A., Jäntti T. (2007): Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidised bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends. — Fuel, Volume 86, Issue 14, 2186-2193.

Koukouzas N., Ward C. R., Papanikolaou D., Li Z., Ketikidis C. (2009): Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology. — Journal of Hazardous Materials, Volume 169, Issues 1-3, 100-107.

Kraus I., Ganev N. (2004): Technické aplikace difrakční analýzy. — ČVUT, Praha, 171 s.

Kušnierová M., Štyriaková I. (1999): The extraction of titanium and iron from energy fly-ashes using bacteria of Bacillus genus. — In: New trends in mineral processing III., part I. VŠB–TU, Ostrava, 205-208.

Kužel R., Rafaja D. (2002): Prášková difraktometrie. — Materials Structure, Volume 9, Number 1, 6-8.

Ledererová J. (2002): České normy pro využívání klasických i fluidních popelů a popílků. — Sborník konference Recyklace odpadů VI, Košice, 321-324 s.

Loub J. (1987): Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce. — Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 142 s.

Lu S. G., Chen Y. Y., Shan H. D., Bai S. Q. (2009): Mineralogy and heavy metal leachability of magnetic fractions separated from some Chinese coal fly ashes. — Journal of Hazardous Materials, Volume 169, Issues 1-3, 246-255.

Lyčková B. (2001): Aplikace separačních procesů z hlediska využití popílků. — MS, disertační práce. Fakulta hornicko-geologická VŠB-TU, Ostrava, 77 s.

Medvecová J., Mužík P. (2004): Nová surovina – fluidní popílek z tepelné elektrárny Hodonín. — příspěvek na konferenci Juniorstav 2004/6, FAST VUT, Brno, CD-ROM.

Melka K., Zoubková J. (1992): Kvantitativní určování minerálních fází rentgendifrakčními metodami. — Věstník Českého gologického ústavu, roč. 67, č. 3, 195-210.

Mezencevová A. (2003): Možnosti zužitkovania energetických popolčekov. — Acta Montanistica Slovaca, roč. 8, č. 2-3, 146 – 151.

Michalíková F., Škvarla J., Zeleňák F. (2004): Možnosti využití popílků ze spalování černého uhlí. — http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/47050/moznosti-vyuziti-popilku-ze-spalovani-cerneho-uhli (22. 3. 2012).

Moravcová I. (2009): Možnosti kvantitativního stanovení kalcitu v horninových vzorcích. — MS, bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta MU, Brno, 29 s.

Moreno N., Querol X., Andrés J. M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. (2005): Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. — Fuel, Volume 84, Issue 11, 1351-1363.

Noskievič P. (2002): Spalování uhlí. — VŠB–TU, Ostrava, 62 s.

Pavlitová Letková Z. (2011): Ekotoxikologické hodnocení vybraných průmyslových odpadních materiálů a anorganických kompozitů s jejich obsahem. — MS, disertační práce. Fakulta chemická VUT, Brno, 72 s.

Pospíšilová P. (2008): Metodika kvantitativního stanovení sádrovce metodami RTG práškové difrakce. — MS, bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta MU, Brno, 27 s.

Querol X., Umaña J. C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M. J., Garcia-Rojo E. (2001): Synthesis of zeolites from fly ash at

pilot plant scale. Examples of potential applications. — Fuel, Volume 80, Issue 6, 857-865.

Roubíček V., Buchtele J. (2002): Uhlí – zdroje, procesy, užití. — Montanex, Ostrava, 173 s.

Růžičková Z., Srb J., Mayerová M. (1983): Popílky – jejich úprava a využití. — Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 100 s.

Růžičková Z., Srb J., Vidlář J. (1989): Druhotné suroviny – nové zdroje průmyslu. — Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 193 s.

Sakamoto T., Shibata K., Takanashi K., Owari M., Nihei Y. (2003): Analysis of surface composition and internal structure of fly ash particles using an ion and electron multibeam microanalyzer. — Applied Surface Science, Volumes 203-204, 762-766.

Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. (2008): Structure and properties of mullite – a review. — Journal of the European Ceramic Society, Volume 28, Issue 2, 329-344.

Skála Z. (1994): Ekologie v energetice. — VUT, PC-DIR, Brno, 141 s.

Slade R. C. D., Davies T. W. (1991): Evolution of structural changes during flash calcination of kaolinite. A ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy study. — Journal of Materials Chemistry, Volume 1, Issue 3, 361-364.

Smith R. D. (1980): The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants. — Progress in Energy and Combustion Science, Volume 6, 53-119.

Smola J. (1988): Vliv spalování paliv na životní prostředí a ochranná opatření. — Studijní podklady a informace k životnímu prostředí č. 3/1988, Úřad vlády ČSR, Státní zemědělské nakladatelství, Praha, 139 s.

Sokolář R. (2010): Vedlejší energetické produkty ve výrobě stavební keramiky. — Odpadové fórum, roč. 11, č. 4, 16-17.

Sulovský P., Vávra V. (1997): Fázové složení popílků ze spalování ve fluidním loži. — Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1996, roč. 4, 123-124.

Sushil S., Batra V. S. (2006): Analysis of fly ash heavy metal content and disposal in three thermal power plants in India. — Fuel, Volume 85, Issues 17-18, 2676-2679.

Škvára F., Kopecký L., Šmilauer V., Bittnar Z. (2009): Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. — Journal of Hazardous Materials, Volume 168, Issues 2-3, 711-720.

Šťastná J. (2009): Kvantitativní stanovení bassanitu a možnosti praktického využití. — MS, bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta MU, Brno, 21 s.

Teyssler J. (1988): Spalování popelnatých hnědých uhlí. — Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 274 s.

Vávra V. (1998a): Kvantitativní fázová analýza ve směsích s obsahem elektrárenských popílků. — Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1997, roč. 5, 115-117.

Vávra V. (1998b): Kvantitativní RTG fázová analýza popílků a popílkových kompozitů. — MS, disertační práce. Přírodovědecká fakulta MU, Brno, 62 s.

