

Posudek oponenta disertační práce

## Možnosti využití fluidních popílků v keramické technologii

Autorka: Ing. Lucie Vodová

Oponent: Mgr. Dalibor Všianský, Ph.D.

Disertační práce se zabývá tématem, které je aktuální z technologického a především ekologického hlediska. Vzhledem k výrazným přesahům z oblasti keramické technologie do mineralogie lze předloženou disertační práci označit jako interdisciplinární. Výsledky nabízejí potenciální východisko, jak předejít, respektive snížit, uvolňování oxidu siřičitého během výpalu surovin s fluidními popílků při výrobě keramiky.

Rozsah disertační práce je 149 stran včetně obrázků.

Autorka cituje 84 literárních zdrojů. Jedinou autocitací je autorčina diplomová práce. Je třeba vyzdvihnout, že kromě technologické literatury a norem se autorka seznámila s odbornými mineralogickými publikacemi, např. z časopisu Canadian Mineralogist.

Množství provedených analýz a získaných a zpravovaných dat je plně v souladu s nároky kladenými na závěrečné právé tohoto typu.

Jazyková úroveň práce je na dobré úrovni a to s výjimkou abstraktu (skloňování, opakování slov atd.) a faktu, že názvy minerálů jsou na mnoha místech v rozporu s pravidly českého pravopisu, uváděny v 1. pádu.

Členění textu práce je poněkud netradiční:

- s. 48: kapitola 3. CÍL PRÁCE by měla následovat za kapitolou 1. ÚVOD
- s. 51: rešerše týkající se minerálů vznikajících při experimentech patří do kapitoly 2. TEORETICKÁ ČÁST, nikoli do kapitoly 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST. Rovněž citované postupy a výsledky autorčiny diplomové práce patří do rešeršní části disertační práce.
- Použité přístroje a režimy měření se nacházejí na různých místech experimentální části. Tyto informace by měly být soustředěny v kapitole 4.1. Metodika práce.
- V práci chybí kapitola „Materiál“.

Dále mám k disertační práci následující drobné připomínky:

- s. 3: nejedná se o imise, ale emise SO<sub>2</sub> z fluidních popílků
- s. 3: veškerá síra z anhydritu jistě není vázána do zmiňovaných minerálů
- s. 13: uvedený vzorec ettringitu je z části chemický a z části technologický; v práci chybí vysvětlení technologických zkratk oxidů
- s. 13: výraz rtg-křivka se může týkat dat z jakékoli rtg metody; podobných nepřesností je v práci více
- s. 14: s větou: „Obsah anhydritu a volného CaO způsobuje, že (popílek) po rozmíchání s vodou tvrdne a tuhne, tzn., že popílek vykazuje hydraulické vlastnosti.“ nelze souhlasit
- Pokud je nutné uvádět difrakční data z literatury, bylo by vhodnější uvést přehled hlavních difrakčních maxim, než obrázky (navíc obr. 24 a 25 mají stejný obsah).

- s. 40: teplotní rozklad  $\text{CaCO}_3$  začíná již při teplotě o cca 100 °C nižší, než uvádí autorka (a než se uvádí ve většině prací) a je funkcí nejen teploty, ale i času. Tj. úplného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  lze dosáhnout při teplotě pod 680 °C při dostatečně dlouhé izotermní výdrži.
- s 41: Diopsid je keramická surovina?
- s. 63: popis rtg-difraktometru (který patří do kapitoly Metodika práce 4.1.) – proč je popisována teplotní a vlhkostní komora, když ani jedno z těchto zařízení nebylo v rámci disertační práce použito?
- s. 77, obr. 43 aj.: grafy by měly být oříznuty dle zobrazovaných dat
- Uváděné difraktogramy by bylo možné sloučit do několika obrázků. Došlo by tím k usnadnění srovnání záznamů a úspoře místa.
- s. 111, obr. 91 – není nutné uvádět zvětšení, pokud je měřítko v obrázcích

Připomínky zásadnějšího rázu:

