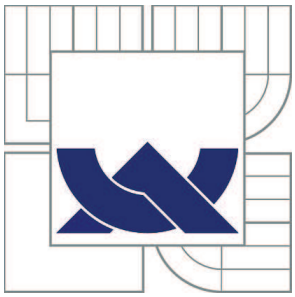
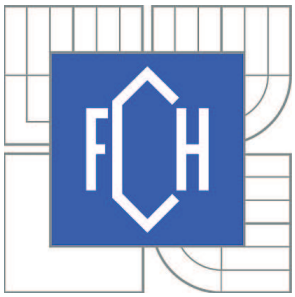


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI REDUKCE ŠESTIMOCNÉHO CHROMU PŘI HYDRATACI PORTLANDSKÉHO CEMENTU

POSSIBILITIES OF HEXAVALENT CHROMIUM REDUCTION WITHIN PORTLAND CEMENT HYDRATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. MIROSLAVA HAJDÚCHOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2012

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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0647/2011**	Akademický rok: **2011/2012**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Bc. Miroslava Hajdúchová**	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	**Ing. František Šoukal, Ph.D.**	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Možnosti redukce šestimocného chromu při hydrataci portlandského cementu

Zadání diplomové práce:

- literární rešerže
- nalezení vhodných alternativních redukčních činidel pro nahrazení síranu železnatého
- stanovení účinnosti vybraných redukčních činidel a optimalizace jejich dávkování
- stanovení vlivu použitých redukčních činidel na hydrataci portlandského cementu

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

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

Bc. Miroslava Hajdúchová Student(ka)	Ing. František Šoukal, Ph.D. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 16.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Problematika toxicity šestimocného chromu při hydrataci portlandského cementu je v dnešní době velmi aktuální. Vynakládá se mnoho úsilí na získání cementů s obsahem Cr^{VI} pod 2 ppm. Cílem této práce bylo vyhledání vhodných redukčních činidel, upřesnění jejich účinnosti a snaha o optimalizaci jejich dávkování. V této práci byly jako redukční látky zkoumány siřičitany a cínaté soli. Vliv použitých redukčních činidel na hydrataci a vlastnosti cementu byl prověřen pevnostními zkouškami, kalorimetrickým měřením a měřením objemových změn. Zkoumány jsou také změny mikrostruktury hydratačních produktů, portlandského slínku po nahrazení sádrovce siřičitanovými ionty. Studium mikrostruktury je založené na metodách SEM a XRD.

ABSTRACT

The issue of Hexavalent chromium toxicity to Portland cement hydration is a very actual these days. It takes much effort to obtain a cement containing Cr(VI) less than 2 ppm. The primary objective of this diploma theses is to find appropriate reducing substances and specify their efficiency, as well as to make an attempt to optimize their dosage. As reducing substances there were plumbed sulphites and tin(II) salts. The influence of reducing substances applied to the hydration and cement properties were validated by strenght tests, the calorimetric measurement and the volume-variation measurement. And also the changes in hydration products microstructure of Portland clinker after the gypsum replacement by sulphite ions were plumbed. The study of microstructure is based on SEM and XRD methods.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cr (VI), toxicita, portlandký cement, portlandský slínek, siřičitany, cínaté soli, UV-VIS, hydratace

KEYWORDS

Cr (VI), toxicity, portland cement, portland clinker, sulphite, tin (II) compounds, UV-VIS, hydravion

HAJDÚCHOVÁ, M. Možnosti redukce šestimocného chromu při hydrataci portlandského cementu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 101 s. Vedoucí diplomové práce Ing. František Šoukal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

…….

MIROSLAVA HAJDÚCHOVÁ

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Františkovi Šoukalovi, Ph.D. za cenné připomínky a ochotně poskytnuté rady, doc. Dr. Ing. Martinovi Palouovi za odborné konzultace a Ing. Martinovi Repkovi za pomoc při řešení praktické části této práce.

Práce vznikla za podpory projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, reg. č.CZ.1.05/2.1.00/01.001.

Obsah

1. ÚVOD 12

2. TEORETICKÁ ČÁST 13

2.1 Chrom a jeho základní vlastnosti 13

2.1.1 Fyzikální vlastnosti chromu 13

2.1.2 Chemické vlastnosti chromu 13

2.1.3 Sloučeniny 13

2.1.4 Průmyslová výroba 14

2.1.5 Výskyt a použití 14

2.1.6 Zdroje znečištění 14

2.2 Toxicita chromu 15

2.2.1 Limitní hodnoty 15

2.3 Stanovení chromu 16

2.3.1 Spektrofotometrické metody 16

2.3.2 Metody atomové absorpční spektrometrie 17

2.3.3 Komplexometrické stanovení chromu 19

2.3.4 Volumetrické metody stanovení 20

2.4 Cement 20

2.4.1 Výroba cementu 21

2.4.2 Vlastnosti cementů 22

2.4.2.1 Hydratace 22

2.4.2.2 Tuhnutí a tvrdnutí 24

2.4.2.3 Objemová stálost 25

2.4.2.4 Jemnost mletí 25

2.5 Portlandský slínek 25

2.5.1 Výroba slínku 25

2.5.2 Mineralogické složení portlandského slinku 26

2.6 Legislativa 27

2.7 Potenciální zdroje chromu 28

2.7.1 Suroviny 28

2.7.2 Paliva 28

2.7.3 Žáruvzdorné materiály 29

2.7.4 Drtiče 29

2.7.5 Aditiva 29

2.8 Tvorba šestimocného chromu při výrobě cementu 29

2.9 Možné způsoby redukce šestimocného chromu 30

2.9.1 Síran železnatý a přírodní zeolit 30

2.9.2 ConcreCem 31

2.9.3 Ligninsulfonáty 31

2.9.4 Redukce chromu v odpadních vodách 32

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 33

3.1 Metoda UV/VIS spektrofotometrie 33

3.1.1 Přístrojové vybavení 33

3.1.2 Příprava roztoků pro měření 34

3.1.3 Kalibrační křivka 34

3.1.4 Příprava vzorku pro stanovení koncentrace Cr^{VI} ... 34
3.1.5 Výpočet koncentrace Cr^{VI} ... 35
3.2 Měření pevnosti ... 35
3.2.1 Tříbodový ohyb ... 36
3.2.2 Pevnost v tlaku ... 36
3.3 Infračervená spektrometrie ... 37
3.4 XRD ... 38
3.5 Isoperibolická kalorimetrie ... 39
3.6 SEM ... 40
3.7 ICP-MS ... 41
3.8 Objemová stálost ... 42
4. VÝSLEDKY A DISKUSE ... 43
4.1 Sestrojení kalibrační křivky ... 43
4.2 Stanovení koncentrace Cr^{VI} v portlandském cementu ... 43
4.3 Redukce Cr^{VI} siřičitanem sodným ... 44
4.3.1 Redukce chromu v modulových systémech ... 44
4.3.1.1 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$ siřičitanem sodným ... 45
4.3.1.2 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$ a $Ca(OH)_2$ siřičitanem sodným 46
4.3.1.3 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$, $Ca(OH)_2$ a $Al(OH)_3$ siřičitanem sodným ... 47
4.3.2 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu přídavkem siřičitanu sodného ... 48
4.3.3 Vliv siřičitanu sodného na pevnosti cementové pasty ... 49
4.3.4 Isoperibolická kalorimetrie ... 50
4.3.5 XRD ... 51
4.4 Redukce Cr^{VI} siřičitanem vápenatým ... 53
4.4.1 Příprava siřičitanu vápenatého ... 53
4.4.1.1 Stanovení siřičitanů jodometricky ... 53
4.4.1.2 Stanovení siřičitanů ... 55
4.4.2 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu siřičitanem vápenatým ... 56
4.5 Redukce Cr^{VI} disiřičitanem draselným ... 57
4.5.1 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu disiřičitanem draselným ... 57
4.5.2 Vliv disiřičitanu draselného na pevnosti cementové pasty ... 58
4.5.3 Objemové změny způsobené přídavkem disiřičitanu draselného ... 60
4.5.4 XRD ... 60
4.6 Redukce Cr^{VI} síranem cínatým ... 62
4.6.1 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu síranem cínatým ... 62
4.6.2 Vliv síranu cínatého na pevnosti cementové pasty ... 63
4.6.3 Kalorimetrické měření ... 64
4.6.4 Objemové změny způsobené přídavkem síranu cínatého ... 65
4.7 Redukce Cr^{VI} thiosíranem sodným ... 65
4.7.1.1 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu tiosíranem sodným ... 65
4.7.2 Infračervená spektrometrie ... 66
4.8 Portlandský slínek ... 69
4.8.1 Stanovení šestimocného chromu v portlandském slínku ... 69
4.8.1.1 Vliv sádrovce na obsah Cr^{VI} v cementářském slínku ... 69
4.8.1.2 Vliv siřičitanu sodného na obsah Cr^{VI} v cementářském slínku ... 70

4.8.2 ICP-MS 71
4.8.3 Kalorimetrické měření 72
4.8.4 Měření pevností portlandského slínku 73
4.8.4.1 Vliv sádrovce na pevnosti portlandského slínku 73
4.8.4.2 Vliv siřičitanu sodného na pevnosti portlandského slínku 75
4.8.5 Objemové změny 77
4.8.6 SEM 77
4.8.6.1 Mikrostruktura portlandského slínku s přídavkem sádrovce 77
4.8.6.2 Mikrostruktura portlandského slínku s přídavkem Na_2SO_3 80
4.8.6.3 Porovnání mikrostruktury slínku s $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ a Na_2SO_3 81
4.8.7 XRD 83
4.8.7.1 XRD analýza portlandského slínku 83
4.8.7.2 XRD analýza portlandského slínku s přídavkem sádrovce 83
4.8.7.3 XRD analýza portlandského slínku se siřičitanem sodným 85
5. ZÁVĚR 87
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 89
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 92
PŘÍLOHY 93

1. ÚVOD

V dnešní moderní době je beton jedním z nejpoužívanějších stavebních materiálů. Jeho hlavní složku tvoří cement. Cement je práškové hydraulické pojivo, které po smíchání s vodou tuhne a tvrdne. Jeho širokou oblast využití do určité míry omezoval výskyt toxického vodorozpustného šestimocného chromu. Již řadu let se řeší problematika snižování chromu (VI) v cementu a přípravcích obsahujících cement. Ze studií vyplývá, že tento cement anebo přípravky obsahující cement mohou vyvolávat alergické reakce, pokud jsou v přímém a dlouhodobém styku s lidskou pokožkou.

Na základě zpřísnění požadavků byla přijata 18. 3. 2003 směrnice, která uvádí cement jako nebezpečnou látku. Legislativa zakazuje používat a uvádět na trh cementy, které po smíchání s vodou obsahují více než 0,0002 % rozpustného šestimocného chromu vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu.

Snížení Cr^{VI} je možné dosáhnout přídavkem vhodného redukčního činidla. Cílem této práce bylo najít alternativní činidla pro nahrazení síranu železnatého, optimalizovat jejich dávkování a zjistit jejich vliv na vlastnosti a hydratační produkty portlandského cementu.

V první části práce byly jako redukční látky zkoumány siřičitan sodný, siřičitan vápenatý, disiřičitan draselný, thiosíran sodný a síran cínatý. Zároveň bylo nutné, aby nedocházelo s tímto přídavkem ke zhoršení výsledných vlastností portlandského cementu. Z toho důvodu bylo prováděno měření pevností v tlaku a ohybu po 1, 7 a 28 dnech. Vliv na změnu hydratace byl zkoumán kalorimetrickým měřením. Metodou XRD byla analyzována změna kvalitativního a přibližného kvantitativního složení hydratačních produktů.

Druhá část práce byla zaměřená na výskyt šestimocného chromu v portlandském slínku, kde se jeho množství pohybuje pod 2 ppm. Výzkum byl zaměřen na objasnění vlivu přídavku sádrovce a siřičitanu sodného na obsah šestimocného chromu. Vzhledem k tomu, že s přídavkem sádrovce dochází k prudkému navýšení koncentrace Cr^{VI}, byla zvažována jeho úplná náhrada za siřičitan sodný. Změny vyvolané v pevnostních charakteristikách a v průběhu hydratace byly zkoumány pevnostním zkouškami a isoperibolickou kalorimetrií. Přítomnost nových fází byla analyzována pomocí SEM a jeho kvalitativní a kvantitativní zastoupení bylo ověřeno XRD metodou.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Chrom a jeho základní vlastnosti

2.1.1 Fyzikální vlastnosti chromu

Chrom je stříbrolesklý velmi tvrdý kov, který je odolný vůči korozi. Na vzduchu se pokrývá tenkou avšak velmi tuhou vrstvičkou oxidu, která chrání touto vrstvičkou pokrytý předmět před korozí. Ve sloučeninách se chrom vyskytuje převážně v oxidačních číslech III a VI, přičemž nejstálejší oxidační číslo je III. [1]

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti chromu [2]

název	Chrom
latinsky	Chromium
značka	Cr
protonové číslo	24
relativní atomová hmotnost	51,9961
Paulingova elektronegativita	1,66
elektronová konfigurace	[Ar] 3d54s1
teplota tání	2180 K, 1907°C
teplota varu	2944 K, 2671°C
skupina	6 (VI.B)
perioda	4
skupenství (při 20°C)	pevné
oxidační čísla ve sloučeninách	II, III, VI

2.1.2 Chemické vlastnosti chromu

Za normální teploty je chrom značně chemicky odolný a stálý. Za vyšších teplot přímo reaguje s halogeny, sírou, borem, křemíkem, uhlíkem i některými kovy.

Chrom se nerozpouští v koncentrovaných kyselinách ani v lučavce královské. Tato jeho odolnost je způsobena pasivací vrstvou oxidu Cr_2O_3 na povrchu kovu. Chrom má sklon tvořit četné, barevné komplexní sloučeniny. [2][3]

2.1.3 Sloučeniny

Sloučeniny chromu se vyskytují ve dvou oxidačních stupních [1]:

1. **chromité**
   Cr_2O_3 - oxid chromitý - zelená, ve vodě nerozpustná látka; tzv. chromová zeleň.
   $Cr(OH)_3$ - hydroxid chromitý - šedozelená sraženina, která má amfoterní charakter.
   $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ - dodekahydrát síranu draselno-chromitého (kamenec draselno-chromitý) - tmavě fialová látka s velkou schopností tvořit koordinační sloučeniny.

2. **chromové**
   CrO_3 - oxid chromový - červená krystalická látka, která má silné oxidační a hygroskopické účinky.
   H_2CrO_4 - kyselina chromová - známá pouze z roztoku; význam mají její soli.

- **chromany** - látky převážně žluté barvy, které jsou stálé v zásaditém prostředí. Působením kyselin vznikají dichromany.
  Na_2CrO_4 - chroman sodný
  K_2CrO_4 - chroman draselný
  $BaCrO_4$ - chroman barnatý - žlutá látka; tzv. žlutý ultramarín
  $PbCrO_4$ - chroman olovnatý - žlutá látka; tzv. chromová žluť
  $ZnCrO_4$ - chroman zinečnatý - žlutá látka; tzv. zinková žluť
  Ag_2CrO_4 - chroman stříbrný - červenohnědá látka
  Hg_2CrO_4 - chroman rtuťný - hnědá látka

- **dichromany** - látky převážně oranžové barvy, které jsou stálé v kyselém prostředí. Působením alkalických hydroxidů vznikají z dichromanů opět chromany.
  $Na_2Cr_2O_7$ - dichroman sodný
  $K_2Cr_2O_7$ - dichroman draselný [1]

2.1.4 Průmyslová výroba

Převážná většina chromu se vyrábí přímou redukcí chromitu ($FeCr_2O_4$) uhlíkem v elektrické peci. V průběhu reakce vzniká slitina chromu a železa tzv. ferrochrom.

$$FeCr_2O_4 + 4\,C \rightarrow Fe + 2\,Cr + 4\,CO \qquad (1)$$

Velmi čistý chrom lze připravit metalotermickou reakcí oxidu chromitého (Cr_2O_3) s hliníkem nebo křemíkem. [1]

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Cr + Al_2O_3 \qquad (2)$$

$$2\,Cr_2O_3 + 3\,Si \rightarrow 4\,Cr + 3\,SiO_2 \qquad (3)$$

2.1.5 Výskyt a použití

Chrom je v přírodě poměrně hodně zastoupen a vyskytuje se přibližně ve stejném množství jako nikl. Nejvýznamnějšími rudami chromu jsou chromit ($FeO \cdot Cr_2O_3$ - oxid železnato-chromitý) a krokoit ($PbCrO_4$ - chroman olovnatý). Stopové množství chromu je také obsaženo v drahokamech smaragdu a rubínu.

Jelikož je elementární chrom za běžné teploty na vzduchu stálý, používá se ke galvanickému pochromování korodujících předmětů. Dále se používá jako přísada do nerezavějících ocelí, kde chrom může tvořit až 18 % výsledné slitiny. [1]

2.1.6 Zdroje znečištění

Možnými zdroji znečištění jsou především odpadní vody z provozů barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů, kožedělného a textilního průmyslu. Dalším zdrojem jsou některé inhibitory koroze, používané např. v chladících okruzích, při rozvodu teplé vody nebo při čištění kotlů. Značné koncentrace chromu lze nalézt ve vodách z hydraulické dopravy popílků. [4]

2.2 Toxicita chromu

Toxicita sloučenin chrómu roste s jejich oxidačním stupněm. Testy na experimentálních zvířatech prokázaly, že Cr^{VI} vykazuje vyšší toxické a mutagenní účinky než Cr^{III}, ale obě látky jsou v oxidované formě velmi toxické. Dlouhodobé testy na potkanech neprokázali žádné negativní účinky Cr^{III}, který má důležitou úlohu v metabolizmu sacharidů, pomáhá udržovat normální toleranci glukózy. Označuje se též jako faktor glukózové tolerance (GTF). Za nejnebezpečnější jsou pokládány sloučeniny chromu s oxidačním číslem VI. Procházejí totiž vcelku snadno buněčnou stěnou. [5]

Chróm se dostává do organismu inhalací, v potravinovém řetězci a částečně se může vstřebávat kůží přes potné žlázy. Uplatňuje se při aktivaci tromboplastinů a aktivuje činnost rozličných hormonů. Chróm a jeho sloučeniny jsou senzibilizátoři a mají alergizující účinky. Vysoké dávky Cr^{III} a Cr^{VI} mají teratogenní účinky.