Vávra V., Losos Z. (2006): Multimediální učebnice mineralogie. — http://mineralogie.sci.muni.cz/ucebnice_strukt.htm (3. 4. 2012).

Venhoda T. (2010): Technologie pro přípravu a spalování biomasy. — MS, bakalářská práce. Fakulta strojního inženýrství VUT, Brno, 27 s.

Wang S., Boyjoo Y., Choueib A. (2005): A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. — Chemosphere, Volume 60, Issue 10, 1401-1407.

Zapletalová L. (2008): XRF analýza produktů spalování uhlí. — MS, diplomová práce. Fakulta technologická UTB, Zlín, 63 s.

Zevin L. S., Kimmel G. (1995): Quantitative X-ray diffractometry. — Springer-Verlag, New York, 372 s.

Žák Z. (1982): Rentgenová difrakce a studium struktury látek. — Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 214 s.

PŘÍLOHY

Příloha 1.: Fázové složení osmi ověřovacích směsí.

Složení ověřovacích směsí												
název směsi	křemen	anhydrit	hematit	kalcit	**portlandit**	bassanit	sádrovec	ettringit	**mullit**	**CaO**	amorfní podíl	**fluorit (IS)**
směs 1	45%	10%	5%	5%	10%	-	-	-	-	10%	15%	10%
směs 2	10%	15%	-	10%	5%	15%	-	-	-	10%	35%	10%
směs 3	15%	15%	5%	10%	15%	10%	10%	-	-	5%	15%	10%
směs 4	25%	-	10%	5%	10%	5%	5%	-	-	-	40%	10%
směs 5	10%	60%	-	-	-	-	-	-	-	5%	25%	10%
směs 6	20%	30%	-	15%	-	15%	-	-	20%	-	-	10%
směs 7	10%	30%	20%	-	-	-	-	-	20%	20%	-	10%
směs 8	-	-	-	-	15%	30%	-	30%	10%	15%	-	10%

Příloha 2.: Vybraná difrakční maxima mullitu, portlanditu, CaO a magnetitu pro stanovení regresní závislosti hmotnostního podílu (y) na poměru integrálních intenzit zvolených difrakčních maxim (x), kdy tvar závislosti je $y = ax$, včetně výsledných hodnot poměrů intenzit vybraných fází s intenzitou vnitřního standardu.

Mullit - sada 1	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	a	R^2
	0%	10%	20%	30%	40%	50%		
Mullit d = 3,390 / fluorit d = 3,155	0	0,265	0,590	0,866	1,074	1,366	0,3622	0,9969
Mullit d = 3,428 / fluorit d = 3,155	0	0,163	0,347	0,531	0,674	0,841	0,5878	0,9987
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 3,155	0	0,111	0,270	0,369	0,442	0,575	0,8561	0,9899
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 1,932	0	0,090	0,194	0,278	0,358	0,470	1,0785	0,9981
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 3,155	0	-	0,399	0,504	0,572	0,785	0,6282	0,9693
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 1,932	0	-	0,287	0,380	0,464	0,641	0,7944	0,9874
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 3,155	0	0,150	0,393	0,551	0,679	0,875	0,5669	0,9935
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 1,932	0	0,122	0,283	0,415	0,550	0,715	0,713	0,998

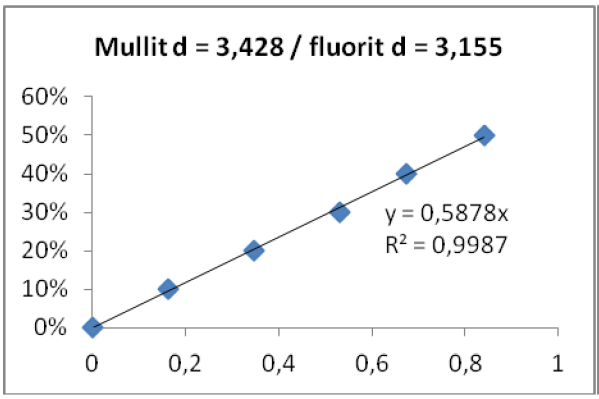
Mullit - sada 2	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	I_{MUL}/I_F	a	R^2
	0%	10%	20%	30%	40%	50%		
Mullit d = 3,390 / fluorit d = 3,155	0	0,277	0,477	0,758	1,013	1,211	0,4038	0,9975
Mullit d = 3,428 / fluorit d = 3,155	0	0,185	0,301	0,476	0,637	0,747	0,646	0,9948
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 3,155	0	0,116	0,201	0,326	0,450	0,498	0,9478	0,99
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 1,932	0	0,094	0,177	0,267	0,371	0,468	1,0839	0,9986
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 3,155	0	0,149	0,262	0,421	0,568	0,657	0,733	0,9952
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 1,932	0	0,120	0,231	0,345	0,469	0,617	0,8356	0,9971
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 3,155	0	0,176	0,318	0,508	0,674	0,820	0,6021	0,9988
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 1,932	0	0,142	0,280	0,416	0,556	0,771	0,6833	0,9917

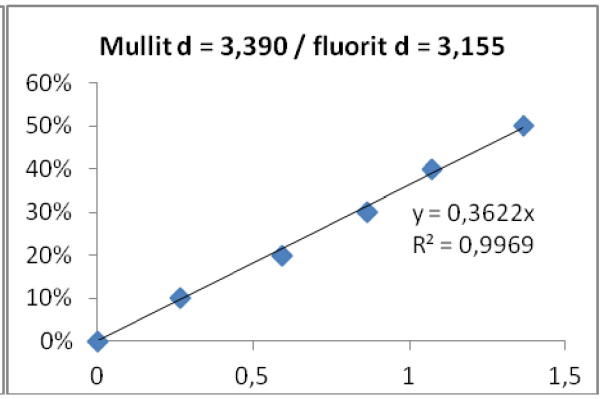
Portlandit	I_{PORT}/I_F	I_{PORT}/I_F	I_{PORT}/I_F	I_{PORT}/I_F	I_{PORT}/I_F	a	R^2
	0%	5%	10%	15%	20%		
Portlandit d = 4,900 / fluorit d = 3,155	0	0,216	0,498	0,696	0,931	0,2134	0,9977
Portlandit d = 3,112 / fluorit d = 3,155	0	0,085	0,162	0,221	0,301	0,6577	0,9958
Portlandit d = 2,628 / fluorit d = 3,155	0	0,393	0,830	1,180	1,414	0,1328	0,9877
Portlandit d = 2,628 / fluorit d = 1,932	0	0,321	0,636	0,844	0,975	0,1848	0,9672
Portlandit d = 1,796 / fluorit d = 1,932	0	0,082	0,155	0,186	0,259	0,7497	0,9779