- s.112 – chybí kvantitativní výsledky EDX analýzy a přepočty na minerální vzorce. Výrok, že „prvková analýza pomocí sondy EDX dokazuje, že se v obou případech jedná o minerál hauyne...“ je více než odvážný. Výsledky EDX analýzy provedené na neleštěném povrchu vzorku jsou pouze orientační. Další překážkou provedení kvalitní prvkové analýzy je v tomto případě pokovení zlatem, nikoli uhlíkem. EDX spektrum na obr. 92 se více blíží Na-anortitu než hauynu. Tabulkovité automorfní krystaly (obr. 91 a 119) neodpovídají kubické soustavě, ve které hauyn krystalizuje. Naopak bezpochyby odpovídají krystalovým tvarům plagioklasů (sodnovápenatých živců), které jsou ve vzorcích přítomny („anortit“). Analyzované body byly zvoleny velmi nešťastně a nelze jednoznačně říci, zda byly skutečně analyzovány dané krystaly. Vznik krystalů hauynu o velikosti nad 10  $\mu\text{m}$  není při režimu provedených experimentech pravděpodobný. Vznikající hauyn je pravděpodobně velmi jemně krystalický a může být přítomen i na povrchu krystalu živců na obr. 91.
- U termické analýzy analýzy se autorka omezuje pouze na kvalitativní identifikaci přítomných fází a popisy průběhu TG a DTA křivek. Chybí jakýkoli pokus o kvantifikaci přítomných fází, což je škoda.
- U uvolňovaného oxidu siřičitého (např. obr. 57 na s. 90) není měřeno jeho množství, ale koncentrace ve spalinách (což autorka uvádí, ale z dalšího textu není zřejmé, že s touto informací takto nakládá). Např. u vzorku s boraxem pokles křivky při teplotách nad 1 075°C nemusí znamenat, že se snížilo množství uvolňovaného  $\text{SO}_2$  – mohlo zde dojít ke zvýšení celkového množství uvolňovaných plynů a tím k poklesu koncentrace  $\text{SO}_2$  ve spalinách. Množství uvolňovaného  $\text{SO}_2$  však poklesnout nemuselo.
- Disertační práce se z velké části opírá o výsledky PXRD analýz. Proč se autorka nepokusila o kvantitativní nebo alespoň semikvantitativní vyhodnocení difrakčních dat? Nebyl kvantifikován obsah amorfní fáze, který má především u klasických, ale i u fluidních popílků zásadní technologický význam.

Hlavním a významným přínosem disertační práce je zjištění, že se při výpalu fluidních popílků se může síra vázat do struktury minerálů ze skupiny foidů – hauynu a noseanu. Jedná se o pravděpodobně originální objev, i když tyto minerály byly ve vlastních fluidních popílcích popsány.

Pro podepření autorčiných argumentů a přesnou identifikaci vznikající fáze (fází) by bylo vhodné provést sérii mikrochemických analýz pomocí vlnově disperzního spektrometru (WDS) na precizně připravených preparátech a následný přepočty výsledků na vzorce minerálů. Časově nenáročné by bylo vypřesnění mřížkových parametrů hauynu (noseanu) na základě již změřených a v disertaci prezentovaných difraktogramů.

Výsledky disertační práce by po mírné úpravě a doplnění mohly být publikovány v prestižním časopise z oblasti materiálových věd. Předložená disertační práce může dále posloužit jako velmi dobrý základ pro budoucí navazující výzkum v této oblasti.

Přes výše uvedené výhrady je nesporné, že se autorka dobře orientuje v keramických technologiích a zvládla i základy mineralogie. Část výtek spadá spíše do oblasti technické až klasické mineralogie než technologie keramiky.

Disertační práci doporučuji k obhajobě a navrhuji hodnocení stupněm „B“.

V Brně, 8. 1. 2015



Mgr. Dalibor Všíanský, Ph.D.

Otázky k diskusi:

1. Proč fluidní popílký vykazují hydraulické vlastnosti?
2. Čím je převážně tvořen amorfni podíl fluidních popílků a jak lze stanovit jeho obsah?
3. Na s. 134 autorka uvádí, že čím vyšší je dávka sodných iontů, tím nižší je teplota rozkladu anhydritu. Je známo, jakou nejnižší teplotu rozkladu anhydritu za atmosférického tlaku lze dosáhnout?
4. Zamýšlela se autorka nad důvody, proč přídavek různých sloučenin sodíku způsobuje různý posun teploty rozkladu anhydritu? (Kromě boraxu, který působí jako tavivo.)
5. Proč přídavek sodného vodního skla (téměř) zcela eliminuje uvolňování  $\text{SO}_2$  a u sody a tripolyfosfátu sodného se tak neděje?