Akutní otrava: po expozici sloučenin Cr^{VI} souvisí s podrážděním sliznic dýchacího systému. Jde o alergické projevy- kýchaní, kašel, astmatické záchvaty, kožní příznaky a jiné..

Chronická otrava: projevuje se závalovými změnami na sliznici dýchacích cest, krvácením z nosu, perforací nosového septa, žloutnutí zubů. Mezi pozdější projevy patří výskyt zhoubných nádorů plic a nosních dutin.

Testy na experimentálních zvířatech při vysokých koncentracích chrómu cestou trávicího traktu prokázaly přítomnost symptomu, např. průjem, vznik žaludečných vředů, změny zbarvení sliznice a narušení povrchu sliznice. Jednoznačně se nepotvrdil vznik rakoviny v souvislosti s expozicí sloučenin chrómu. Potvrdilo se, že Cr^{VI} a Cr^{III} způsobují vývojové poruchy jako např. rourkové defekty, malformace až úmrtí plodu. Chrom navíc disponuje mutagenními účinky, tzn., způsobuje změny ve struktuře DNA. [6]

2.2.1 Limitní hodnoty

V podnicích, vypouštějících své odpadní vody přímo do toku nebo napojených na veřejné čistírny odpadních vod, nesmí na základě výše uvedených technologií koncentrace těžkých kovů překročit v homogenizovaném vzorku tyto hodnoty:

Tab. 2 Limitní hodnoty pro těžké kovy [4]

	mg/l
olovo (Pb)	0,5
celkový chrom (Cr)	**0,5**
chrom (Cr^{VI})	**0,1**
kadmium (Cd)	0,2
měď (Cu)	0,5
nikl (Ni)	0,5
rtuť (Hg)	0,1 – od 1.1.1998
	0,05 – od 1.1.2005
zinek (Zn)	2

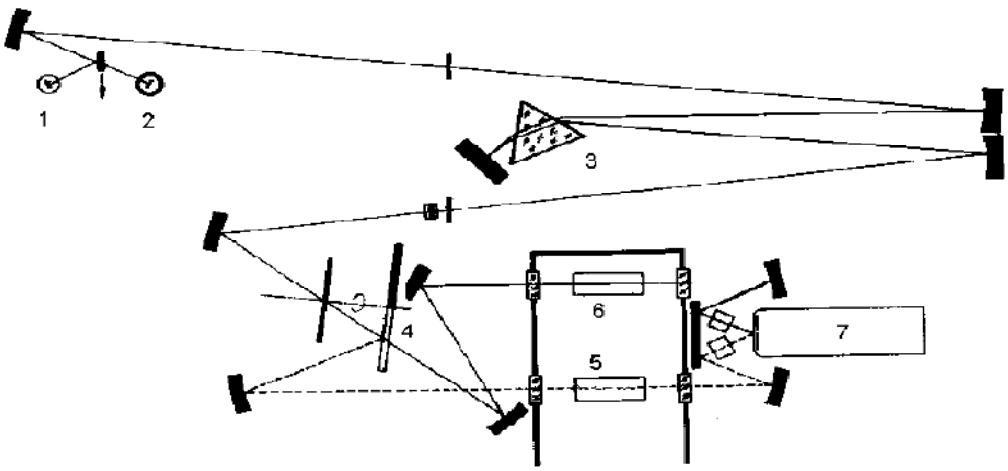
2.3 Stanovení chromu

2.3.1 Spektrofotometrické metody

Molekulová absorpční spektrometrie je metoda založená na měření a interpretaci elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm. Jedná se o jednu z nejstarších a zároveň nejspolehlivějších analytických metod stanovení prvků, vhodnou jak ke kvalitativní, tak ke kvantitativní analýze. [7]

Spektrofotometrické metody lze použít pro selektivní stanovení jednotlivých specií chromu, reakcí s organickým činidlem, za vzniku komplexu, který je schopen absorpce elektromagnetického záření v UV nebo viditelné oblasti spektra. [8]

K měření absorpce elektromagnetického záření v UV-VIS oblasti spektra slouží spektrofotometry. Mohou být konstruovány jako jednopaprskové, nebo dvoupaprskové. U dvoupaprskových spektrofotometrů, je paprsek vycházející z monochromátoru rozdělen na dva paprsky, z nichž jeden prochází kyvetou se vzorkem a druhý kyvetou naplněnou referenčním vzorkem (blank), případně paprsek střídavě prochází oběma kyvetami. Klasické uspořádání dvoupaprskového spektrofotometrického analyzátoru je znázorněno na obr. 1. [7][8]



Obr. 1 Schéma dvoupaprskového spektrofotometru;

1 – wolframová žárovka, 2 - deuteriová výbojka, 3 – monochromátor, 4 – modulátor, 5 – paprsek procházející měřeným vzorkem, 6 – referenční paprsek, 7 – detektor; převzato z [8]

Stanovení chromu s 1,5-difenylkarbazidem.

Tato norma specifikuje spektrofotometrickou metodu stanovení chromu (VI) ve vodě. Metodu lze používat ke stanovení rozpuštěného chromu (VI) ve vodách v koncentračním rozmezí od 0,05 mg/l do 3 mg/l. Rozsah stanovení je možné rozšířit zředěním vzorku. Po předběžné úpravě vzorku, jejímž účelem je stabilizovat přítomné oxidační stupně chromu (VI) a chromu (III), reaguje chrom (VI) s 1,5-difenylkarbazidem za tvorby červenofialového chrom-1,5-difenylkarbazonového komplexu. Absorbance tohoto komplexu se měří při vlnové délce 540 nm až 550 nm. [9]

Stanovení Cr^{III} s chromazurolem S (CAS)

Chromazurol S poskytuje velmi citlivou reakci s trojmocným chromem. Tato reakce probíhá za laboratorní teploty velmi pomalu (2 až 4 dny), díky přítomnosti inertního kationtu $[Cr(H_2O)_6]^{3+,}$ zatímco ve vroucí vodní lázni se tvoří červenofialové zbarvení již během 30 minut. Samotné činidlo je zbarveno tmavě červeně. Stanovení se provádí v prostředí acetátového pufru při pH ≈ 3,5 a absorbanci měříme při 570 nm. Touto metodou je možno stanovit množství 0,04 – 1,0 mg/l Cr^{III}. [10]

Stanovení s eriochromcyaninem R (ECR)

Cr^{III} reaguje s eriochromcyanin R za vzniku oranžovočerveného komplexu. Opět je nutno výchozí směs nejprve zahřát ve vroucí vodní lázni po dobu minimálně 30-ti minut. Činidlo samotné je zbarveno červeně. Reakce probíhá při teplotě 95 °C v mírně kyselém prostředí za použití acetátového pufru (pH ≈ 5,0). Absorbanci vzniklého komplexu měříme při 545 nm. Touto metodu lze stanovit množství chromu v rozmezí od 0,05 do 0,8 mg/l. [11]

Stanovení s 4-(2-thiazolylazo)rezorcinolem (TAR)

4-(2-thiazolylazo)rezorcinol je na rozdíl od předchozích dvou činidel omezeně rozpustný ve vodě, je tedy nutné pro přípravu zásobního roztoku činidla použít vhodné organické rozpouštědlo, které je mísitelné s vodou (nejčastěji se používá t-butanol, ethanol, nebo methanol).

Po zahřátí výchozí směsi na teplotu 80 – 90 °C ve vroucí vodní lázni po dobu 40 až 45 minut v prostředí acetátového pufru o pH ≈ 5,0; dochází ke vzniku červeně zbarveného komplexu, jehož absorbanci měříme při 525 nm. Vzniklý komplex je stabilní po dobu až 72 hodin. Tato metoda je použitelná v rozsahu koncentrací chromu od 0,06 do 1,1 mg/l. [12]

Jako další organická činidla pro spektrofotometrické stanovení trojmocného chromu mohou být použita např. xylenolová oranž, 4-(2-pyridylazo)-rezorcinol (PAR), pyrokatecholová violeť, methylthymolová modř, bromopyrogallová červeň, EDTA apod. Tato stanovení však s sebou přináší určité technické problémy (např. dlouhá doba zahřívání při použití PARu), nebo nejsou tolik citlivá a selektivní (reagují s řadou dalších prvků). [11]

2.3.2 Metody atomové absorpční spektrometrie

Podstatou metody je absorpce vhodného elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Absorbovat se bude záření, které splňuje podmínku,

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_1}, E_2 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_2} \qquad (4)$$

kde E_0 je energie základní hladiny a E_1, E_2 atd. jsou energie excitovaných hladin.

Štěrbina monochromátoru propouští interval vlnových délek o šířce 0,5 mm, zatímco absorpční čára je široká jen asi 0,002 nm. Znamená to, že kdyby se použil polychromatický zdroj, na detektor by procházelo v značné míře neabsorbované záření blízké absorbované vlnové délce. Z těchto hodnot vyplývá, že při úplné absorpci sledované čáry by byl zářivý tok dopadající na detektor snížen o pouhých 0,4 %. Takový přístroj by byl málo citlivý. Proto je nutno jako zdroj záření použít stejný prvek, jaký chceme stanovovat. Ten nám emisí záření

bude poskytovat právě požadované vlnové délky. Absorbovat se bude pouze část záření, která svými vlnovými délkami odpovídá rezonančním čárám. Pro měření se vybere čára, pro kterou je splněna největší absorpce záření.
Sleduje se absorbance

$$A = \log\frac{\Phi_0}{\Phi} \qquad (5)$$

Podle Lambertova-Beerova zákona je absorbance přímo úměrná koncentraci stanovovaného prvku. S výhodou je možné použít metody kalibrační křivky, která je lineární.

Existují dvě metody stanovení chromu ve vodě atomovou absorpční spektrometrií. Tyto dvě metody jsou rozpracovány v dále uvedených bodech:

1. Stanovení chromu plamenovou atomovou absorpční spektrometrií

Plamenový atomizátor pracuje na principu pneumatického zmlžování nebo ultrazvukového rozprašování roztoku vzorku. Aerosol vzorku je smíšen s topným plynem a oxidovadlem a je vnášen do plamene, kde se atomizuje.

Obr. 2 Plamenový atomizátor v metodě AAS

Tato metoda je použitelná k rozboru vody včetně odpadních vod pro koncentrace chromu v rozmezí od 0,5 mg/l do 20 mg/l. Nižší koncentrace než 0,5 mg/l lze stanovit po opatrném odpaření okyseleného vzorku na malý objem. Musí se dbát na to, aby nedošlo k tvorbě sraženiny. Metoda je založena na spektrometrickém měření atomové absorpce chromu v okyseleném vzorku v plameni oxid dusný-acetylen. Měří se při vlnové délce 357,9 nm. Pokud je třeba, snižuje se vliv matrice přídavkem lanthanité soli. [9]

2. Stanovení chromu atomovou absorpcní spektrometrií s elektrotermickou atomizací

Elektrotermický atomizátor je grafitová trubice vyhřívaná elektrickým proudem. Trubicí prochází záření. Vzorek se vnáší pomocí mikropipety (5 až 50 µl) na vnitřní stěnu trubice

nebo se umístí na nosnou podložku (platformu). Pracuje se v ochranné atmosféře tvořené proudem argonu. Teplotní program má tři fáze:

- sušení (50 – 200°C) – odpaření rozpouštědla
- žíhání (200 – 800°C) – rozklad matrice
- atomizace – prudké zahřívání během několika sekund na teplotu atomizace 2000 – 3000°C.

Místo grafitu může být použit kov s vysokou teplotou tání, např. wolfram. Zatímco u plamenové atomizace je signál stálý, u elektrotermické atomizace je registrován přechodný signál – pulz.

Tato metoda je použitelná k rozboru vody včetně odpadních vod pro koncentrace chromu v rozmezí od 5 μg/l do 100 μg/l při objemu vzorku 20 μl. S menším objemem vzorku ji lze použít ke stanovení vyšších koncentrací. Chrom se stanoví přímo v okyselených vzorcích atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací. Vzorek se nastřikuje do elektricky vyhřívané grafitové trubice. Absorbance se měří při vlnové délce 357,9 nm. Pokud je třeba, pracuje se metodou přídavku standardu. [9]

2.3.3 Komplexometrické stanovení chromu

Pro šestimocný chrom máme k dispozici řadu titrací, které jsou dostatečně selektivní. Průběh redukce chromanů se velmi často sleduje potenciometricky.

Při komplexometrickém stanovení nutno ovšem chromany redukovat vhodným redukčním činidlem. V principu lze postupovat dvojím způsobem. Nejprve redukovat chroman za optimálních podmínek na chrom trojmocný a poté po přidání EDTA připravit Cr^{III}-EDTA-komplex. Druhý způsob spočívá v tom, že chromany redukujeme v přítomnosti EDTA tak, aby vznikl přímo Cr^{III}-EDTA-komplex. Zkušenosti ukázaly, že tato zdánlivě jednoduchá reakce skrývá řadu úskalí.

Stanovení podle Aikense a Reilleyho

Chroman je redukovaný (až 5 mg Cr) v prostředí triethanolaminu při pH 6,1 až 6,9 hydrogensiřičitanem sodným dvouminutovým varem. Po ochlazení a zředění na 250 ml a úpravě pH na 2,5 až 3,5 retitrují přebytek EDTA roztokem dusičnanu thoričitého na xylenolovou oranž. Podle autorů redukce byla kvantitativní při 100%ním přebytku siřičitanu. Se stoupajícím množstvím přidaného $NaHSO_3$ výtěžek na Cr-EDTA klesal. Při 300 % přebytku výsledky byly již o 8 % nižší. To vysvětlují autoři tím, že se též zkracuje životnost intermedierních komplexů. Jednou již vytvořený kation Cr^{3+} reaguje s EDTA za daných experimentálních podmínek příliš zvolna. [13]

V sérii pokusů bylo stanovené optimální pH pro redukci chromanů bez i v přítomnosti EDTA:

Tab. 3 Optimální pH pro redukci CrO_4^{2-} [13]

red. činidlo	bez EDTA	s EDTA
$NaHSO_3$	1,0 - 1,80	6,25 - 6,35
$NH_2OH \cdot HCl$	2,0 - 7,0	4,00 - 6,50
kyselina askorbová	0,60 - 1,20	5,20 - 6,50
ethanol	0,0 - 0,60	0,40 - 0,45

Stanovení chromu na fluorexon podle Wilkinse

K slabě kyselému roztoku trojmocného chromu (až 40 mg Cr ve 150 ml) přidáme malý přebytek 0,05 mol.dm^{-3} roztoku EDTA a přídavkem acetátového pufru upravíme pH na 4,5 a zředíme asi na 150 ml. Roztok uvedeme do varu na 15 minut. Po ochlazení přidáme několik kapek indikátoru (0,1 % v 0,001N NaOH) a titrujeme za použití ultrafialového záření 0,05 mol.dm^{-3} roztokem síranu měďnatého až do zhasnutí zelené fluorescence. [13]

Stanovení na xylenolovou oranž

K slabě kyselému roztoku chromu přidáme nadbytek EDTA a roztok vaříme 15 minut. Po ochlazení upravíme pH na 4 až 4,5 a retitrujeme 0,05 mol.dm^{-3} roztokem dusičnanu thoričitého na xylenolovou oranž.

K roztoku obsahujícímu až 5 mg Cr o pH 1,8 až 1,9 přidáme nadbytek EDTA a povaříme 10 minut. Titrujeme 0,05 mol.dm^{-3} roztokem dusičnanu bismutitého do fialově červeného zabarvení. [13]

2.3.4 Volumetrické metody stanovení

Oxidačně-redukční metody stanovení jsou založeny na titraci šestimocného chromu odměrným roztokem obsahujícím dvojmocné železo:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O \qquad (6)$$

Můžeme také použít zpětnou titraci (retitraci), kdy k roztoku vzorku obsahujícího Cr^{VI} přidáme nadbytek roztoku dvojmocného železa a jeho nezreágované množství titrujeme odměrným roztokem dichromanu draselného nebo manganistanu draselného [14]:

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad (7)$$

Cr^{VI} může také reagovat s nadbytkem jodidu draselného za vzniku ekvivalentního množství jodu, které se titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného [14]:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,I^- + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_2 + 7\,H_2O \qquad (8)$$

2.4 Cement

Cement je práškové hydraulické anorganické pojivo. Po smíchání s vodou vytváří kaši, která na vzduchu i ve vodě tuhne a tvrdne na umělý kámen. Cement si po zatvrdnutí na vzduchu aj ve vodě zachovává pevnost a stálost.

Podle chemického hlediska rozdělujeme:

- cementy křemičitanové – (27 typů, liší se svým složením), portlandský cement
- cementy hlinitanové – hlinitany vápenaté
- cementy jiné – železitanový, chromitanový
- cementy nízkoenergetické

Rozdělení cementů podle pevnostních tříd:

a) 52,5 – po 28 dnech je pevnost cementu 52,5 MPa
b) 42,5 – po 28 dnech je pevnost cementu 42,5 MPa
c) 32,5 – po 28 dnech je pevnost cementu 32,5 MPa

Rozdělení podle počáteční pevnosti:

a) R – rychlý náběh pevnosti
b) N – normální vývoj pevnosti

Nejvýznamnějším zástupcem cementů je portlandský cement (CEM I), který se vyrábí jemným mletím portlandského slinku s malým množstvím regulátora tuhnutí, kterým je obvykle sádrovec $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Portlandský cement kromě portlandského slínku a regulátora tuhnutí neobsahuje ve významném množství žádnou další látku.