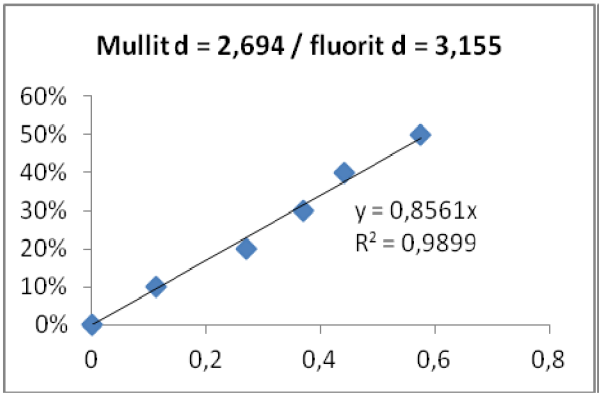
CaO	I_{CaO}/I_F	I_{CaO}/I_F	I_{CaO}/I_F	I_{CaO}/I_F	I_{CaO}/I_F	a	R^2
	0%	5%	10%	15%	20%		
CaO d = 2,777 / fluorit d = 3,155	0	0,260	0,494	0,645	0,852	0,2267	0,9885
CaO d = 2,777 / fluorit d = 1,932	0	0,272	0,543	0,734	0,924	0,206	0,9891
CaO d = 2,406 / fluorit d = 3,155	0	0,701	1,320	1,725	2,307	0,0842	0,9896
CaO d = 2,406 / fluorit d = 1,932	0	0,733	1,450	1,962	2,504	0,0766	0,9909
CaO d = 1,701 / fluorit d = 1,932	0	0,285	0,569	0,756	1,006	0,194	0,9932

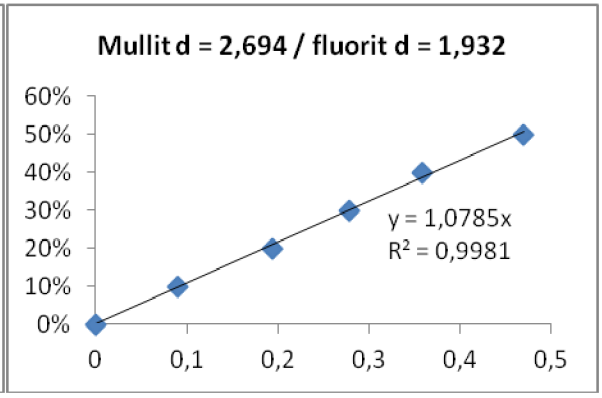
Magnetit	I_{MAG}/I_F	I_{MAG}/I_F	I_{MAG}/I_F	I_{MAG}/I_F	I_{MAG}/I_F	I_{MAG}/I_F	a	R^2
	0%	10%	20%	30%	40%	50%		
Magnetit d = 2,967 / fluorit d = 3,155	0	0,293	0,538	0,942	1,154	1,721	0,3134	0,9766
Magnetit d = 2,967 / fluorit d = 1,932	0	0,275	0,486	0,794	1,025	1,548	0,3525	0,9725
Magnetit d = 2,532 / fluorit d = 3,155	0	0,955	1,918	3,187	3,963	5,627	0,0939	0,9881
Magnetit d = 2,532 / fluorit d = 1,932	0	0,897	1,731	2,686	3,521	5,059	0,1057	0,9854
Magnetit d = 2,099 / fluorit d = 3,155	0	0,246	0,474	0,828	1,125	1,402	0,3614	0,994
Magnetit d = 2,099 / fluorit d = 1,932	0	0,231	0,427	0,698	1,000	1,261	0,4071	0,9932

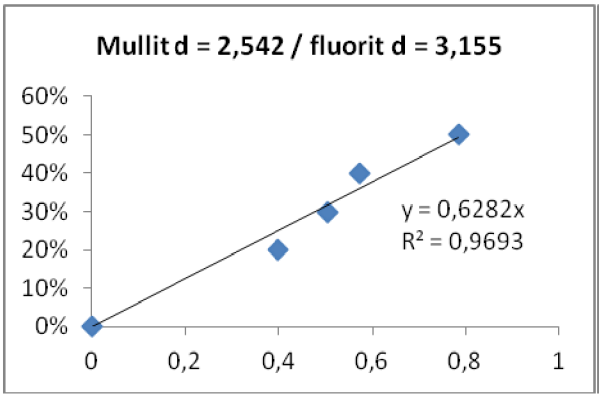
Příloha 3.: Kalibrační křivky závislosti hm. % zastoupení mullitu (sada 1) na poměru intenzit vybraných difrakčních linií mullitu a fluoritu s vypočtenou rovnicí regrese.

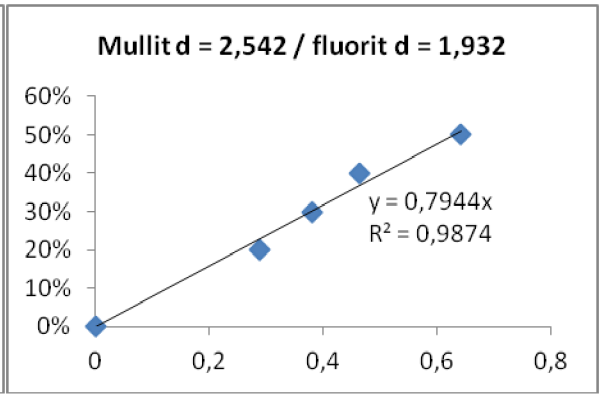


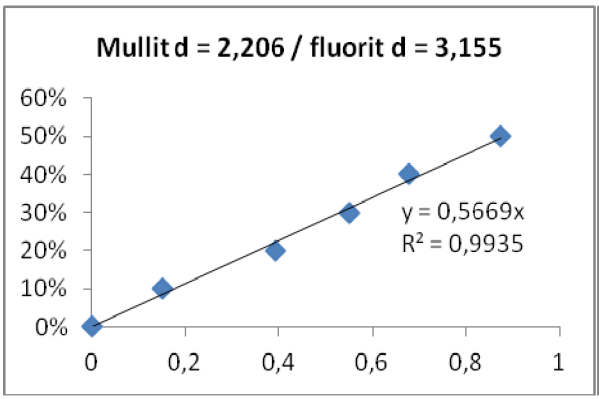


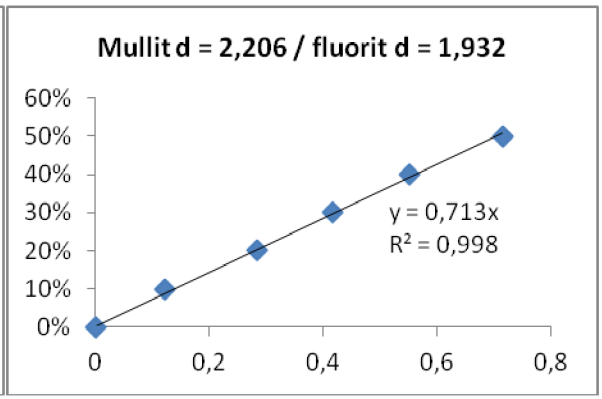




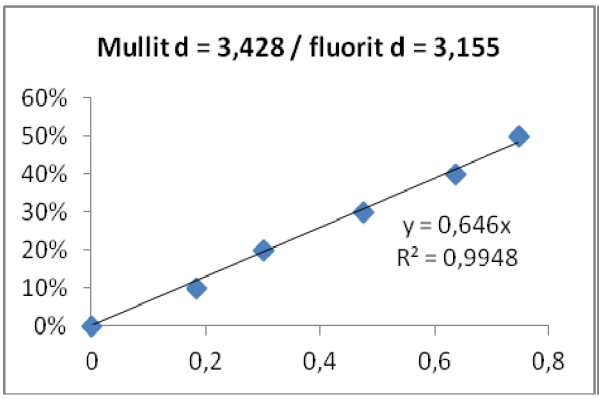


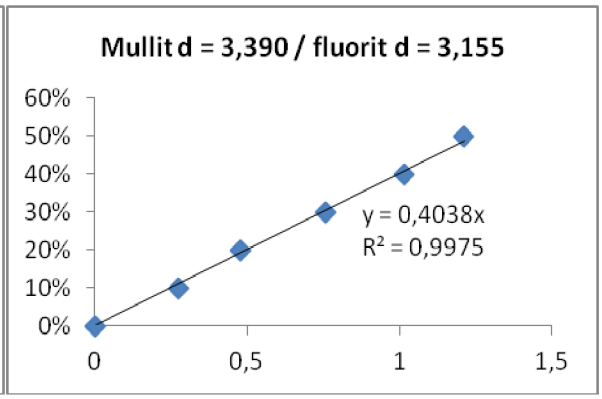


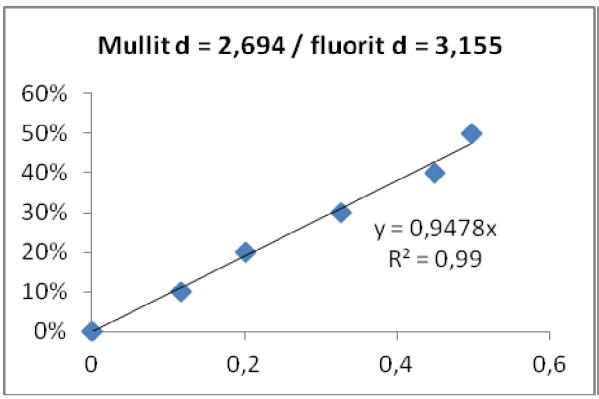


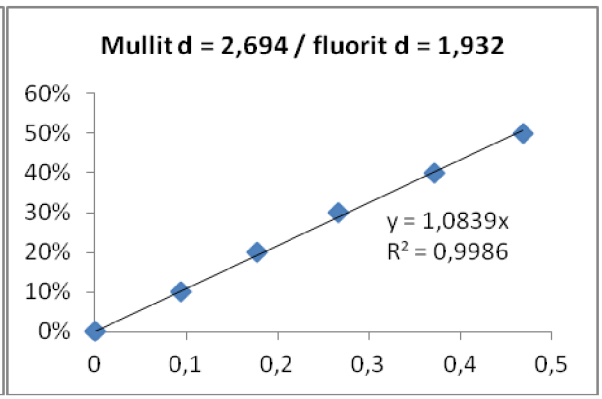


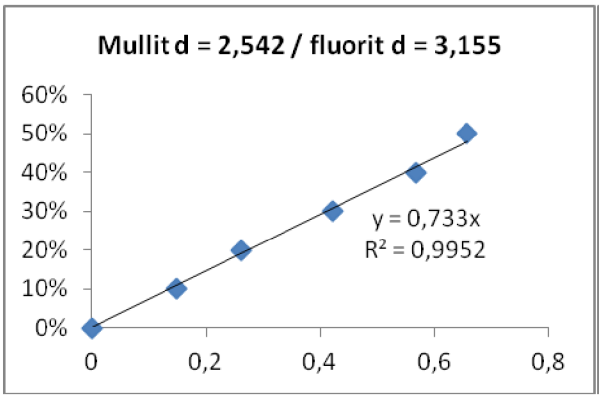
Příloha 4.: Kalibrační křivky závislosti hm. % zastoupení mullitu (sada 2) na poměru intenzit vybraných difrakčních linií mullitu a fluoritu s vypočtenou rovnicí regrese.