2.4.1 Výroba cementu

Výroba cementu probíhá v několika základních krocích:

1. Těžba, drcení a skladování surovin

Rozpojování horniny se provádí clonovými odstřely. Vysokokapacitními nakladači a automobily je hornina přepravována na drtírnu, ve které se kámen upravuje na potřebnou velikost. Z lomu je podrcená surovina dopravována pomocí pásového dopravníku do zastřešené surovinové skládky v závodě.

2. Výroba surovinové moučky

Ze skládky se dopravuje již podrcená surovina včetně potřebného množství korekční složky do oběhových surovinových mlýnů, kde je mleta a sušena. Rozemletá surovina postupuje přes homogenizační sila do zásobních sil. V průběhu celého výrobního postupu jsou prováděny zkoušky, na jejichž základě lze složení suroviny upravit.

3. Výpal portlandského slinku

Nejdůležitějším procesem výroby cementu je výpal slínku. Surovinová moučka prochází cyklonovým výměníkem, kde dochází k předehřátí suroviny na teplotu 800 °C, do rotační pece. Ve výměníku dochází k využití tepla kouřových plynů a k dokonalému zachycení SO_3, který se přemění na neškodný $CaSO_4$. Pálením na mez slinutí (cca 1 450°C) se tvoří umělé, tzv. slínkové minerály, které se následným prudkým ochlazením v chladiči stabilizují a vzniká slínek. Ten je následně dopraven do slínkového sila.

4. Mletí cementu

Ze slínkového sila se slínek odebírá pro mletí v oběhových cementových mlýnech, kde se mele společně s regulátorem tuhnutí (chemosádrovec, energosádrovec), případně dalšími složkami (struskou, popílkem, odprašky apod.) na jemný prášek – cement. Hotový cement je skladován v cementových silech a po přezkoušení kvality se uvolňuje k expedici.

5. Expedice cementu

Cement se expeduje jako volně uložený v autocisternách, ve speciálních železničních vagónech anebo balený v papírových pytlích. Naplněné pytle postupují z baličky na paletizační linku, kde jsou ukládány na dřevěné palety.

6. Kontrola kvality a centrální řízení výroby

Kontrolu a řízení jakosti provádí laboratoř, vybavená moderní chemickou a fyzikálně mechanickou zkušebnou. Laboratorní zkoušky se nevztahují jen na zkoušení hotového výrobku, ale zahrnují také rozbory všech vstupních surovin a meziproduktů, lomem počínaje a expedicí konče. Cementárna je plně automatizována a řízena pomocí výpočetní techniky. [15]

2.4.2 Vlastnosti cementů

Mezi základní vlastnosti cementů patří hydratace, tuhnutí, tvrdnutí, objemová stálost a jemnost mletí.

2.4.2.1 Hydratace

Pod pojmem hydratace rozumíme chemický a fyzikální proces, při němž voda vstupuje do struktury sloučeniny a vznikající sloučeniny přecházejí v tuhou hmotu. Všechny slínkové nerosty jsou bezvodé. Ve styku s vodou hydrolyzují a hydratují. Silikáty bohaté na oxid vápenatý se hydrolýzou rozkládají na silikáty chudé na oxid vápenatý a hydroxid vápenatý. Celkový obsah aktivního oxidu vápenatého (CaO) a aktivního oxidu křemičitého (SiO_2) musí být v cementu větší než 50 % hmotnosti cementu.

Při hydrataci vznikají sloučeniny s chemicky vázanou vodou. Vytvářejí se řady kalciumhydroaluminátů a kalciumhydrosilikátů s různým množstvím chemicky vázané vody. Vzhledem k tomu, že tyto hydráty jsou méně rozpustné, tvoří se přesycený roztok a hydráty se srážejí v drobné krystalky. Část vysrážených krystalků má vysokou kohezní a adhezní vlastnost. Kolem prvních krystalů jako jader se vytvářejí krystalky hydratovaných složek. Stále narůstají a prodlužují se. Vlivem molekulárních sil jsou krystaly přitahovány, střetávají se navzájem, proplétají. Vzájemné proplétání vznikajících krystalů má velkou styčnou plochu a přispívá k pevnosti.

Rychlost hydratace klesá ve směru:

$$C_3A > C_3S > C_4AF > \beta\text{-}C_2S \qquad (9)$$

Hydratace trikalciumsilikátu - C_3S

Existuje více formulací rovnice hydratace C_3S, nicméně tyto formulace se vždy liší pouze v poměrech množství zreagované vody a vzniklých produktů. V obecném tvaru se tak dá zapsat pomocí parametrů „x“ a „y“:

$$2\,C_3S + (3 - x + y)\,H \rightarrow C_xS_2H_y + (3 - x)\,CH \qquad (10)$$

Produkty této hydratace jsou dva typy CSH gelu a $Ca(OH)_2$. Typ vzniklého C-S-H gelu pak závisí na parametrech „x“ a „y“ dle [17] takto: CSH (I), tj. destičkovité útvary, vzniká pokud se „x“ nachází v intervalu 0,5 až 1,5 a „y“ v intervalu 0,5 až 2,5. CSH (II), tj. vláknité struktury, vzniká pokud se „x“ nachází v intervalu 1,5 až 2,0 a „y“ v intervalu 1,0 až 4,0.

C_3S je díky svému největšímu objemovému zastoupení nejdůležitější složkou cementu, je nejvíce odpovědný za množství uvolněného hydratačního tepla, výsledné pevnosti cementu, jakož i dotvarování, smršťování a dalších vlastností cementu. [17][18]

Hydratace dikalciumsilikátu *β* - C_2S

Stechiometricky se reakce hydratace *β*- C_2S opět definuje nejlépe pomocí proměnné „x“:

$$C_2S + (0{,}3 + x)\,H \rightarrow C_{1,7}SH_x + 0{,}3\,CH \qquad (11)$$

Výsledné produkty hydratace jsou obdobné jako u hydratace C_3S, hodnota „x“ se pohybuje nejčastěji okolo 4, a proto je vzniklý CSH gel vždy spíše typem (II), tj. vláknité struktury.[23] V porovnání s C_3S probíhá tato reakce mnohem pomaleji a proto má mnohem nižší intenzitu uvolňování hydratačního tepla. Po C_3S je C_2S druhou nejobsáhlejší složkou, z toho důvodu je po C_3S také druhý nejdůležitější z hlediska výsledné pevnosti, smršťování a dotvarování. Na rozdíl od C_3S však přispívá díky své delší a pozdější hydrataci spíše do dlouhodobé pevnosti cementu. [17][19]

Hydratace trikalciumaluminátu – C_3A

Reakce C_3A je silně ovlivněna přítomností sádrovce. Při hydrataci cementu bez obsahu sádrovce reaguje C_3A rychle a uvolňuje velmi mnoho hydratačního tepla. Hydratačními produkty jsou za teplot okolo 20°C nestabilní C_4AH_{19} a C_2AH_8, které se dále rozpadají a přeměňují se na C_3AH_6 a vodu. Tyto produkty ve struktuře vytvářejí póry snižující výsledné mechanické vlastnosti cementu. Experimenty prokázaly, že při hydrataci kolem 80 °C již nedochází k vytváření meziproduktů a C_3A reaguje přímo na C_3AH_6 a vodu. Reakce bez přítomnosti sádrovce lze tedy popsat následovně:

$$2\,C_3A + 27\,H \rightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2\,C_3AH_6 + 15\,H \qquad (12)$$

Při reakci cementu s obsahem sádrovce dochází ke vzniku ettrignitu. V počátečních fázích reakce tak vzniká především trisulfát ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) označovaný jako AFt ve tvaru hexagonálních prismat. Ten se pak při dostatku C_3A přeměňuje v pozdní fázi hydratace na monosulfát ($C_4A\bar{S}H_{12}$) označovaný jako AFm mající tvar pseudohexagonálních destiček. Formování ettrignitu lze popsat následujícími reakcemi:

$$C_3A + 3\,C\bar{S}H_2 + 26\,H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \qquad \text{(formování trisulfátu)} \qquad (13)$$

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2\,C_3A + 4\,H \rightarrow 3\,C_4A\bar{S}H_{12} \qquad \text{(formování monosulfátu)} \qquad (14)$$

V případě nedostatku sádrovce v pozdějších fázích hydratace reaguje přebytečný C_3A stejně jak bylo popsáno výše při hydrataci cementu bez obsahu sádrovce. [17][18][19]

Hydratace kalciumaluminátferitu – C_4AF

Reakce C_4AF je mnohem pomalejší než reakce C_3A a je výrazně ovlivněna množstvím železa. Podobně jako C_3A vytváří i C_4AF za přítomnosti sádrovce trisulfát, tuto reakci lze popsat následovně:

$$C_4AF + 3\,C\bar{S}H_2 + 30\,H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH + FH_3 \qquad (15)$$

Tento vztah je platný pro pokojové teploty, při teplotě hydratace okolo 70°C se C_4AF přeměňuje spíše na monosulfát. [17][18][19]

Teplo, které vzniká při chemické reakci cementu s vodou, nazýváme hydratační teplo. Závisí na chemickém složení cementu, množství minerálů, a na jemnosti mletí. Čím je cement jemněji mletý, tím má větší povrch, který je smáčen vodou, tím je intenzivnější hydrolýza, včasnější počátek průběhu hydratace, tím rychleji se vyvíjí hydratační teplo. Hydratace probíhá nerušeně při optimální teplotě 15 až 25 °C.

Stádia hydratace:

1. perioda (indukční) – rozdělená na 2 období. Preindukční periodu charakterizují první reakce se slínkovými minerály a velké rychlosti uvolňování tepla. Dochází k rozpouštění aluminátů a síranů za vzniku $Ca(OH)_2$ a ettringitu. Druhé indukční období se projevuje pomalým uvolňováním tepla, nárůstem viskozity, úbytkem silikátů a tvorbou zárodků krystalů CSH a CH. Tvorba ettringitu stále pokračuje.

2. perioda (přechod do tuhého skupenství) – projevuje se rychlou reakcí C_3S s vodou za vzniku dlouhovláknitého silikátu CSH a krystalů portlanditu. Zrna cementu se k sobě přibližují tím, že prorůstají krystaly hydratačních produktů.

3. perioda (stupeň stabilní struktury) – dochází ke vzniku drobnovláknitého CSH, ettringit postupně přechází na monosulfát AFm, nastává hydratace belitu, snižuje se vývin tepla a hydratační reakce jsou řízené difuzí. Tuto periodu lze rozdělit na období klesající rychlosti hydratace (28 dnů) a na období dozrávání. V prostoru mezi zrny cementu nastává rekrystalizace fází. [16]

2.4.2.2 Tuhnutí a tvrdnutí

Tuhnutí je chemický a fyzikální pochod, při němž kašovitá směs cementu a vody tuhne v pevnou hmotu. Začátek tuhnutí je pro cementy obecného použití určen s ohledem na pevnostní třídu. Cementy pevnostní třídy 42,5 mají počátek tuhnutí stanoven nejdříve za hodinu, nejpozději do 12 hodin po smíchání cementu s vodou. U cementů pevnostní třídy 52,5 je počátek tuhnutí stanoven nejdříve za 45 minut. Začátek tuhnutí se oddaluje proto, aby se zajistila doba potřebná pro výrobu betonové směsi, její dopravu, uložení a zpracováni. Regulace tuhnutí, stanovení počátku, se provádí přidáváním sádrovce, a to maximálně do 5 % hmotnosti cementu, anebo sádrových střepů, které se přidávají s dalšími přísadami ke slinku při mletí cementu. Bez těchto přísad by přítomný minerál trikalciumaluminát počal hydratovat již při smáčení vodou. Cementy se speciálními vlastnostmi mají začátek tuhnutí dříve, za 30 i méně minut, a konec tuhnutí za 6 hodin nebo dokonce za 8 minut. Takové cementy používáme pro urychlení betonáže při výrobě betonových dílců, při injektáži, nástřiku.

Tvrdnutí je chemický a fyzikální pochod, při němž se tuhá směs přeměňuje v tvrdou hmotu, která nabývá pokračující hydratací větší pevnosti. Rychlost tvrdnutí je dána chemickým složením a jemností cementu. Tvrdnutí probíhá zpočátku intenzivně, později se tvrdnutí zpomaluje, až se po několika letech ustálí. Největší přírůstek pevnosti nastává do 28 dnů. Tuto pevnost považujeme za základní, stoprocentní, a označujeme ji $R_{c,28}$. Další nárůst pevnosti je velmi pomalý, velikost přírůstku pevnosti ovlivňuje prostředí a množství

tetrakalciumaluminátferritu v cementu. Pevnost cementu a betonu zjišťujeme za 28 dní, ta je pro hodnocení rozhodující. [20]

2.4.2.3 Objemová stálost

Hydratace, tuhnutí a tvrdnutí cementu jsou doprovázené určitými změnami objemu. Při tuhnutí a tvrdnutí na vzduchu dochází ke smršťování, při tvrdnutí pod vodou k zvětšování objemu. Po dobu tvrdnutí cementu mohou nastat i objemové změny, které by způsobily trhliny anebo úplný rozpad cementu (malt nebo betonu). [20]

2.4.2.4 Jemnost mletí

Jemnost mletí ovlivňuje více vlastností cementu. Čím je cement jemněji umletý, tím dříve nastává hydratace a nárůst pevností. Zlepšuje se plasticita a zpracovatelnost cementu. Kromě toho se zvyšuje trvanlivost a vodonepropustnost z něj vyrobených betonů. Jemnost mletí cementů má normou předepsané meze. Cementové zrna mají velikost od 2 do 200 μm. [20]

2.5 Portlandský slínek

Portlandský slínek je produkt pálení surovinové směsi. Má charakter tvrdých, spečených (slinutých) granul s velikostí obvykle 10 - 60 mm. Zrna (granule) slinku tvoří směs několika krystalických fázi a malého množstva sklovité fáze. Slínek se vyrábí pálením přesně připravené surovinové směsi při vysokých teplotách (do 1 450 °C) nad hranici slinutí.

2.5.1 Výroba slínku

Základní složky surovinové směsi na výrobu slinku jsou vápence a jíly, anebo hlíny, případně další. Výhodnou surovinou jsou vápence s obsahem jílů (slínité vápence, sline). Složení surovinové směsi se podle potřeb koriguje na požadované chemické složení slinku.

Chemické složení portlandského slinku vyjadřujeme formou obsahu oxidů prvků. Portlandský slínek obsahuje 4 hlavní prvky (oxidy). Je to CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Mimo uvedených jsou v menším množství přítomné i MgO, K_2O a Na_2O a některé další.

Tab. 4 Obvyklé chemické složení portlandského slínku

CaO	**MgO**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**$Na_2O + K_2O$**
62 - 67 %	0,5 - 4 %	19 - 24 %	4 - 8 %	1,5 - 4,5 %	0,4 - 1,1 %

Pálení slinku probíhá v cementářských, obvykle rotačních pecích. Šachtové pece jsou dnes používané len výjimečně. Rotační pece jsou šikmo skloněné ocelové válce se žáruvzdornou vyzdívkou. Mají průměr často víc jak 3 m a různou délku, např. 100 m. Otáčejí se okolo své osy přibližně jednou za minutu. Surovina se do pece vkládá na vyšším konci pece a postupně postupuje směrem dolů, proti proudu spalin z hořáků na spodním konci pece. V průběhu pálení nastává postupné zahřívání surovinové směsi až na maximální teplotu asi 1450 °C. Produktem výpalu je slínek.

Cílem výpalu je, aby zásaditý CaO z vápence bez zbytku chemicky zreagoval s ostatními (kyselými) oxidy SiO_2, Al_2O_3 a Fe_2O_3 na sloučeniny - křemičitany, hlinitany a

hlinitoželezitany vápenaté, tzv. slinkové minerály. Hlavní minerály, které ho tvoří, označujeme obvykle zkrácenými symboly C_3S, C_2S, C_3A a C_4AF.

V surovině procházející přes teplotní pásma s rostoucí teplotou postupně probíhají různé chemické a fyzikální procesy. Počáteční procesy probíhají už ve výměnících tepla, před vstupem suroviny do pece. V sušícím pásmu se surovina při teplotě do 200 ºC zbaví vlhkosti a fyzikálně vázané vody. Při vyšších teplotách se surovina zbavuje chemicky vázané vody, např. z jílových minerálů (500 – 600 ºC). Při teplotách 600 až 700 ºC se rozkládá $MgCO_3$ na MgO a při teplotě nad 900 ºC se začíná rozkládat $CaCO_3$ na CaO (kalcinační, anebo dekarbonatační pásmo). Při teplotách do přibližně 1 200 až 1 300 ºC vzniká převážně většina sloučenin C_2S, C_3A a C_4AF. Při vyšších teplotách, s maximem asi 1450 ºC vzniká C_3S (slinovací pásmo). Při teplotách nad 1 260 °C nastává slinování surovinové směsi, při čem se malá část surovinové směsi roztaví. Křemičitany vápenaté zůstávají pevné. [16]

Vznik jednotlivých minerálů v portlandskem slinku možno schematicky znázornit přibližnou rovnicí:

$$32\,CaO + 8\,SiO_2 + 3\,Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 6\,C_3S + 2\,C_2S + 2\,C_3A + C_4AF \qquad (17)$$

Zásaditý CaO pochází z vápenců; kyselé oxidy jako SiO_2 a Al_2O_3 z jílů, hlín, slínů apod.; Fe_2O_3 je přítomen ve hlínách. Surovinová směs musí mít vhodné chemické složení, aby vznikly požadované sloučeniny a v požadovaném množství. Souhrnně označujeme vzniklé sloučeniny jako slínkové minerály.