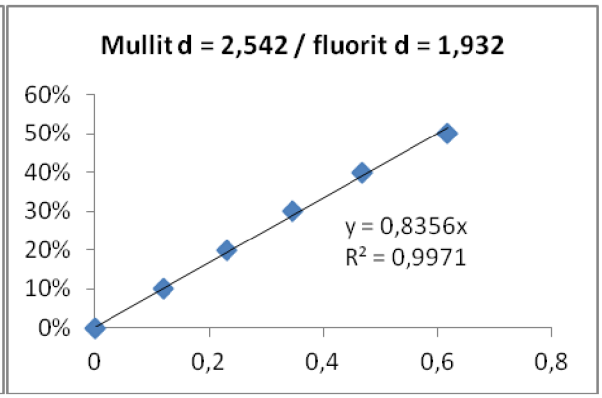


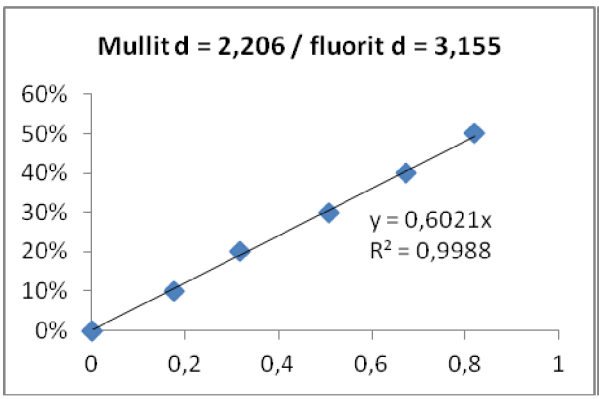


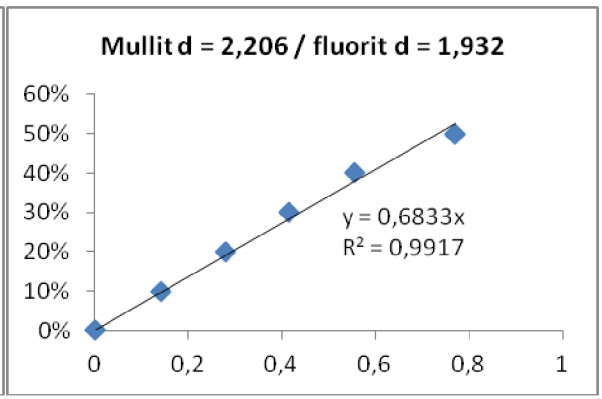




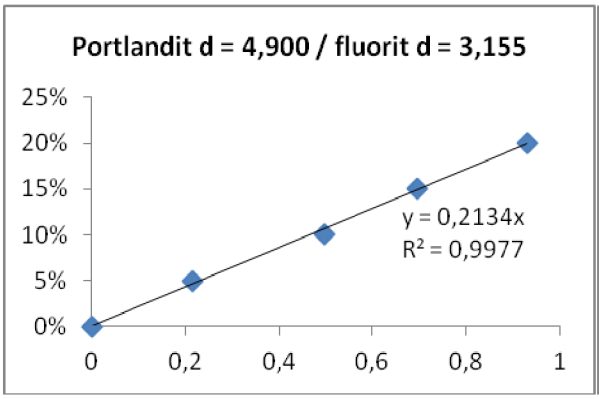


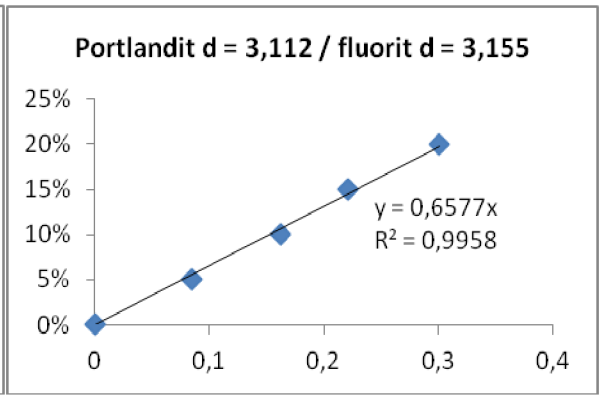


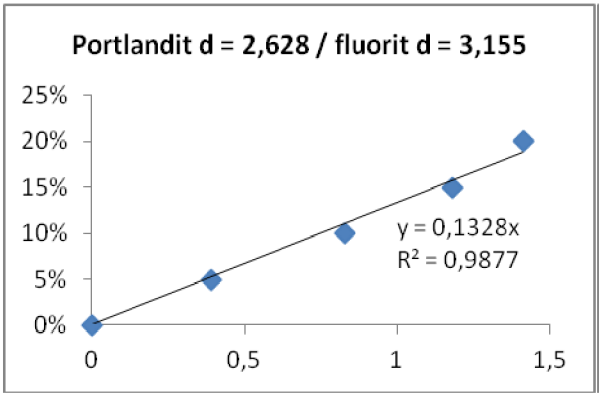


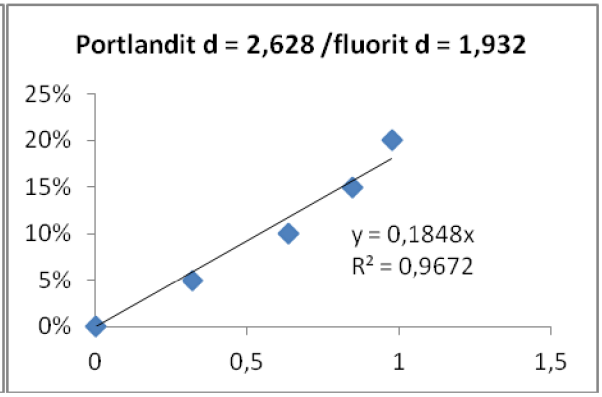


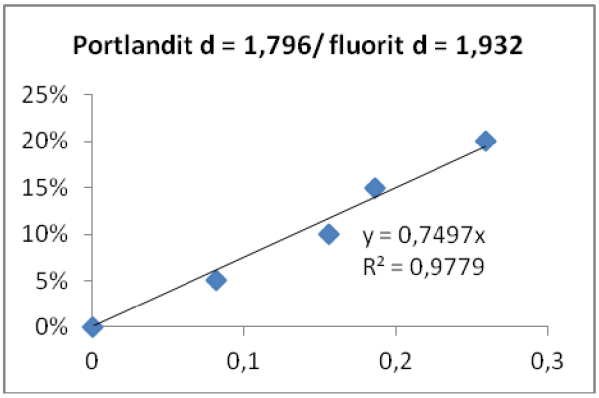
Příloha 5.: Kalibrační křivky závislosti hm. % zastoupení portlanditu na poměru intenzit vybraných difrakčních linií portlanditu a fluoritu s vypočtenou rovnicí regrese.



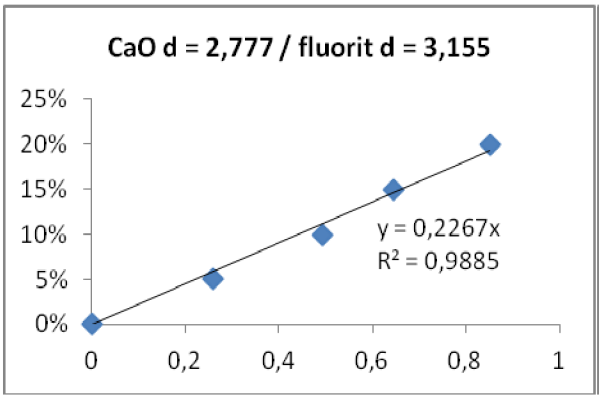


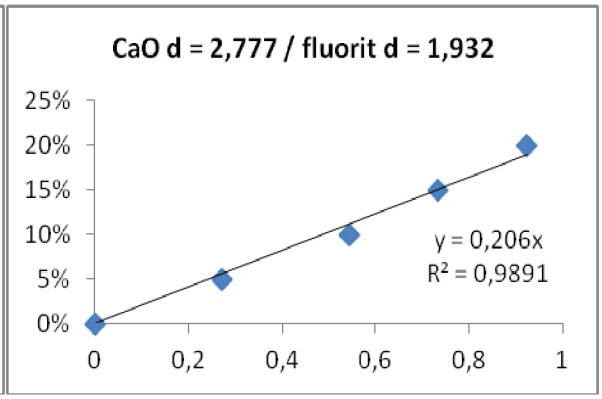


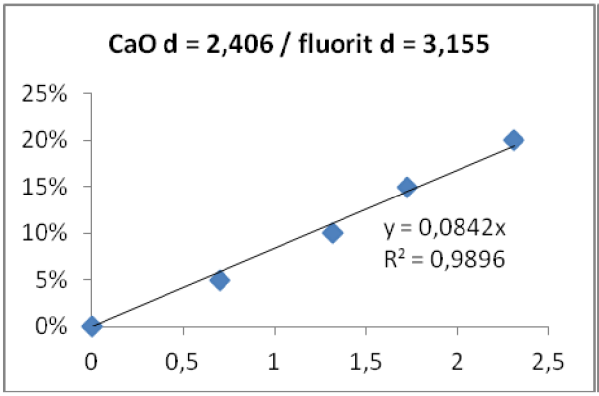


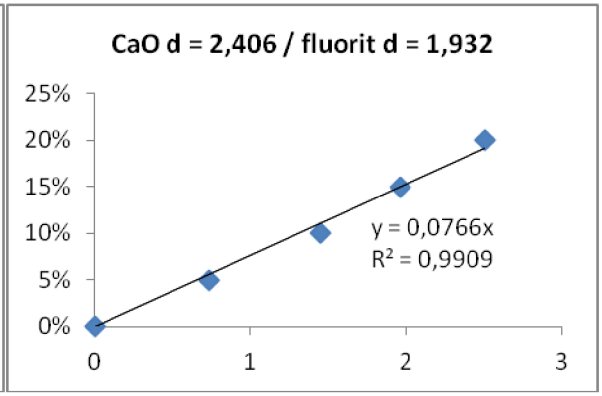


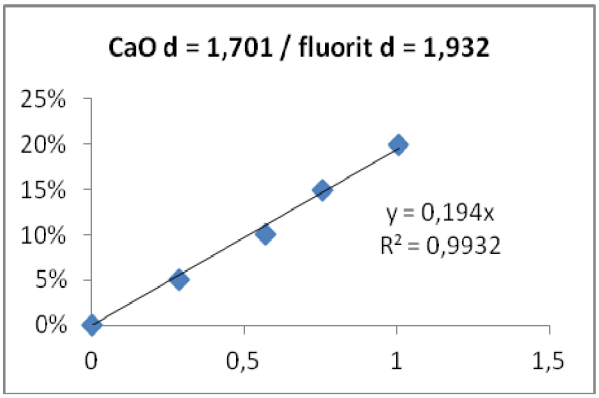
Příloha 6.: Kalibrační křivky závislosti hm. % zastoupení CaO na poměru intenzit vybraných difrakčních linií CaO a fluoritu s vypočtenou rovnicí regrese.