2.5.2 Mineralogické složení portlandského slinku

O konečných vlastnostech cementu rozhoduje více činitelů. Mezi významné činitele ovlivňujíce vlastnosti cementu patří mineralogické složení slinku, tedy druh a množství jednotlivých minerálů (chemických sloučenin), které ho tvoří. Dva cementy s přibližně stejným chemickým složením se mohou svými vlastnostmi lišit v důsledku rozdílného mineralogického složení.

Portlandský slínek obsahuje čtyři základné slínkové minerály. Slínkové minerály v portlandském slínku nejsou čisté sloučeniny, ale jsou částečně „znečistěné“ dalšími složkami.

Tab. 5 Hlavní minerály tvořící portlandský slínek a jejich obvyklé množství ve slínku [21]

název sloučeniny (silikátový a český)		**vzorec**	**označení**	**název minerálu**	**množství ve slínku (%)**
trikalcium silikát	křemičitan třivápenatý	$3\,CaO \cdot SiO_2$	C_3S	alit	45-60
dikalcium silikát	křemičitan divápenatý	$2\,CaO \cdot SiO_2$	β-C_2S	belit	15 - 30
trikalcium aluminát	hlinitan třivápenatý	$3\,CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	celit	3 - 15
tetrakalcium aluminoferit	hlinitoželezitan tetravápenatý	$4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF		10 - 20

Trikalciumsilikát – $3\,CaO \cdot SiO_2$ – čistý alit je stálý za teplot 1250 – 2070°C, jinak se rozkládá na belit a volné vápno. Reakce je pomalá, možnost zamezit rychlým chlazením. Množstvo alitu ovlivňuje rychlost tvrdnutí, začátek tuhnutí, hydratační teplo. Alit se vyskytuje v sedmy modifikacích (3 monoklinické, 3 triklinické a 1 romboedrická).

Dikalciumsilikát – $2\,CaO \cdot SiO_2$ – vyznačuje se pomalejším, ale déle trvajícím růstem pevností a menším vývinem hydratačního tepla. Belit má 4 modifikace (α,α´,β,γ). Při chlazení je nutné zabránit přeměně β na γ, jelikož γ-modifikace je hydraulicky neaktivní. U rychle chlazených slínků se vyskytuje určitý obsah α-modifikace, což se projevuje vysokými pevnostmi.

Trikalciumaluminát – $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ – vyznačuje se zvýšenou reaktivitou s vodou, a tím i rychlým tuhnutím, tvrdnutím a rychlým vývojem hydratačního tepla.

Tetrakalciumaluminoferit – $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe2O_3$ – vyznačuje se pomalejším růstem pevnosti a nižším vývinem hydratačního tepla.

Vedlejší složky:

Volné vápno – vzniká rozpadem alitu, nebo jako nezreagované CaO ze surovin. Obsah by neměl překročit 2,5%, jinak hrozí rozpad slínku v důsledku objemových změn.

Oxid hořečnatý MgO – vyskytuje se jako volné MgO ve formě periklasu nebo jako součást tuhých roztoků ferrialuminátové fáze nebo alitu. Periklas je nežádoucí, protože slínek opožděně reaguje s vodou, která je doprovázená objemovou změnou.

Sklovitá fáze – složená z CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, malého množství MgO a oxidů alkalických kovů. Obsah ve slínku se pohybuje kolem 5-15% a je závislý na podmínkách a rychlosti chlazení slínku. [16]

2.6 Legislativa

Na základě zpřísnění požadavků na ochranu zdraví člověka byla přijata Směrnice evropského parlamentu a rady 2003/53/es_ze dne 18. června 2003, kterou se po dvacáté šesté mění směrnice Rady 76/769/EHS týkající se omezení uvádění určitých nebezpečných látek a přípravků na trh a jejich používání (nonylfenol, nonylfenol ethoxylát a cement). V dodatku této směrnice je tedy jako 47. látka uveden cement. Tato směrnice byla do české legislativy implementována jako Vyhláška č. 221/2004 Sb. ze 14. 4. 2004, kterou se stanoví seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno. Následující druhy omezení jsou převzaty ze směrnice EU:

- Cement a přípravky obsahující cement se nesmějí používat ani uvádět na trh, jestliže po smíchání s vodou obsahují více než 0,0002 % rozpustného šestimocného chromu vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu.
- Jestliže se použijí redukční činidla, musí být obal cementu nebo přípravků obsahujících cement čitelně a nesmazatelně označen informacemi o datu balení,

jakož i údaj o podmínkách a době skladování vhodných pro zachování aktivity redukčního činidla a udržení obsahu rozpustného šestimocného chromu pod limitem uvedeným v odstavci 1, a to bez dotčení ustanovení hlavy II a IV zákona.

- Odchylně se odstavce 1 a 2 nepoužijí pro uvádění na trh a používání v kontrolovaných uzavřených a plně automatizovaných procesech, v nichž s cementem a přípravky obsahujícími cement manipulují pouze strojní zařízení a v nichž není možný styk s pokožkou. [22]

2.7 Potenciální zdroje chromu

Množství celkového chrómu a rozpustného šestimocného chrómu, který se nachází ve slínku a v cementu může pocházet z několika zdrojů, jak je uvedené v této části.

2.7.1 Suroviny

Všechny těžené suroviny pro výrobu cementu obsahují velmi malé anebo stopové množství chromu, který je jedním z prvků zemské kůry. Rostoucí využívání vedlejších surovin jako jsou hutnické strusky, spaliny, vápenný kal atd., mohou přispět dalším množstvím.

Množství celkového chromu se liší podle druhu a původu. Typické hodnoty jsou uvedené v tab. 6. Většina těžebních surovin neobsahuje vodorozpustný chróm (VI). Chrom je obvykle v oxidačním čísle Cr^{III}. [23]

Tab. 6 Obsah chromu v základních surovinách pro výrobu cementu [23]

surovina	**celková koncentrace chromu**		
	ATILH 2003	Bhatty 1993*	Sprung and Rechenberg 1994
vápenec	2-20 ppm	1,2-16 ppm	0,7-12 g/t
jíl	50-200 ppm	90-109 ppm	20-90 g/t
slín	50-200 ppm	NA	NA
oxid železnatý	20-450 ppm	NA	NA
mill scale	5000-50000 ppm	NA	NA
písek	50-40000 ppm	NA	NA
popílek	200-250 ppm	NA	NA
bauxit	200-1100 ppm	NA	NA

*Bhatty references 1992 Environmental Toxicology Institute report
ATILH – Association Technique de L´Industrie des Liants Hydraliques
NA – neposkytnuté hodnoty

2.7.2 Paliva

V cementovém průmyslu se využívá mnoho druhů paliva. Obsah chromu se bude lišit od zvoleného druhu. Uhlí přispívá k celkovému chrómu minimálně, zatím co ostatní doplňkové paliva přispívají mnohem víc (tab. 7). [23]

Tab. 7 Obsah chromu v palivu [23]

palivo	celková koncentrace chromu		
	ATILH 2003	Bhatty 1993*	Sprung and Rechenberg 1994
Fosílne palivá (uhlí, ropa)	0-100 ppm	5-80 ppm (uhlí)	1 - 50 g/t (uhlí)
Hnedé uhlí, koks a pod.	0-280 ppm	NA	2,3 – 6,1 g/t (hnedé uhlí)
produkty	0-400 ppm	NA	97 g/t (pneumatiky)

*Bhatty references 1992 Environmental Toxicology Institute report
ATILH – Association Technique de L´Industrie des Liants Hydraliques
NA – neposkytnuté hodnoty

2.7.3 Žáruvzdorné materiály

V současné době se převážně využívají materiály s nízkým obsahem chromu. V cementové peci byly používány cihly s vysokým obsahem chromu. Použití tohoto žáruvzdorného materiálu může přispět k nárustu celkového chromu ve slínku po dobu prvního použití pece (Klemm 1994). Klemm (2000) doplňuje, že tyto cihly by mohly přispět k Cr^{VI} v průběhu jeho životnosti v rotační peci. Chrom vázaný v žáruvzdorných cihlách bol vystavený slinku a reaktivním alkáliím cirkulujícím v proudu plynu v horké peci.

Chemické reakce, které zde probíhají, mohou mít za následek to, že velké množství trojmocného chromu bude oxidovat na šestimocný a vytvoření alkalických chromanů a chromanu vápenatého. Chroman draselný a chroman sodný jsou velmi dobře rozpustné ve vodě, zatímco chroman vápenatý má omezenou rozpustnost. [23]

2.7.4 Drtiče

Jestli jsou nástroje pro drcení a broušení vyrobené ze slitin chromu, může dojít k nárustu chromu v cementu. Klemm (1994) uvádí, že pokud slitina obsahuje 17 – 28 % chromu, obsah šestimocného chromu se ve slinku může zvýšit až dvojnásobně.

Vzhledem k omezování použití těchto materiálu v posledních letech je tato varianta málo pravděpodobná. [23]

2.7.5 Aditiva

Aditiva jako je sádra, pucolány, vysokopecní struska, minerální složky a regulátory mohou být potenciálním zdrojem chromu. ATILH (Association Technique de L´Industrie des Liants Hydraliques) (2003) podává zprávu o obsahu chromu v sádrovci 3,3 - 33 ppm. [23]

2.8 Tvorba šestimocného chromu při výrobě cementu

Tvorba šestimocného chromu v peci při výrobě cementu závisí především na množství kyslíku a obsahu alkálií. Vstupní suroviny představují v převážné většině zdroj Cr^{III}. Podmínky v peci zahrnují velké množství CaO, volného vápna a alkálií.

Tyto podmínky jsou příznivé pro oxidaci chromu na Cr^{VI}. Množství zoxidovaného chromu bude záviset od tlaku kyslíku v atmosféře pece. Tento postup je podobný výrobě chromanu sodného reakcí chromové rudy $[(Mg,Fe^{II})(Cr,Al,Fe^{III})_2O_4]$ s uhličitanem sodným a volným vápnem pečeným v rotační peci při teplotě vzduchu okolo 1200 °C.

Mishulovich (1995) v laboratorních cvičeních poukázal na vztah mezi stupněm oxidace a obsahem kyslíku, a dospěl k závěru, že omezení kyslíku v zóně hoření snižuje tvorbu šestimocného chromu ve slínku.

Lizarraga (2003) poznamenal, že při nedostatečném pálení slinku vzniká menší množství Cr^{VI}, co podporuje tvrzení, že oxidace chromu a vznik toxického chromu (VI) probíhá v zóně hoření.

Kvůli přezkoumání možností redukce šestimocného chromu ve slinku byla vykonaná řada testů, a to uzpůsobenými redukčními podmínkami v peci. Ty se dosáhly přidáním vykuřovacího oleje do chladiče, koksu na různé pozice v předehřívači a vstupních surovin v různém poměru. Tímto způsobem se podařilo stanovit obsah Cr^{VI}, avšak provozní komplikace byly mnohem větší, než by bylo přidání síranu železnatého do cementu a tím následná redukce Cr^{VI}.

Chrom se nevyskytuje pouze jako alkalický chroman. Jeho část je obsažena i v tuhých roztocích slínkových minerálech (tab. 8) v závislosti na podmínkách hoření. Johansen (1993) dospěl k závěru, že Cr^{III} oxiduje na Cr^{VI} při teplotě okolo 700 °C a při teplotě okolo 1400 °C se zpětně redukuje na Cr^{III}. Relativní rozložení chromu ve slínku páleného při různých teplotách a různých oxidačních podmínkách poskytuje tab. 9. [23]

Tab. 8 Obsah chromu v jednotlivých slínkových minerálech (Hornain 1971) [23]

Obsah chromu v slínkových minerálech (%)			
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
0,39	0,87	0,04	0,55

Tab. 9 Rozložení chromu ve slínkových fázích (ATILH 2003) [23]

hořící atmosféra	**teplota** (°C)	**obsah chromu v slínkových minerálech (%)**			
		alit C_3S	**belit** C_2S	**intersticiální fáze** (C_3A a C_4AF)	**kovový Cr**
oxidační	1450	50	20	30	-
	1500	40	25	35	-
	1550	40	25	35	-
	1600	40	20	40	-
mírně redukční	1450	25	5	20	50
	1500	30	5	20	45
	1550	45	5	20	25
	1600	40	5	45	10

2.9 Možné způsoby redukce šestimocného chromu

2.9.1 Síran železnatý a přírodní zeolit

Vynález se týká snížení obsahu chromu Cr^{VI} přídavkem aktivní přísady do cementu, čímž se dosáhne výrazné snížení množství vyluhovatelných sloučenin Cr^{VI}, které by mohli být při styku s pokožkou příčinou poškození zdraví.

Ke snížení obsahu Cr^{VI} může přispět přísada, která obsahuje 10 až 75 % hm. hydrátu síranu železnatého a do 100 % hm. přírodního zeolitu.

Způsob snížení vodorozpustného chromu Cr^{VI} v cementu spočívá v přídavku aktivní přísady na báze přírodního zeolitu a technických hydrátů síranu železnatého v množství do 5% hm. v závislosti na obsahu Cr^{VI} v cementu a od obsahu síranu železnatého v přísadě. Přídavek redukční přísady k cementu vyžaduje následní homogenizaci. Výhodné je přidávat redukční přísadu do mlýnu podél mletí cementu. Přísada obsahuje kromě redukční složky – krystalohydrátů síranu železnatého – povrchově aktivní přírodní surovinu – zeolit. Vhodnou kombinací těchto dvou složek je možné snížit obsah vodorozpustného Cr^{VI} účinněji jako samotným síranem železnatým.

Další velkou výhodou je lehká manipulace s touto přísadou, lehké dávkování a možnost dlouhodobého skladování bez snížení redukčního účinku. Přídavek zeolitu vzhledem na své pucolánové vlastnosti neovlivňuje negativní užitkové vlastnosti cementu.

Vlastnosti vyrobeného a připraveného cementu vyhovují požadavkům podle EN 197 – 1: 2002 – obsah vodorozpustného chromu v cementu je pod hodnotu 2 ppm. Uskutečnění tohoto vynálezu vyžaduje dodateční investiční náklady na manipulaci, skladování a dávkování směsi do výrobní linky. Tyto náklady však nejsou vysoké. [24]

2.9.2 ConcreCem

ConcreCem byl vyvíjen zvlášť k vylepšení vlastností betonu a malty. ConcreCem je jemná, prachovitá přísada, složená z alkalických a zemitých alkalických látek a ze syntetických zeolitů, obohacená komplexní proaktivní látkou, která konečnému výrobku dodává jeho jedinečné vlastnosti.

ConcreCem, přidán do betonu a malty, vylepšuje jejich pevnost a pružnost. Přidáním prostředku ConcreCem se do značné míry zvyšuje neprostupnost materiálu vůči vodě, solím a kyselinám, přispívá dále k odolnosti vůči vysokým teplotám, stejně jako vylepšuje další vlastnosti hotového výrobku. ConcreCem může zredukovat toxický chrom (VI) na neškodný chróm (III). [25]

2.9.3 Ligninsulfonáty

Ligninsulfonáty jsou soli kyseliny ligninsulfonové, deriváty nativního ligninu, rostoucího ve dřevu. Mají základní fenolickou strukturu, přičemž se etherifikací fenolové OH^- skupiny překryje silný fenolový charakter. Jako vysokomolekulární přírodní látky jsou ligninsulfonáty nejednotné polymery, sestávající ze směsi molekul různého stupně kondenzace.

Tato studie popisuje řešení, jak se pomocí lignisulfonátů snižuje obsah Cr^{VI} při přídavku vody k cementu. Není rozhodující, ve kterém kroku výroby cementu se tato přísada přidává. Ligninsulfonát se může přidávat v suché běžně prodávané práškové směsi, a také jako roztok.

Jak působí ligninsulfonáty na vodorozpustný Cr^{VI}, není zatím vysvětleno. Bylo zjištěno, že se má přidávat 300 mg ligninsulfonátu na mg Cr^{VI} za předpokladu, že cement obsahuje asi 0,0005 až 0,0015 mg, popřípadě, že je v cementu obsaženo až asi 0,04 % hm. vodorozpustného chromu (VI). Jestliže je přítomno více nebo méně vodorozpustného Cr^{VI}, může se množství ligninsulfonátu přidávat v příslušně přizpůsobených množstvích.