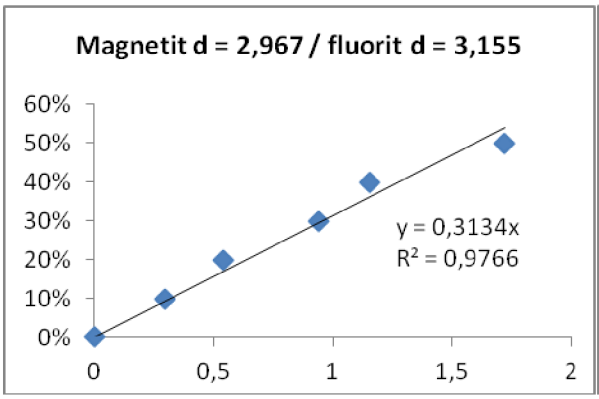


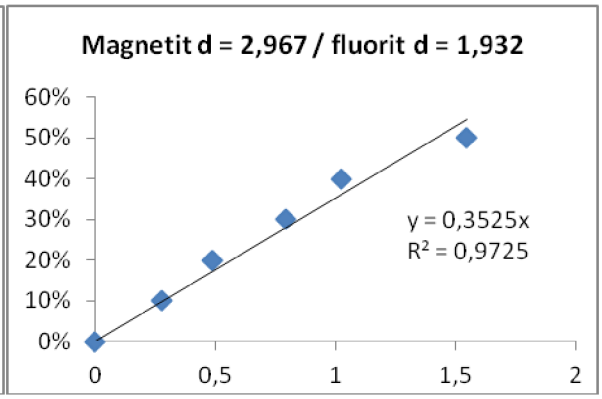


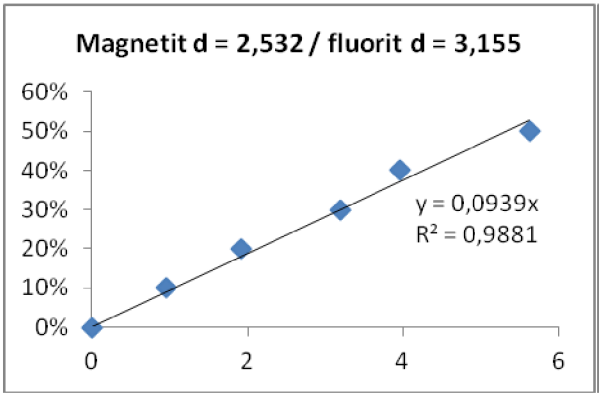


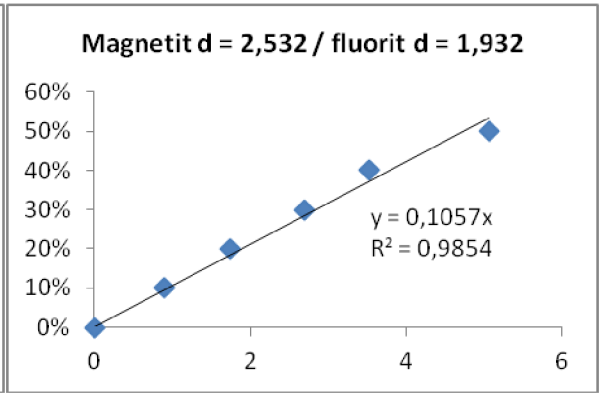


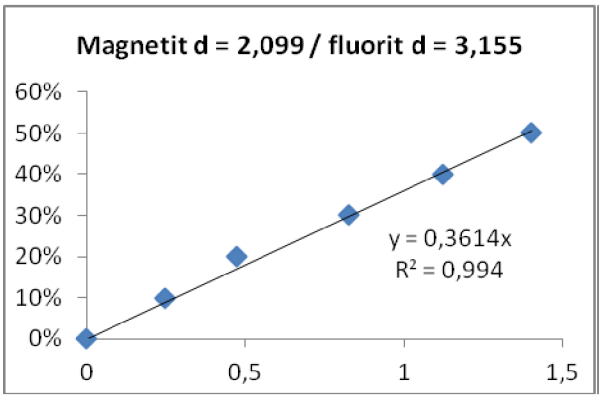
Příloha 7.: Kalibrační křivky závislosti hm. % zastoupení magnetitu na poměru intenzit vybraných difrakčních linií magnetitu a fluoritu s vypočtenou rovnicí regrese.

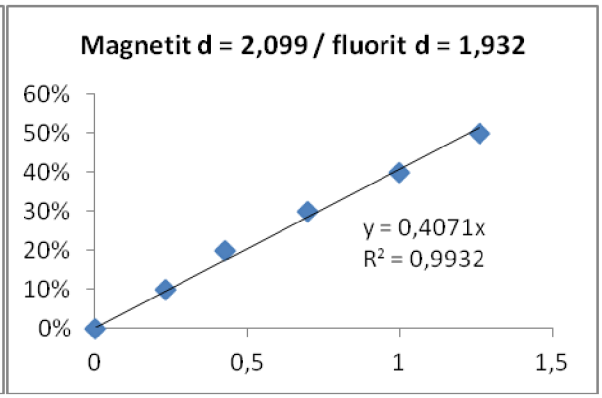












Příloha 8.: Výsledky analýz ověřovacích směsí pro mullit metodou vnitřního standardu s vyjádřením x_i, tj. hmotnostního podílu stanovované látky v kalibračních a ověřovacích směsích, a jeho relativních a absolutních chyb, včetně směrodatných odchylek.