Druhy ligninsulfonátů, které se nacházejí na trhu ve velkém množství, jako například natriumligninsulfonáty, kalciumlignisulfonáty, feroligninsulfonáty a ferochromligninsulfonáty atd., se v zásadě nehodí pro zmenšení alergického účinku Cr^{VI}, rozpustného ve vodě. V rámci tohoto objevu se zjistilo, že feroligninsulfonáty redukují Cr^{VI} účinněji než jiné typy ligninsulfonátů, takže jsou při stejném účinku nutná menší množství. [26]

2.9.4 Redukce chromu v odpadních vodách

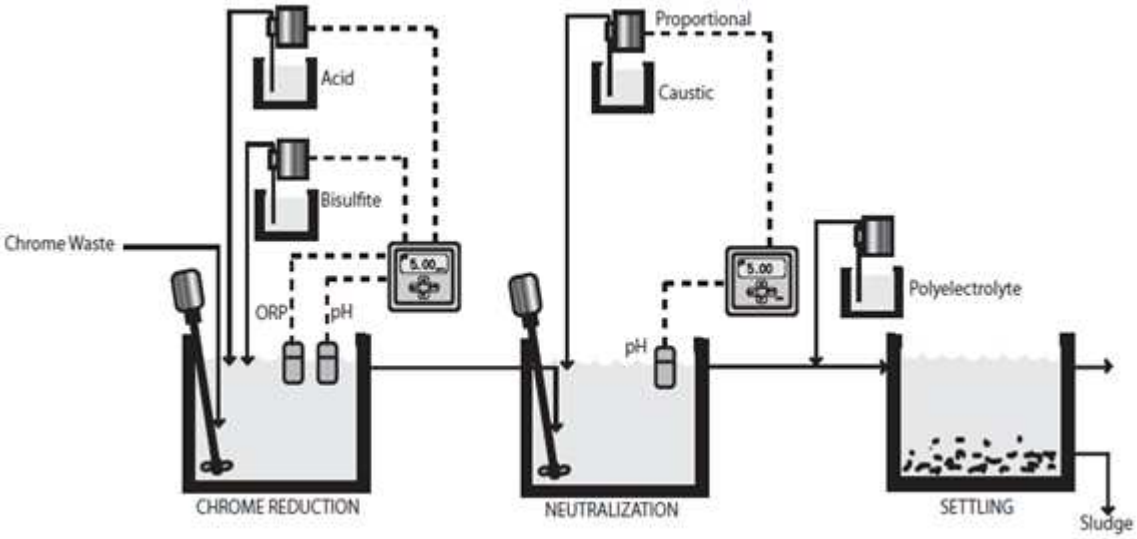
Odpadní vody obsahující šestimocní chróm jsou zpravidla zpracovávané ve dvou etapách. V první etapě dochází ke změně šestimocného chrómu na trojmocný. Ten se postupně naváže na hydroxid ve druhé etapě. Výsledkem procesu je netoxická sraženina hydroxidu chromitého.

1. etapa – redukce šestimocného chrómu na trojmocný

Nejběžnějšími metodami na redukci šestimocného chrómu je použití redukčních činidel jako je oxid siřičitý SO_2, hydrogensíran sodný $NaHSO_3$ anebo disiřičitan sodný $Na_2S_2O_5$. Následující rovnice vystihuje reakci při použití oxidu siřičitého:

$$3\,SO_2 + 2\,H_2CrO_4 + 3\,H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O \qquad (18)$$

Reakce probíhá při pH 2-3. Toho se dosáhne pomocí přídavku kyseliny sírové. Jakmile je pH dosaženo, oxidačně-redukční potenciál (ORP) je pevně stanovený. Typický rozsah je od 200 – 300 mV. Konec reakce je doprovázen prudkým poklesem ORP na rozmezí 20 – 50 mV.



Obr. 3 Uspořádaní systému při redukci šestimocného chrómu

2. etapa

Po ukončení reakce v 1. etapě se z důvodu zvýšení pH na hodnotu 8 anebo vyšší, přidá k odpadní vodě hydroxid vápenatý, čímž dojde k vysrážení hydroxidu chromitého. Tato sraženina může být následně jednoduše separovaná a zlikvidovaná. Následující reakce popisuje proces srážení

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Ca(OH)_2 \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 3\,CaSO_4 \qquad (19)$$

Hlavním nedostatkem této metody je potřeba snížení pH v odpadních vodách na hodnotu 2-3, kvůli rychlé a úplné redukci. Před vypouštěním se kyselé vody musí opět zneutralizovat, což vyžaduje velikou spotřebu chemických látek, a tím nárůst množství odpadních kalů. [27]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Redukce šestimocného chromu se dá zajistit několika metodami:

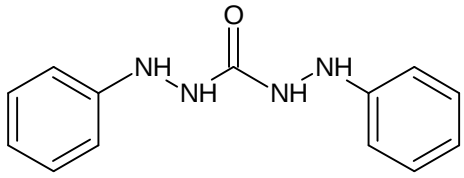
- převést rozpustný chroman na nerozpustnou sloučeninu
- redukovat šestimocný chrom v odpadních vodách přídavkem redukčního činidla
- redukovat šestimocný chrom přímo při výrobě cementu přídavkem vhodného redukčního činidla

Chromany tvoří nerozpustné sloučeniny s barnatými, olovnatými a stříbrnými sloučeninami. Vzhledem k toxicitě a ceně těchto sloučenin byla tato možnost redukce zamítnuta.

Anorganické sloučeniny šestimocného chromu lze redukovat přídavkem redukčních přísad, jako jsou ethanol, ligninsulfonáty, kyselina askorbová, siřičitany, jodidy, atd. Hlavním cílem této práce je najít vhodnou redukční přísadu šestimocného chromu a pozorovat její vliv na šestimocný chrom.

3.1 Metoda UV/VIS spektrofotometrie

Princip stanovení obsahu šestimocného chromu v cementech je chemická reakce 1,5-difenylkarbazidu (obr. 4) na 1,5-difenylkarbazon, který s chromany nebo dichromany v kyselém vodním prostředí tvoří červeno-fialově zbarvený komplex. Absorbance zabarveného roztoku je v lineárním vztahu s koncentrací šestimocného chromu a měří se fotometricky při vlnové délce 540 nm.



Obr. 4 Chemický vzorec 1,5-difenylkarbazidu

3.1.1 Přístrojové vybavení

Na měření absorbance byl používán Spektrofotometr HACH LANGE DR 2800. Tento přístroj je schopný měřit absorbanci v rozsahu vlnové délky 340 – 900 nm.

Obr. 5 Spektrofotometr HACH LANGE DR 2800

3.1.2 Příprava roztoků pro měření

Indikátor:

0,125 g 1,5-difenylkarbazidu bylo rozpuštěno v 25 cm^3 acetonu v 50 cm^3 odměrné baňce. Po rozpuštění se baňka doplní acetonem po risku. Roztok uložený v chladu vydrží 1 týden. [28]

Standrardní roztok $K_2Cr_2O_7$ (50 mg/l):

V odměrné baňce 1000 cm3 bylo rozpuštěno 0,1414 g K2Cr2O7 a baňka byla doplněná destilovanou vodou po značku. Takto připravený roztok bylo možné používat 1 měsíc. [28]

Standrardní roztok $K_2Cr_2O_7$ (5 mg/l):

Z roztoku K2Cr2O7 (50 mg/l) bylo odpipetováno 50 cm3 do 500 ml odměrné baňky, která byla doplněná destilovanou vodou po risku. Takto připravený roztok bylo možné používat 1 měsíc. [28]

0,04 $mol.dm^{-3}$ kyselina chlorovodíková:

Do 100 cm^3 odměrné baňky bylo odpipetováno vypočítané množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové (0,35 cm^3) a baňka byla doplněna destilovanou vodou po risku. [28]

1 $mol.dm^{-3}$ kyselina chlorovodíková:

Do 250 cm^3 odměrné baňky bylo odpipetováno vypočítané množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové (22,07 cm^3) a baňka byla doplněna destilovanou vodou po risku. [28]

3.1.3 Kalibrační křivka

Kalibrační křivka se sestrojí z naměřených hodnot absorbance z připravených kalibračních roztoků.

Příprava kalibračních roztoků

Do 50 cm^3 odměrných baněk se postupně odpipetovalo 1; 2; 3; 4; 5; 10 a 15 cm^3 z připraveného standardního roztoku $K_2Cr_2O_7$ o koncentraci 5 mg/l. Do odměrných baněk se přidalo 5 cm^3 indikátoru 1,5-difenylkarbazidu a 5 cm^3 0,04 $mol.dm^{-3}$ HCl. Roztok se promíchal a doplnil destilovanou vodou po značku. Takto připravené roztoky obsahovaly 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1 a 1,5 mg $Cr^{VI}.dm^{-3}$. [28]

Měření absorbance

Hodnoty absorbance byly měřené při 540 nm. Měření je vhodné provádět v rozmezí 15-30 min od přídavku indikátoru, vzhledem k délce doby tvorby komplexu. Výkyvy v měření lze eliminovat měřením kalibrační křivky u všech komplexu po stejné době. [28]

3.1.4 Příprava vzorku pro stanovení koncentrace Cr^{VI}

Cílem práce bylo snížit obsah šestimocného chromu v cementu. Řešením bylo přidat vhodné redukční činidlo. Jako první byla změřena koncentrace v neredukovaném cementu a následně byly změřené koncentrace chromu v cementu s redukčními přísadami.

Výluh

Do kádinky o objemu 100 cm^3 bylo převedeno 25 g cementu a přidáno 25 cm^3 H_2O. Směs byla míchána pomocí míchadla nebo třepačky po dobu 15 min. Suspenze byla odfiltrována suchým filtrem do suché odsávací baňky.

Měření absorbance

Do kádinky 100 cm^3 bylo převedeno 5 cm^3 filtrátu. K filtrátu bylo přidáno 5 cm^3 indikátoru 1,5-difenylkarbazidu a 20 cm^3 H_2O. Roztok byl zamíchán a jeho pH bylo upraveno roztokem 1 $mol.dm^{-3}$ HCl na rozmezí hodnot 2,1 – 2,5. Úprava pH musí být provedena do 30 sekund od přídavku indikátoru. Roztok byl následně převeden do odměrné baňky 50 cm^3 a doplněn destilovanou vodou po značku. Absorbance byla změřena po 20 minutách. [28]

3.1.5 Výpočet koncentrace Cr^{VI}

Pro výpočet koncentrace šestimocného chromu v cementu byl použít vztah *(20)* [28]:

$$K = c \cdot \left(\frac{V_3}{V_2}\right) \cdot \left(\frac{V_1}{M}\right) \cdot 10^{-4} \qquad (20)$$

K	obsah Cr^{VI} v cemente (hm. %)
c	koncentrace Cr^{VI} odečtená z kalibrační křivky (mg/l)
V_3	objem odměrné baňky (cm^3)
V_2	objem filtrátu odebraného pro stanovení (cm^3)
V_1	objem vody v pastě (cm^3)
M	hmotnost cementu (g)
V_3/ V_2	faktor ředění
V_1/M	vodní součinitel

3.2 Měření pevnosti

Hlavním cílem práce bylo najít vhodné redukční činidlo pro šestimocný chrom. To však může negativně ovlivnit mechanické vlastnosti. Z toho důvodu byla prováděna měření pevnosti v tlaku a ohybu na trámečcích podle normy STN EN 196-1: Metody zkoušení cementu. Část 1: Stanovení pevnosti.

Výroba cementové pasty

Pro výrobu trámečků z cementové pasty byl zvolen vodní součinitel 0,35. Do nádoby bylo odváženo 420 g cementu a opatrně přilito 147 cm^3 H_2O. Směs byla důkladně promíchána 15 minut.

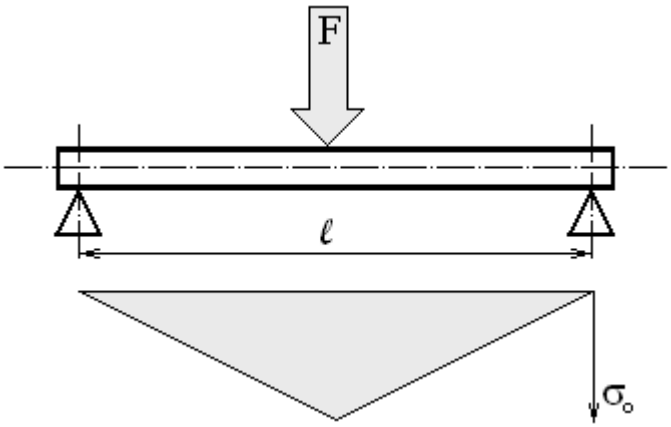
Výroba zkušebních těles

Zkušební tělesa se vyrábějí bezprostředně po zamíchání malty. Do formy připevněné ke zhutňovacímu stolečku se přímo z nádoby plní jednotlivé oddíly formy prvou vrstvou malty, která se zhutní 60 nárazy zhutňovacího stolečku. Potom se forma naplní druhou vrstvou malty, přičemž malta musí převyšovat formu, zhutní se dalšími 60 nárazy. Forma se opatrně odebere ze zhutňovacího stolečku. Povrch zkušebního tělesa se uhladí. Zbytek malty, která zůstala po vyhlazení na okrajích formy, se setře.

3.2.1 Tříbodový ohyb

Při zkoušce tříbodovým ohybem je zkušební těleso podepřeno jako nosník dvěma podpěrami a konstantní rychlostí prohýbáno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomí. Rozložení napětí na povrchu vzorku během tříbodového ohybu je znázorněno na obr. 6. Jak je z tohoto schematického obrázku vidět, ohybové napětí lineárně roste z nulové hodnoty (místo kontaktu vzorku s podporami) do místa maximálního ohybového napětí, které se nachází v polovině délky podpor. Ohybové napětí je závislé na aktuální zatěžovací síle F. Výpočet maximálního ohybového napětí na povrchu vzorku, u zkoušky tříbodovým ohybem, je uveden ve vzorci *(21)*. [29]

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot l}{4W_0} \qquad (21)$$



Obr. 6 Rozložení ohybového napětí na povrchu vzorku tříbodovým ohybem [29]

3.2.2 Pevnost v tlaku

Zkouška se provádí na polovinách trámečků, které vznikly po zkoušce pevnosti v ohybu. Poloviny trámečků se vloží kolmo na směr hutnění mezi ocelové. Měří se maximální tlaková síla potřebná na porušení struktury prvku. Z naměřených hodnot se stanoví průměrná pevnost cementu v tlaku.

Při tlakové zkoušce působí síla v ose zkušebního tělíska, ale má opačný smysl než při zkoušce tahem. Provádí se hlavně u křehkých materiálů namáhaných na tlak – např. u litiny, ložiskových kovů, apod. a u stavebních materiálů (cihly, beton, kámen apod.). Pro houževnatý a tvárný materiál má tato zkouška velmi omezený význam, většinou se provádí jako zkouška technologická.

Křehké materiály se při zkoušce poruší náhle, téměř bez předchozí deformace, a to v rovinách, kde tangenciální napětí dosáhne maximální hodnoty, tj. pod úhlem 45 stupňů. V tomto případě odpovídá smluvní napětí při lomu (porušení) pevnosti materiálu v tlaku σ_{pd}:

$$\sigma_{pd} = \frac{F_{max}}{S_0}, \qquad (22)$$

kde F_{max} je maximální zatěžující síla a S_0 je původní průřez.

Houževnaté, tvárné materiály naproti tomu vykazují určité deformace, takže je možné – obdobným způsobem jako u zkoušky tahem – stanovit z průběhu pracovního diagramu smluvní mez kluzu v tlaku. [30]

Obr. 7 Hydraulický lis pro mechanické testování (BETONSYSTEM DESTTEST 3310) [31]

3.3 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je optická nedestruktivní analytická metoda, která se využívá pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, a také pro stanovení anorganických látek. Měření IR spektra lze provést u látek všech fyzikálních skupenství, v substanci, v roztoku i ve směsi. Infračervená mikroskopie měří pohlcení infračerveného záření o různých vlnových délkách v rozsahu 0,78 – 1 000 mm. Závislost intenzity absorpce na vlnové délce se vyjadřuje jako závislost absorpce na převrácené hodnotě vlnové délky, tj. vlnočet. Rozsah vlnočtů je ve škále 12 800 – 10 cm^{-1}. Celá oblast IR rozdělena do tří částí:

1. blízká IR oblast 12 800 – 4 000 cm^{-1}
2. střední IR oblast 4 000 – 200 cm-1
3. daleká IR oblast 200 – 10 cm-1

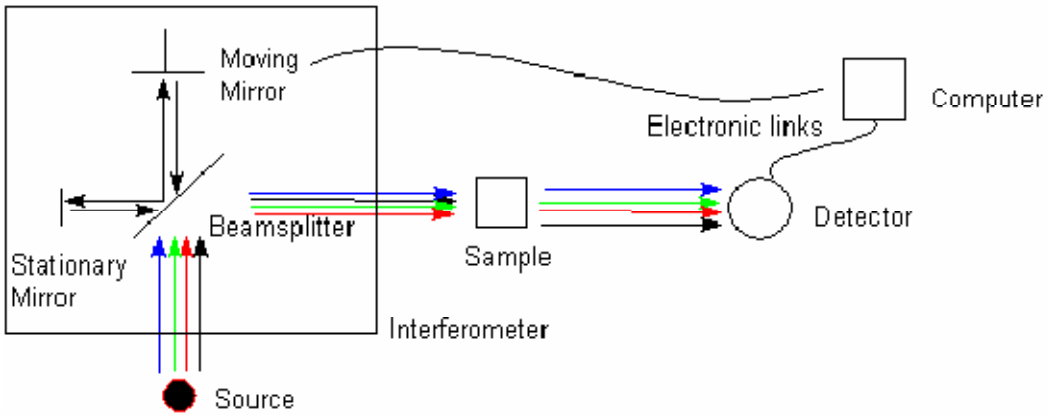
Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází k absorpci, dopadající polychromatické IR záření je z částí vzorkem pohlceno a část ho vzorkem prochází. Molekuly pohlcují pouze takové fotony, které vyhovují Bohrově resonanční podmínce, to znamená, že energie je shodná (je v rezonanci) s rozdílem energie nějakých dvou vibračních, nebo rotačně vibračních stavů molekuly.

Je-li splněna Bohrova rezonanční podmínka, pak molekula při interakci s fotonem využije jeho energii k přechodu z nižší vibrační hladiny na hladinu vyšší. Při dopadu záření na vzorek

a po následném průchodu vzorkem chybějí v záření fotony, které byly v důsledku rezonanční absorpce vzorkem pohlceny. Projevy absorpce se experimentálně zkoumají porovnáním spektrálního složení dopadajícího a vystupujícího záření. [32]

Infračervené spektrometry využívající Fourierovu transformaci pracují na principu interference záření a měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Výsledkem je jednopaprskové spektrum, závislost intenzit signálu na vlnočtu záření, vyjadřovaného nejčastěji v tzv. reciprokých centimetrech (cm^{-1}). [33]

Stanovení bylo provedeno pomocí FT-IR analyzátoru (Nicolet Impact 400) s použitím techniky KBr tablet. Vzorek byl rozdrcen na prášek a ten byl poté smíchán s práškovým KBr v achátové misce v poměru 1 : 100. Tato směs byla rovnoměrně nasypána do lisovací formy a byla vystavena po dobu 20 s tlaku 40 kPa a následně po dobu 30 s tlaku 80 kPa na ručním lisu. Nakonec byla tableta opatrně vyjmuta z formy a umístěna do držáku pro měření na IR spektrometru.



Obr. 8 Schéma FTIT spektrometru [33]

3.4 XRD

Rentgenové záření při dopadu na látku se z malé části odráží a rozptyluje, z větší části však vstupuje do látky, kde se rozptyl opakuje na částicích mřížkových rovin krystalických struktur. Při určitém úhlu dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky. Tento jev se řídí Braggovou rovnicí pro reflexy rentgenového záření na krystalové mřížce. Ze změřeného úhlu lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření do Braggovy rovnice.

Z hodnoty mřížkových vzdáleností se vypočítá délka hran základní buňky, tj. mřížková konstanta, která charakterizuje krystalovou soustavu [34].

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (23)$$

n = řád reflexe
λ = vlnová délka rentgenového záření (m)
d = mezirovinná vzdálenost krystalu (m)
θ = Braggův úhel

Vzorky byly měřeny za těchto podmínek: skenovací osa – Gonio; počáteční pozice [°2θ] 5; konečná pozice [°2θ] 90; velikost jednotlivých kroků [°2θ] 0,013; čas skenu jednoho kroku [s] 95,880; materiál anody – Cu; K-Alpha1 [Å] 1.5406; K-Alpha2 [Å] 1.54443; nastavení

generátoru – 40 mA, 45 kV. Změna podmínek u některých měření je uvedena při výsledcích. Výsledky jsou měřeny metodou RIR (reference intensity ratio) - semikvantitativná analýza je založená na základe porovnání s referenčnými vnitřními standarty (napr. α-Al_2O_3).

Obr. 9 Rentgenový difraktometr, převzato z [35]

3.5 Isoperibolická kalorimetrie

Jednou z možností, jak měřit tepelné procesy hydratace portlandského cementu, je využít isoperibolický kalorimetr.

Hydratační teplo je energie, která se uvolňuje při reakci složek cementu s vodou. Vlastní vývoj hydratačního tepla cementu lze rozdělit do tří časových úseků: v prvním období bezprostředně po smíchání cementu s vodou dochází k rozpouštění slínkových minerálů a síranu vápenatého a rychlé tvorbě tenké vrstvy hydratačních produktů na povrchu reagujících částic. Při tomto pochodu se uvolní malá část z celkového hydratačního tepla. Ve druhém období se hydratace výrazně zpomalí. Cementová kaše zůstává stále plastická, po chvíli se naruší vrstva hydratačních produktů, čímž se hydratace zrychlí a zvětší se i rychlost uvolňování hydratačního tepla. Vytváří se pevná struktura, kaše tuhne a tvrdne. Ve třetím období se reakce slínkových minerálů s vodou postupně zpomaluje a zmenšuje se tím i rychlost vývinu hydratačního tepla. [38]

Měření probíhalo v polystyrénových kelímcích o objemu 200 cm^3, kde bylo odváženo cca 300 g cementové pasty. Kelímek se vzorkem byl poté umístěn do termoizolačního obalu, který byl uzavřen polystyrénovým víčkem. Následně byl do směsi zasunut termočlánek připojený k počítači zaznamenávající teplotu jednotlivých vzorků.

Obr. 10 Isoperibolická kalorimetrie

3.6 SEM

Skenovací elektronový mikroskop využívá sekundární elektrony (SE) na pozorování vyšetřovaného povrchu. Jeho výhodou je velká hloubka ostrosti, která je větší jako při světelném mikroskope při stejném zvětšení. Další výhodou je trojrozměrný obraz, který je možno lehce interpretovat. Obraz ve skenovacím elektronovém mikroskopu je vytvořený řádkováním (rastrováním) úzkého paprsku elektronů po povrchu vzorku. Podmínkou úspěšných a kvalitních výsledků je dokonalý preparát, čistota mikroskopu a dostatečné vákuum. Na preparát jsou kladeny vysoké nároky; musí být suchý, vodivý, mechanicky pevný a stabilní, nesmí být poškozený, či už manipulací anebo metodickým postupem, a povrch preparátu musí být opticky přístupný, tj. z povrchu musí být odstraněny nečistoty. Na nevodivých preparátech se v rastrovacím elektronovém mikroskopu hromadí záporný elektrický náboj, který svým artificiálním elektrickým polem působí rušivě. Obraz místy ztrácí kontrast a rozličně se deformuje. Aby k těmto jevům nedocházelo, povrch nevodivých preparátů se pokrývá velmi tenkou (20-30 nm) vrstvou kovu.

Kontrast je vytvářen rozdílnou topografií povrchu (reliéfní kontrast) a různým protonovým číslem vzorku (materiálový kontrast). Náboj na povrchu vzorku způsobuje napěťový kontrast. Změna urychlujícího napětí mění hloubku penetrace, čím se mění distribuce elektronů interagujících se vzorkem. Hloubka penetrace elektronů do vzorku závisí na atomové hmotnosti vzorku, protonového čísla, hustoty materiálu a urychlujícího napětí. Průměrná hloubka, ze které vycházejí sekundární elektrony je 50–500 Å. Bodová EDX analýza detekuje zastoupení prvků v kruhové oblasti s průměrem 0,01 μm na povrchu vzorku. Vzhledem k velikosti interakčního objemu, který je při použitých experimentálních podmínkách zhruba 3 μm, což je zřejmě více, než je tloušťka analyzované vrstvy krystalů, mohou být detekováný i prvky z jiných hloubek.

Objem, ze kterého vycházeji elektrony po interakci se vzorkem, má hruškovitý tvar. Při poklese urychlujícího napětí anebo při růstu protonového čísla se hruškovitý tvar mění na polokouli. Úhel mezi primárním paprskem a povrchem vzorku sehrává velmi důležitou úlohu při emisi signálu. Změna o jeden anebo dva stupně může způsobit značnou změnu jasnosti a kontrastu. [40]

V této práci byla použita skenovací elektronová mikroskopie typu JEOL JSM-7600F s energodisperzním analyzátorem rentgenového záření (EDX). Výsledky byly získány na vybraných místech díky použití systému Oxford Instruments INCA. Samotná struktura byla pozorována na lomových plochách. Vzorky byly před analýzou opatřené vodivou páskou a pozlaceny.

Obr. 11 SEM, převzato z [31]

3.7 ICP-MS

Metoda ICP-MS je víceprvková analytická metoda, která má pro většinu prvků výrazně nižší meze detekce než běžné analytické metody. Je vhodná zejména pro utrastopovou analýzu.

Metoda ICP-MS využívá vysokoteplotního ICP zdroje, který převádí atomy prvků obsažených ve vzorku na ionty, které jsou následně separovány a detekovány hmotnostním spektrometrem.

V plazmatu je ionizován zředěný roztok nebo odpařený vzorek. Malým otvorem, tzv. sampling a skimmer kónusem, ionty vstupují do vakuového prostoru s elektromagnetickými čočkami, kvadrupólovým hmotnostním filtrem a elektronásobičovým detektorem. Elektromagnetické čočky usměrňují tok iontů tak, aby ionty obešly překážku, která brání pronikání rušivých fotonů z plazmatu na detektor. Následně jsou ionty v kvadrupólovém filtru rozkmitány tak, že při určitém napětí a frekvenci radiových vln na elektrodách kvadrupólu

projdou pouze ionty o daném m/z. Ostatní druhy iontů jsou odčerpány, nebo se vybíjí na stěnách kvadrupólu. Kvadrupólem prošlé ionty vybudí v elektronásobiči signál, který je zesílen a elektronicky zpracován. Na detektor lze v krátkých intervalech vypouštět ionty o různém m/z, a to díky tomu, že lze rychle a přesně měnit napětí na elektrodách kvadrupólového filtru. To znamená, že mohou být měřeny různé nuklidy o relativní atomové hmotnosti např. od 3 do 256. Zařízení tedy rozpoznává odlišné relativní atomové hmotnosti iontů (nuklidy, izotopy), ale nerozpoznává chemické prvky podle elektronových obalů. Koncentrace izotopů a chemických prvků jsou stanovovány a počítány dle koncentrační kalibrace, která předchází měření. [39]

3.8 Objemová stálost

Objemová stálost cementů, tj. vlastnost dávat kaše, malty i betony, jež se po zatuhnutí dodatečně ani nesmršťují, ani nerozpínají, patří k základním požadavkům. Objemové změny se rozlišují na prakticky neškodné a často vratné a na škodlivé, které strukturu porušují, a tím snižují pevnosti. Tyto změny jsou nevratné a mohou vést až k úplnému rozpadu materiálu. Nejhorší objemové změny souvisí s opožděnou hydratací některých složek cementu, takže rozpínání nastane až po zpevnění. [41]

Pro zjištění objemových změn byla využita metoda měření objemové roztažnosti založená na principu Archimédova zákona.

Připravená cementová pasta (cca 100 g) byla vpravena do elastické membrány, kterou v tomto případě představoval komerčně vyráběný prezervativ. Důležité bylo, aby se zamezilo vzniku vzduchových bublin. Prezervativ byl stažen vlascem, přebytečná část byla odstřižená a poté byl zavěšen na váhy značky Kern KB 200-3N. Na váhách byla odečtena hmotnost vzorku na vzduchu (m_{vz}). Dále byl vzorek umístněn do kádinky s vodou a pomocí počítače připojeného na váhy byla zaznamenávána hmotnost (m_v) v 10 s časových intervalech. Objem vzorku byl vypočítán ze vztahu

$$V = \frac{m_{vz} - m_v}{\rho_v(T)}, \qquad (24)$$

kde ρ_v (T) je hustota vody v kádince za měřené teploty. Na základě zjištěného objemu na počátku měření a v jeho průběhu byla vypočítaná procentuální změna objemu, tedy objemová roztažnost.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

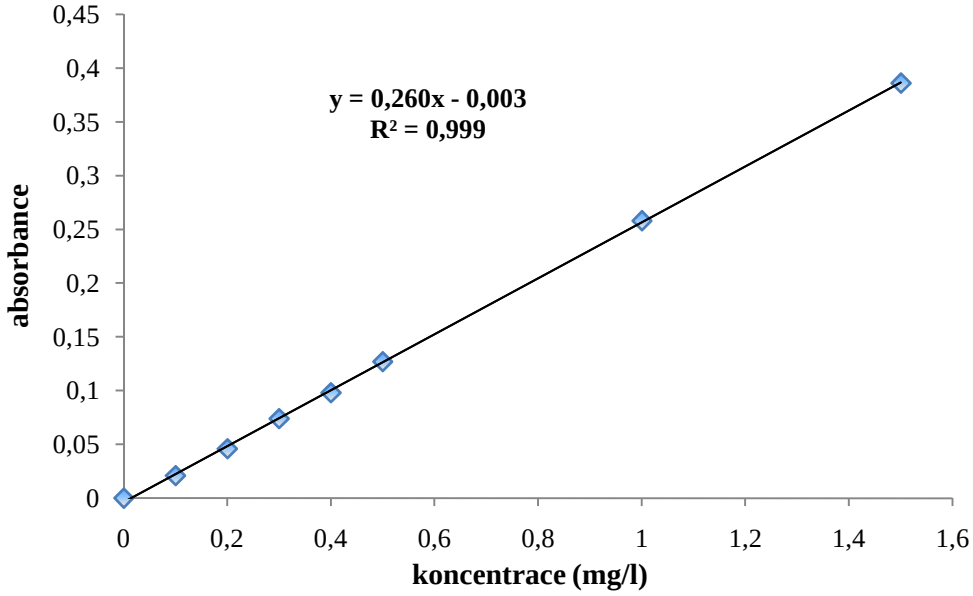
Analýza všech vzorků byla provedena podle výše popsaného postupu. Při určování obsahu šestimocného chromu se vycházelo z kalibrační křivky.

4.1 Sestrojení kalibrační křivky

Vynesením závislosti naměřené absorbance na koncentraci kalibračních roztoků (obr. 12) byla sestrojena kalibrační křivka. Pomocí funkce byla získána rovnice regrese, ze které se následně vypočítali koncentrace Cr^{VI} ve vzorcích.

Tab. 10 Naměřené hodnoty absorbance

V $_{(K_2Cr_2O_7,\ 5\ mg/l)}$ (cm^3)	**c** (mg/l)	**A**
0	0	0
1	0,1	0,021
2	0,2	0,046
3	0,3	0,074
4	0,4	0,098
5	0,5	0,127
10	1	0,258
15	1,5	0,386



Obr. 12 Kalibrační křivka

4.2 Stanovení koncentrace Cr^{VI} v portlandském cementu

Stanovení koncentrace Cr^{VI} bylo prováděno na neredukovaném silničním cementu CEM I 42,5 R z cementárny Českomoravský cement, závod Mokrá, postupem popsaným v kapitole

3.1.4. Naměřené hodnoty absorbance a z nich následně vypočtené koncentrace jsou uvedeny v tab. 11. Koncentrace byla vypočtena ze vztahu *(20)*.

Obr. 13 Vzorek neredukovaného cementu před měřením absorbance

Tab. 11 Cement bez redukčních přísad

CEM I 42,5 R - SC		
A	0,510	0,508
$\mathbf{c}_{Cr^{VI}}$ (ppm)	19,73	19,65
$\mathbf{\Phi}\ \mathbf{c}_{Cr^{VI}}$ (ppm)	19,69	

Norma ČSN EN 196-10 udává hodnotu maximálního množství vodorozpustného chromu na 2 ppm. Z toho důvodu tento cement nevyhovuje požadavkům, a proto je nutné upravit obsah šestimocného chromu.

4.3 Redukce Cr^{VI} siřičitanem sodným

Siřičitan v cementu působí jako redukovadlo šestimocného chrómu. Zatím co je šestimocný chrom zredukován na trojmocný, siřičitan se oxiduje na síran.

4.3.1 Redukce chromu v modulových systémech

Pro lepší pochopení jak reaguje siřičitan sodný v cementové pastě, byly provedeny laboratorní zkoušky s podmínkami podobnými v cementu. Šestimocný chrom byl nejdřív redukován v čistém roztoku dichromanu draselného, dále v roztoku dichromanu draselného dohromady s hydroxidem vápenatým a nakonec v roztoku dichromanu draselného, hydroxidu vápenatého a hydroxidu hlinitého.

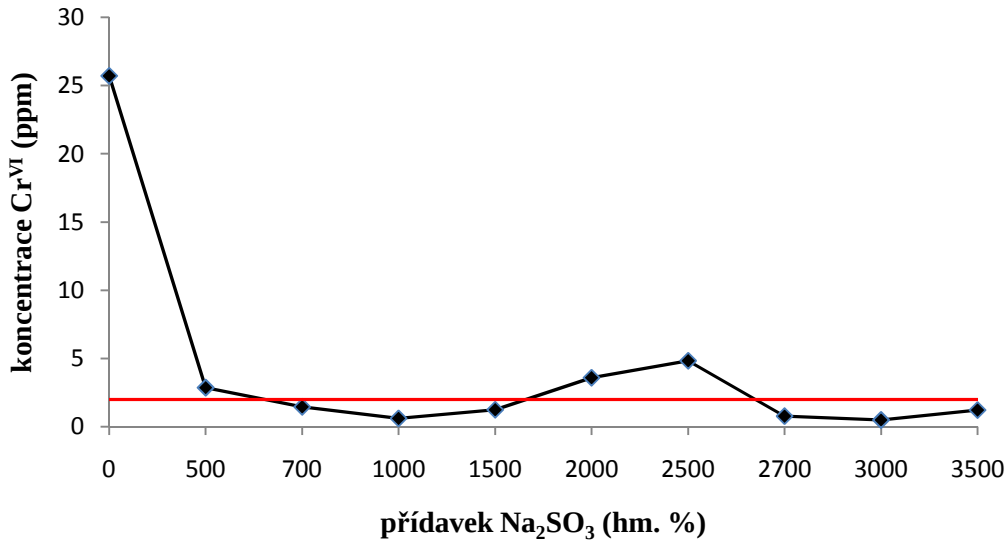
4.3.1.1 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$ siřičitanem sodným

Prvním krokem byla příprava 25 mg/l zásobního roztoku $K_2Cr_2O_7$ (odpipetováním 10 cm^3 500 mg/l roztoku $K_2Cr_2O_7$ do 200 cm^3 odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku).

Pro stanovení redukce chromu bylo připraveno 10 vzorků. Každý obsahoval 25 cm^3 roztoku $K_2Cr_2O_7$ s různými přídavky siřičitanů (tab. 12). Hmotnostní procenta přidávaného siřičitanu sodného jsou vztažené na hmotnost šestimocného chromu v roztoku (25 mg).

Tab. 12 Redukce Cr^{VI} v $K_2Cr_2O_7$ siřičitanem sodným

přídavek Na_2SO_3 (g)	**přídavek Na_2SO_3** (hm. %)	**pH**	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	4	0,665	0,666	25,69	25,73	25,71
0,125	500	8	0,071	0,071	2,85	2,85	2,85
0,175	700	8	0,034	0,035	1,42	1,46	1,44
0,250	1000	9	0,012	0,013	0,58	0,62	0,60
0,375	1500	10	0,030	0,028	1,27	1,19	1,23
0,500	2000	10	0,090	0,090	3,58	3,58	3,58
0,625	2500	10	0,123	0,122	4,85	4,81	4,83
0,675	2700	10	0,017	0,017	0,77	0,77	0,77
0,750	3000	10	0,011	0,008	0,54	0,42	0,48
0,875	3500	11	0,029	0,028	1,23	1,19	1,21



Obr. 14 Grafické znázornění redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$ siřičitanem sodným (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

Z grafické závislosti (obr. 14) vyplývá, že k redukci šestimocného chromu pod hranici 2 ppm dochází od přídavku 700 hm. % siřičitanu sodného. Výjimku představují přídavky 2 000 a 2 500 hm. %, kde koncentrace mírně stoupla. Dalším přídavkem došlo opět k požadovanému zredukování.