	x_i navážka [%]	x_i sada 1 [%]	x_i sada 2 [%]	abs. chyba sada 1 [%]	rel. chyba sada 1 [%]	abs. chyba sada 2 [%]	rel. chyba sada 2 [%]	x_i průměr [%]	celková abs. chyba [%]	celková rel. chyba [%]	směrodat. odchylka [%]
Mullit d = 3,390 / fluorit d = 3,155	20	22,28	24,84	2,28	11,40	4,84	24,2	23,56	3,56	17,80	5,35
	20	19,09	21,28	0,91	4,55	1,28	6,40	20,185	0,19	0,925	1,57
	10	9,41	10,49	0,59	5,90	0,49	4,90	9,95	0,05	0,50	0,77
Mullit d = 3,428 / fluorit d = 3,155	20	23,49	25,81	3,49	17,45	5,81	29,05	24,65	4,65	23,25	6,78
	20	19,48	21,41	0,52	2,60	1,41	7,05	20,45	0,45	2,23	1,50
	10	9,14	10,05	0,86	8,60	0,05	0,50	9,60	0,41	4,05	0,86
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 3,155	20	21,97	24,32	1,97	9,85	4,32	21,60	23,15	3,15	15,73	4,75
	20	123,40	136,61	103,40	517	116,61	583,05	130,01	110,00	550,03	155,85
	10	21,32	23,60	11,32	113,20	13,60	136,00	22,46	12,46	124,60	17,69
Mullit d = 2,694 / fluorit d = 1,932	20	24,39	24,51	4,39	21,95	4,51	22,55	24,45	4,45	22,25	6,29
	20	158,91	159,70	138,91	694,55	139,70	698,50	159,31	139,30	696,53	197,01
	10	16,31	16,39	6,31	63,10	6,39	63,90	16,35	6,35	63,50	8,98
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 3,155	20	16,40	19,13	3,60	18,00	0,87	4,35	17,77	2,24	11,18	3,70
	20	18,25	21,30	1,75	8,75	1,30	6,50	19,78	0,23	1,13	2,18
	10	5,63	6,57	4,37	43,70	3,43	34,30	6,10	3,90	39,00	5,56
Mullit d = 2,542 / fluorit d = 1,932	20	18,27	19,22	1,73	8,65	0,78	3,90	18,75	1,26	6,28	1,90
	20	23,59	24,82	3,59	17,95	4,82	24,10	24,21	4,21	21,03	6,01
	10	4,33	4,55	5,67	56,70	5,45	54,50	4,44	5,56	55,60	7,86
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 3,155	20	49,33	52,40	29,33	146,65	32,40	162,00	50,87	30,87	154,33	43,70
	20	69,39	73,70	49,39	246,95	53,70	268,50	71,55	51,55	257,73	72,96
	10	42,75	45,40	32,75	327,50	35,40	354,00	44,08	34,08	340,75	48,23
Mullit d = 2,206 / fluorit d = 1,932	20	54,67	52,40	34,67	173,35	32,40	162,00	53,54	33,54	167,68	47,45
	20	89,21	85,49	69,21	346,05	65,49	327,45	87,35	67,35	336,75	95,28
	10	32,65	31,29	22,65	226,50	21,29	212,90	31,97	21,97	219,70	31,09

Příloha 9.: Výsledky analýz ověřovacích směsí pro portlandit metodou vnitřního standardu s vyjádřením x_i, tj. hmotnostního podílu stanovované látky v kalibračních a ověřovacích směsích, a jeho relativních a absolutních chyb.

	x_i navážka [%]	x_i ze sady [%]	abs. chyba [%]	rel. chyba [%]
Portlandit d = 4,900 / fluorit d = 3,155	15	19,31	4,31	28,73
	15	29,24	14,24	94,93
	10	14,42	4,42	44,20
	10	13,35	3,35	33,50
	5	7,08	2,08	41,60
Portlandit d = 3,112 / fluorit d = 3,155	15	16,04	1,04	6,93
	15	21,27	6,27	41,80
	10	15,73	5,73	57,30
	10	10,73	0,73	7,30
	5	10,31	5,31	106,20
Portlandit d = 2,628 / fluorit d = 3,155	15	15,59	0,59	3,93
	15	32,24	17,24	114,93
	10	12,42	2,42	24,20
	10	12,03	2,03	20,30
	5	6,31	1,31	26,20
Portlandit d = 2,628 / fluorit d = 1,932	15	21,06	6,06	40,40
	15	27,24	12,24	81,60
	10	17,78	7,78	77,80
	10	15,87	5,87	58,70
	5	7,48	2,48	49,60
Portlandit d = 1,796 / fluorit d = 1,932	15	24,36	9,36	62,40
	15	24,18	9,18	61,20
	10	19,37	9,37	93,70
	10	16,36	6,36	63,60
	5	7,12	2,12	42,40

Příloha 10.: Výsledky analýz ověřovacích směsí pro CaO metodou vnitřního standardu s vyjádřením x_i, tj. hmotnostního podílu stanovované látky v kalibračních a ověřovacích směsích, a jeho relativních a absolutních chyb.

	xi navážka [%]	xi ze sady [%]	abs. chyba [%]	rel. chyba [%]
CaO d = 2,777 / fluorit d = 3,155	20	14,11	5,89	29,45
	15	17,49	2,49	16,60
	10	10,05	0,05	0,50
	10	7,99	2,01	20,10
	5	5,32	0,32	6,40
	5	5,62	0,62	12,40
CaO d = 2,777 / fluorit d = 1,932	20	13,11	6,89	34,45
	15	9,65	5,35	35,67
	10	9,40	0,60	6,00
	10	6,18	3,82	38,20
	5	4,70	0,30	6,00
	5	9,65	4,65	93,00
CaO d = 2,406 / fluorit d = 3,155	20	13,72	6,28	31,40
	15	8,35	6,65	44,33
	10	8,95	1,05	10,50
	10	8,66	1,34	13,40
	5	3,80	1,20	24,00
	5	5,18	0,18	3,60
CaO d = 2,406 / fluorit d = 1,932	20	12,76	7,24	36,20
	15	4,61	10,39	69,27
	10	8,38	1,62	16,20
	10	6,71	3,29	32,90
	5	3,36	1,64	32,80
	5	5,15	0,15	3,00
CaO d = 1,701 / fluorit d = 1,932	20	16,36	3,64	18,20
	15	4,93	10,07	67,13
	10	9,36	0,64	6,40
	10	7,55	2,45	24,50
	5	3,11	1,89	37,80
	5	5,35	0,35	7,00