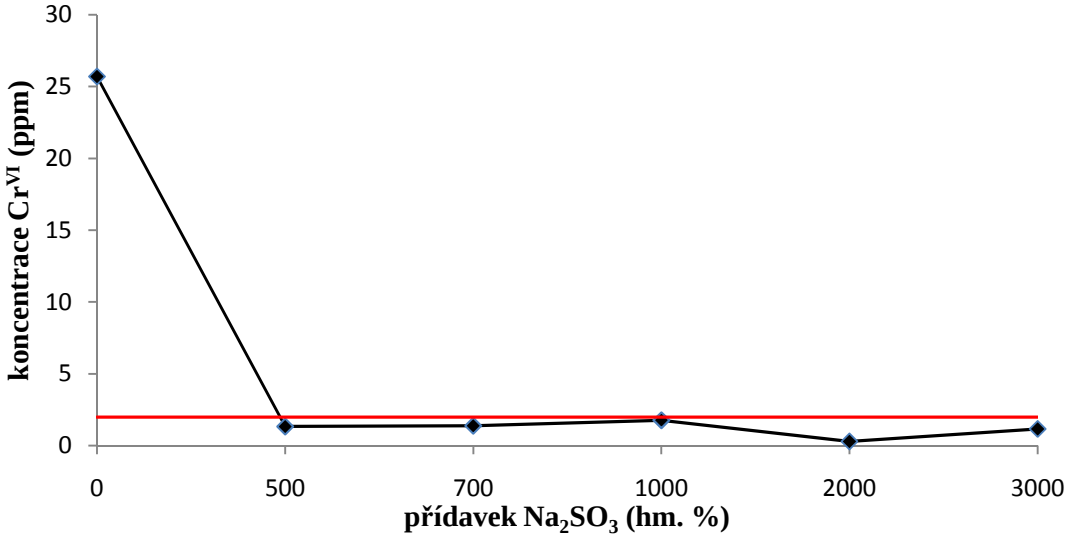
Obr. 15 Řada vzorků tvořená postupným zvyšováním obsahu Na_2SO_3 v roztoku $K_2Cr_2O_7$

4.3.1.2 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$ a $Ca(OH)_2$ siřičitanem sodným

Do roztoku dichromanu draselného byl přidán hydroxid vápenatý, čím byla dosažena změna pH ze 4 na 11 a tím byly podmínky v roztoku více podobné podmínkám v cementu. Do každého vzorku bylo přidáno 0,03 g $Ca(OH)_2$. Množství bylo voleno vzhledem k rozpustnosti hydroxidu vápenatého. Naměřená data jsou uvedena v tab. 13. Množství siřičitanu sodného je vztaženo opět na hmotnost šestimocného chromu v roztoku.

Tab. 13 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$ a $Ca(OH)_2$ siřičitanem sodným

přídavek Na_2SO_3 (g)	**přídavek Na_2SO_3** (hm. %)	**pH**	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	4	0,665	0,666	25,69	25,73	25,71
0,125	500	11	0,033	0,030	1,38	1,27	1,33
0,175	700	11	0,031	0,035	1,31	1,46	1,38
0,250	1000	11	0,045	0,041	1,85	1,69	1,77
0,500	2000	12	0,004	0,005	0,27	0,31	0,29
0,750	3000	12	0,027	0,027	1,15	1,15	1,15



Obr. 16 Grafické znázornění redukce Cr^{V} roztoku $K_2Cr_2O_7$ a $Ca(OH)_2$ siřičitanem sodným (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

V roztoku dichromanu draselného s přídavkem hydroxidu vápenatého zredukování šestimocného chromu pod 2 ppm nastalo s přídavkem 500 hm. %. Dalším přídavkem siřičitanu sodného se obsah Cr^{VI} nezvýší nad povolenou hranici.

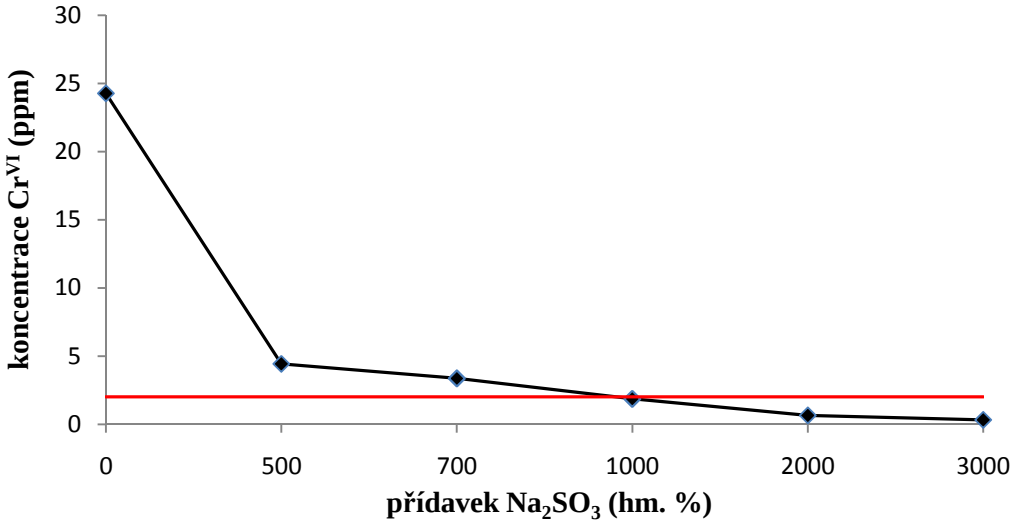
4.3.1.3 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$, $Ca(OH)_2$ a $Al(OH)_3$ siřičitanem sodným

Hydroxid hlinitý je ve vodě nerozpustný, ale rozpustný v hydroxidu vápenatém v poměru 3 Ca^{2+}/2 Al^{3+}. Při této zkoušce byl postup následovný: v 25 cm^3 destilované vody bylo rozpuštěno 0,03 g $Ca(OH)_2$ a poté přidáno 0,02 g $Al(OH)_3$. Po důkladném promíchání bylo přidáno 25 cm^3 roztoku $K_2Cr_2O_7$ (o koncentraci 50 mg/l, takže výsledný roztok byl koncentrace 25 mg/l). Do každého vzorku bylo přidáno odpovídající množství siřičitanu sodného. Hmotnostní procenta jsou vztaženy na hmotnost šestimocného chromu (tab. 14).

Tab. 14 Redukce Cr^{VI} v $K_2Cr_2O_7$, $Ca(OH)_2$ a $Al(OH)_3$ siřičitanem sodným

přídavek Na_2SO_3 (g)	**přídavek Na_2SO_3** (hm. %)	**pH**	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	4	0,630	0,625	24,35	24,15	24,25
0,125	500	8	0,113	0,111	4,46	4,38	4,42
0,175	700	9	0,083	0,086	3,31	3,42	3,37
0,25	1000	10	0,046	0,045	1,88	1,85	1,87
0,5	2000	10	0,014	0,014	0,65	0,65	0,65
0,75	3000	11	0,005	0,006	0,31	0,35	0,33

Z naměřených dat bylo zjištěno, že redukci šestimocného chromu pod hranici 2 ppm způsobí přídavek 1 000 hm. % Na_2SO_3. Dalším přídavkem dochází ke snižování koncentrace.



Obr. 17 Redukce Cr^{VI} v roztoku $K_2Cr_2O_7$, $Ca(OH)_2$ a $Al(OH)_3$ siřičitanem sodným (červenená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

Přídavkem $Ca(OH)_2$ a $Al(OH)_3$ do roztoku $K_2Cr_2O_7$ byly nasimulované podobné podmínky jako u cementu. Z tohoto důvodu bylo předpokládano, že siřičitan sodný se bude ve výluhu z cementu chovat podobně jako v připraveném roztoku.

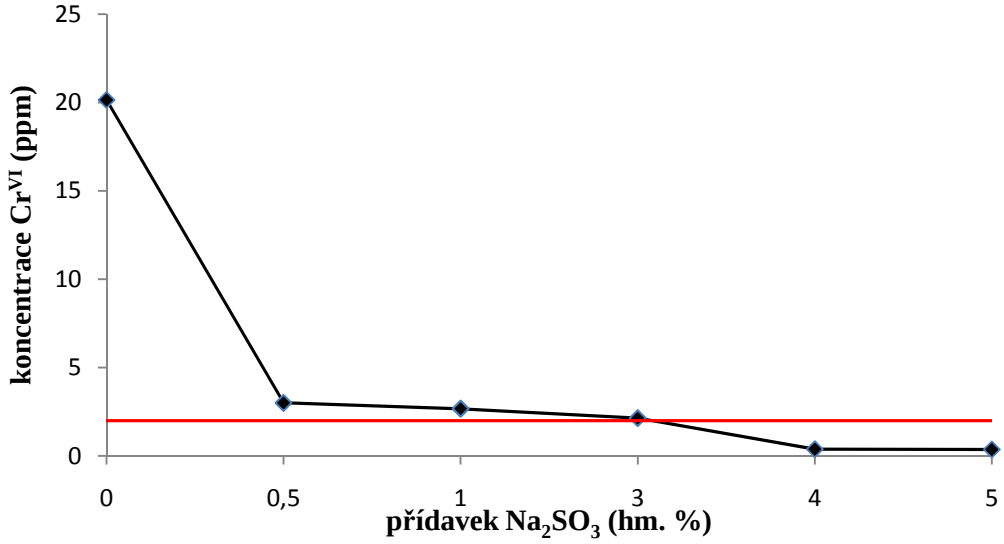
Obr. 18 Řada vzorků tvořená postupným zvyšováním obsahu Na_2SO_3 v roztoku $K_2Cr_2O_7$, $Ca(OH)_2$ a $Al(OH)_3$

4.3.2 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu přídavkem siřičitanu sodného

Účinek siřičitanu sodného na redukci šestimocného chromu byl zkoumán měřením při rozdílném zastoupení siřičitanů v cementu. Postup byl stejný jako u měření čistého portlandského cementu. Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené koncentrace jsou uvedeny v tab. 15. Hmotnostní procenta přidávaného siřičitanu jsou vztažena na hmotnost cementu (25 g).

Tab. 15 Naměřené hodnoty absorbance a vypočtené koncentrace Cr^{VI}

přídavek Na_2SO_3 (g)	**přídavek Na_2SO_3** (hm. %)	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	0,520	0,521	20,12	20,15	20,13
0,125	0,5	0,075	0,075	3,00	3,00	3,00
0,250	1	0,065	0,068	2,62	2,73	2,67
0,750	3	0,052	0,053	2,12	2,15	2,13
1,000	4	0,007	0,007	0,38	0,38	0,38
1,250	5	0,006	0,007	0,35	0,38	0,37



Obr. 19 Grafické znázornění redukce Cr^{VI} v cementové pastě siřičitanem sodným (červená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

Z grafické závislosti (obr. 19) vyplývá, že k redukci šestimocného chromu pod hranici 2 ppm dochází až s přídavkem 4 hm. % siřičitanu sodného. Průběh redukce je podobný redukci v nasimulovaném roztoku dichromanu draselného, hydroxidu vápenatého a hlinitého.

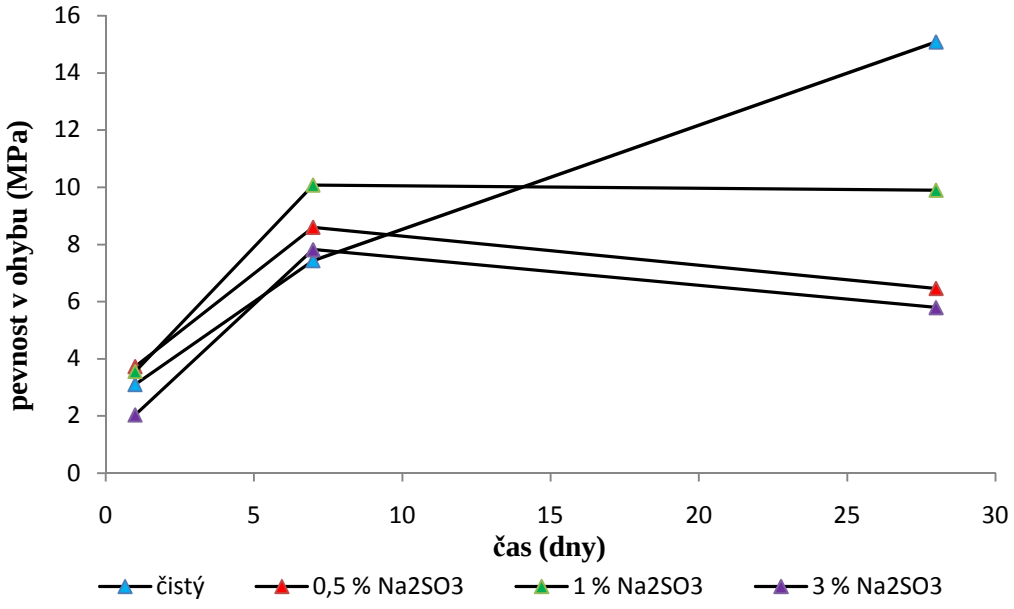
4.3.3 Vliv siřičitanu sodného na pevnosti cementové pasty

Měření pevnosti bylo prováděno z důvodu ovlivnění vlastností cementu po přidání redukčních činidel. Pevnost byla změřena v ohybu a v tlaku po 1, 7 a 28 dnech. V tab. 16 jsou uvedeny naměřené hodnoty pro cement s redukčním činidlem siřičitanem sodným.

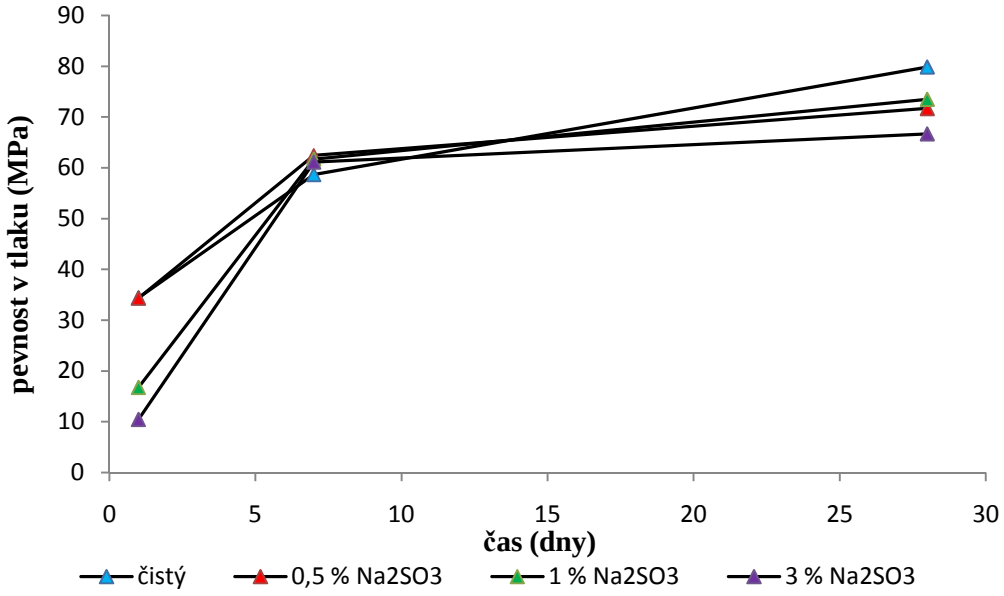
Tab. 16 Pevnosti cementové pasty po přídavku siřičitanu sodného

přídavek Na_2SO_3 (%)	**1. den**		**7. den**		**28. den**	
	ohyb (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)
0	3,1	34,43	7,43	58,66	15,08	79,83
0,5	3,72	34,32	8,60	62,41	6,46	71,69
1	3,55	16,74	10,08	61,73	9,9	73,50
3	2,03	10,45	7,82	61,13	5,79	66,69

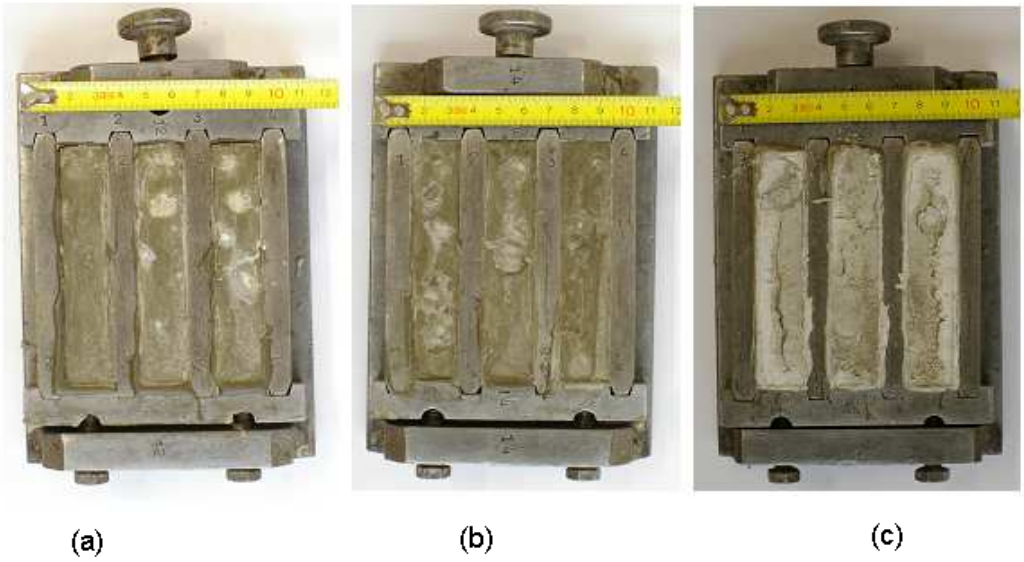
Z grafického znázornění pevností v tlaku a ohybu můžeme usoudit, že přídavek Na_2SO_3 negativně ovlivnil jak pevnosti v tlaku tak i ohybu. Redukce šestimocného chromu přídavkem siřičitanu sodného by měla význam až s přídavkem vyšším než 3 %. Pevnosti v tlaku jsou tímto procentem mírně zhoršeny, bohužel pevnosti v ohybu klesly téměř o třetinu.



Obr. 20 Grafické znázornění pevností v ohybu cementové pasty s přídavkem Na_2SO_3



Obr. 21 Grafické znázornění pevností v tlaku cementové pasty s přídavkem Na_2SO_3

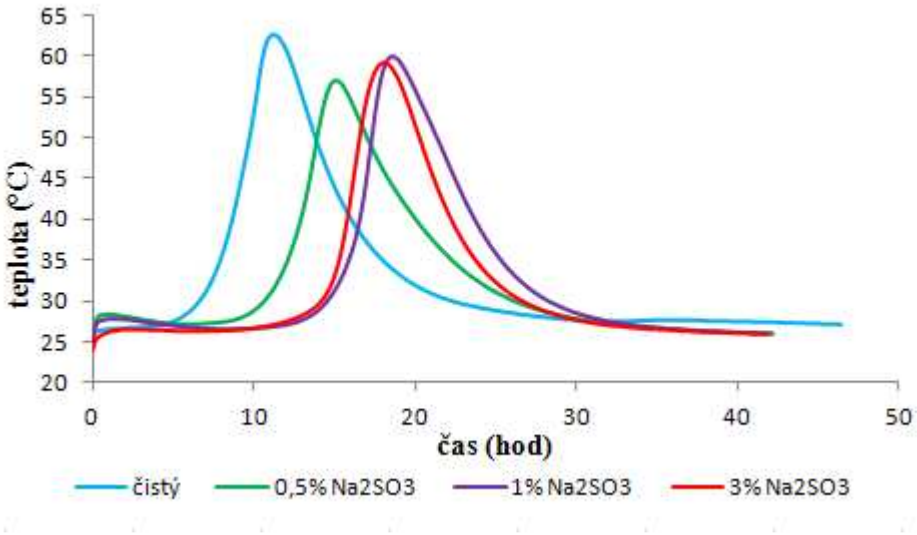


Obr. 22 Trámečky pro měření pevností v tlaku a ohybu: 0,5 % Na_2SO_3 (a), 1 % Na_2SO_3 (b), 3 % Na_2SO_3 (c).

4.3.4 Isoperibolická kalorimetrie

Kalorimetrické měření cementové pasty s přídavkem siřičitanu sodného ukázalo:

- první pík, který souvisí s rozpouštěním zrn C_3A a sádrovce s následným formováním ettringitu se projevuje zvýšením teploty, tedy i uvolněním tepla. Celý průběh tohoto píku není z důvodu míchání pasty mimo kalorimetrovny zaznamenán.
- přídavek siřičitanu sodného prodlužuje dobu zpracovatelnosti a k procesům tuhnutí a tvrdnutí dochází opožděně v porovnání s čistou cementovou pastou.
- u všech přídavků Na_2SO_3 se dosahují nižší maximální teploty, nejnižší u 0,5 % (pokles cca o 10 °C proti čisté cementové pastě)



Obr. 23 Kalorimetrické křivky cementové pasty s přídavkem siřičitanu sodného

4.3.5 XRD

Fázové složení připravených vzorků bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy na přístroji Panalytical Empyrean. Toto měření nám dává informaci jak o kvalitativním zastoupení přítomných fází, tak i o jejich přibližném kvantitativním zastoupení (měřeno metodou RIR) (tab. 17).

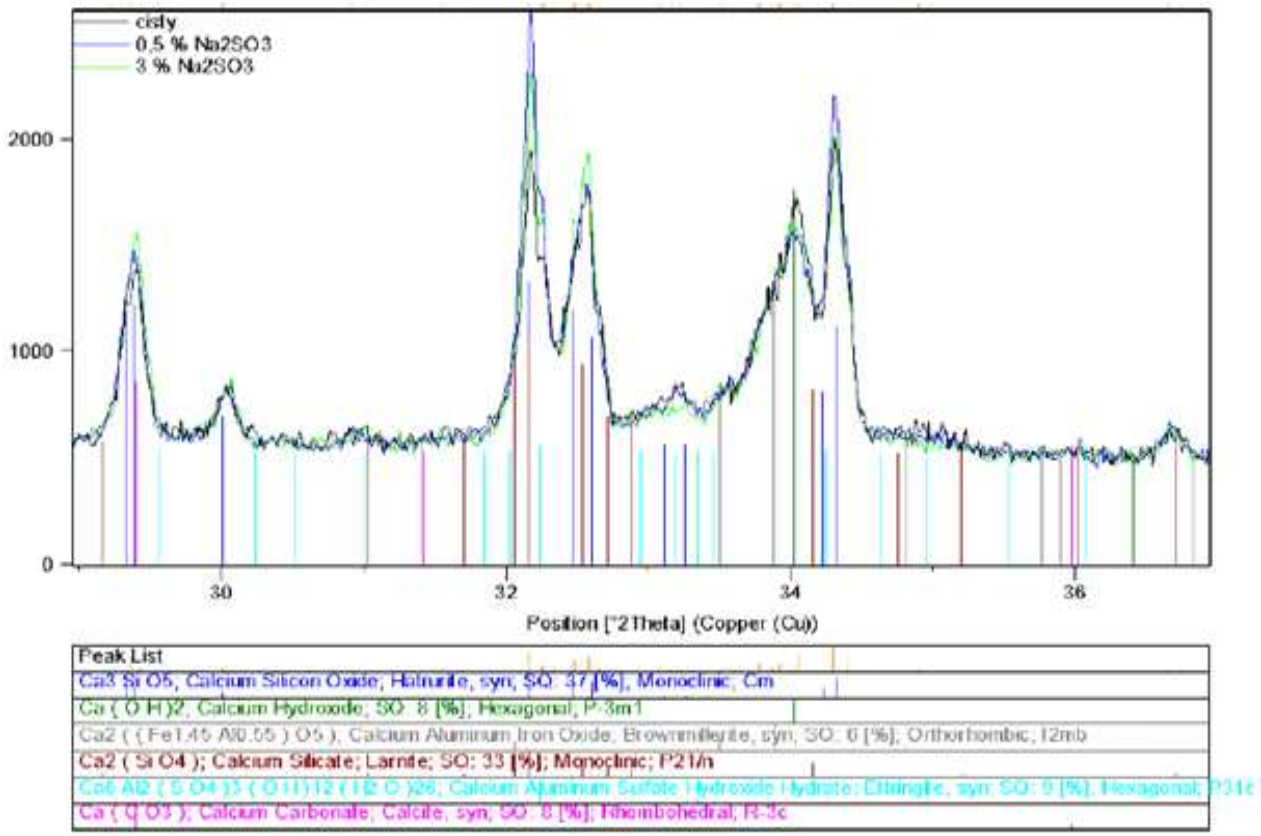
Tab. 17 Přibližné zastoupení jednotlivých fází v cementové pastě s přídavkem Na_2SO_3

	čistý	**0,5 % Na_2SO_3**	**3 % Na_2SO_3**
alit	++	+++	+++
portlandit	+	+	+
brownmillerit	+	+	+
belit	+++	++	++
ettringit	+	+	+
kalcit	+	+	+

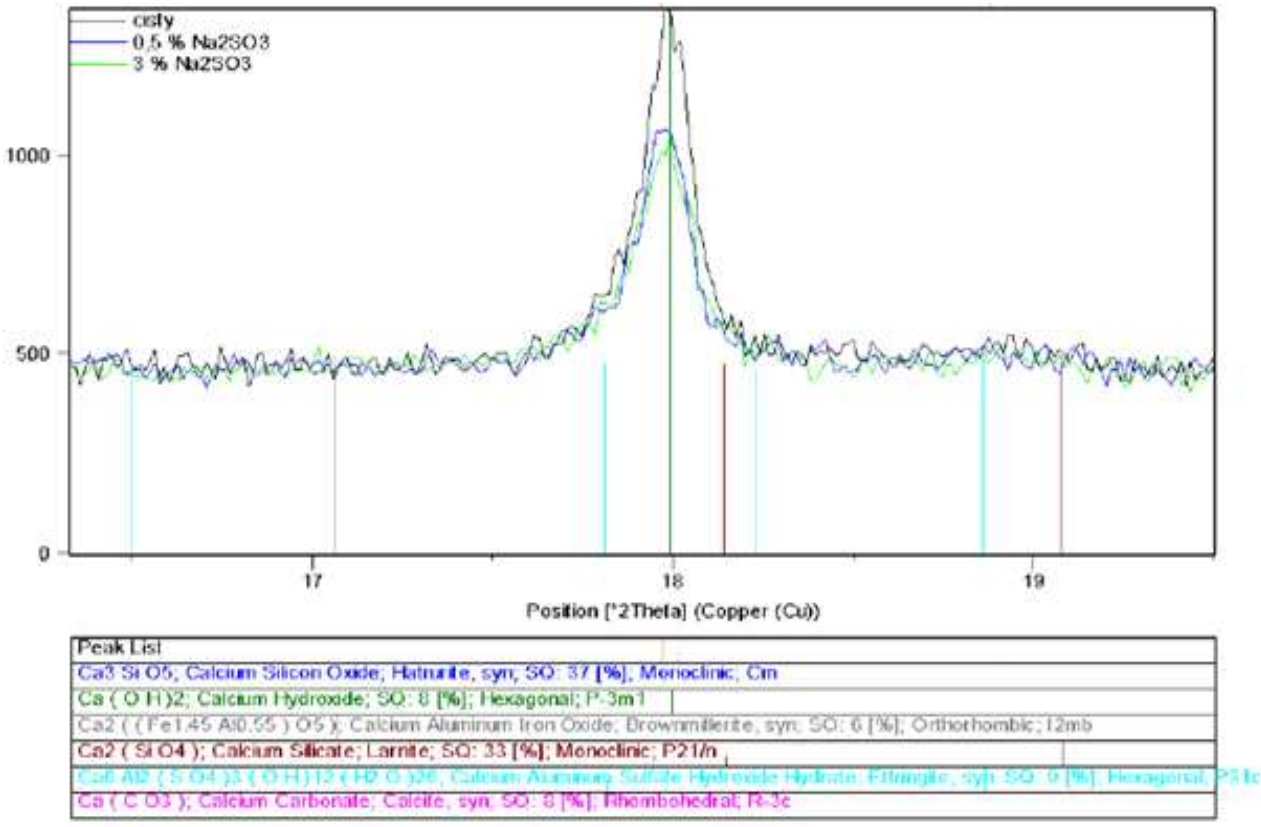
(++++) - fáze tvoří majoritní složku
(+++) - fáze přítomna ve značném množství
(++) - fáze přítomna ve středně velkém množství
(+) - fáze přítomna v malém množství

Na obr. 24 můžeme vidět porovnání slínkových minerálních fází v cementových pastách. S přídavkem siřičitanu sodného je zaznamenán nárůst obsahu alitu. To znamená, že trikalciumsilikát v cementové pastě se siřičitanem není natolik zhydratován za vzniku CSH gelu a portlanditu jako čistá cementová pasta. Tomuto tvrzení odpovídá i naměřená kalorimetrická křivka.

Na obr. 25 je znázorněn portlandit. U čisté cementové pasty je obsah portlanditu nejvyšší, co naznačuje, že tvorba portlanditu a tedy průběh hydratace nastal dříve jak u cementové pasty s přídavkem siřičitanu, tím se potvrzuje úvaha z obr. 24.



Obr. 24 Rentgenogram slínkových minerálů



Obr. 25 Rentgenogram portlanditu

4.4 Redukce Cr^{VI} siřičitanem vápenatým

Sodný kationt v siřičitanu sodném způsobuje po zatvrdnutí cementové pasty tvorbu výkvětů. Z tohoto důvodu byl připraven a ověřen vliv jiného druhu siřičitanu.

4.4.1 Příprava siřičitanu vápenatého

Příprava siřičitanu vápenatého vycházela ze stabilní látky siřičitanu sodného a tetrahydrátu dusičnanu vápenatého. Reakce probíhalo podle rovnice *(25)*:

$$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O + Na_2SO_3 \rightarrow CaSO_3 + 2\,NaNO_3 + 4\,H_2O \qquad (25)$$

Navážky jednotlivých látek byly voleny tak, aby hmotnost výsledného produktu byla 100 g.

$$M_{CaSO3} = 120{,}144\ \text{g/mol}$$

$$n_{CaSO3} = \frac{m_{CaSO3}}{M_{CaSO3}} \qquad (26)$$

$$n_{CaSO3} = \frac{100\ \text{g}}{120{,}144\ \text{g/mol}} = 0{,}8323\ \text{mol}$$

Z reakce vyplývá:

$$n_{Ca(NO3)2.4H2O} = n_{Na2SO3} = n_{CaSO3} \qquad (27)$$

Jednotlivé navážky:

$$M_{Ca(NO3)2.4H2O} = 236{,}15\ \text{g/mol}$$

$$m_{Ca(NO3)2.4H2O} = n_{Ca(NO3)2.4H2O} \cdot M_{Ca(NO3)2.4H2O} \qquad (28)$$

$$m_{Ca(NO3)2.4H2O} = 0{,}8323\,\text{mol} \cdot 236{,}15\,\text{g/mol} = 196{,}55\,\text{g}$$

$$M_{Na2SO3} = 126{,}04\ \text{g/mol}$$

$$m_{Na2SO3} = n_{Na2SO3} \cdot M_{Na2SO3} \qquad (29)$$

$$m_{Na2SO3} = 0{,}8323\ \text{mol} \cdot 126{,}04\ \text{g/mol} = 104{,}90\ \text{g}$$

Roztoky solí byly připraveny z vypočítaných množství, které byly rozpuštěny v destilované vodě. Množství destilované vody bylo voleno podle rozpustností.

$$s_{Na_2SO_3\,(20°C)} = 28\ \text{g}/100\ \text{g}\ H_2O$$

$$s_{Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O\,(20°C)} = 430{,}5\ \text{g}/100\ \text{g}\ H_2O$$

Smícháním roztoků vznikla bílá sraženina, která byla odfiltrována na Büchnerově nálevce a promyta destilovanou vodou. Sraženina byla následně vysušena a uskladněna v uzavřené nádobě, aby nedocházelo k oxidaci.

4.4.1.1 Stanovení siřičitanů jodometricky

Principem jodometrického stanovení siřičitanů je oxidace siřičitanu pomocí jódu v kyselém prostředí za vzniku síranů. Nezreagovaný přebytek jódu se stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného. [43]

Stanovení odměrného roztoku $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Připravený 0,01 mol.dm^{-3} odměrný roztok thiosíranu sodného (2,48 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ a 0,2 g Na_2CO_3 bylo rozpuštěno v destilované vodě a doplněno na 1 l) bylo nutné standardizovat na základní látku dichromanu draselného (0,49 g $K_2Cr_2O_7$ doplněno na 200 cm^3). Standardizace probíhá podle rovnic

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,I^- + 14\,H^+ \rightarrow 3\,I_2 + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad (30)$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6 \qquad (31)$$

Postup:

Do 250 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky bylo dáno 100 cm^3 destilované vody, 0,5 g KI, 5 ml zředěné H_2SO_4 (1:1) a odpipetováno 5 ml standardního odměrného roztoku $K_2Cr_2O_7$. Baňka byla promíchána a 5 minut ponechána na tmavém místě. Po této době byla směs titrována roztokem $Na_2S_2O_3$ (do zesvětlání) a po přidání škrobového indikátoru z modré do odbarvení. V tab.18 jsou uvedeny naměřené a vypočítané hodnoty. [43]

Tab. 18 Standardizace odměrného roztoku $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$

$V_{Na_2S_2O_3}$ (cm^3)	24,9	24,8	24,9
$\Phi\, V_{Na_2S_2O_3}$ (cm^3)	24,87		
$c_{Na_2S_2O_3}$ (mol.dm^{-3})	0,0101		

Koncentrace byla vypočtena ze vztahu:

$$c_{Na_2S_2O_3} = 6 \cdot \left(\frac{m}{M}\right)_{K_2Cr_2O_7} \cdot \left(\frac{1}{V}\right)_{Na_2S_2O_3} \cdot f_z \qquad (32)$$

kde m…hmotnost navážky $K_2Cr_2O_7$ (0,4903 g)
M…molární hmotnost $K_2Cr_2O_7$ (294,19 g/mol)
V…objem $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ spotřebovaného při titraci (0,02487 dm^3)
f_z…faktor zředění (5/200)

Stanovení roztoku I_2

U připraveného 0,1 mol.dm^{-3} roztok jódu (25,4 g přesublimovaného jódu bylo rozpuštěno spolu s 50 g KI ve 40 ml destilované vody a doplněno do 1l) bylo nutné stanovit přesnou koncentraci pomocí thiosíranu sodného. *(31)*

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

Postup:

Do titrační baňky bylo odměřeno 100 cm^3 destilované vody a přidáno 1 ml roztoku jódu. Titrovalo se odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$ (do zesvětlání) a po přidání škrobového indikátoru z modré do odbarvení. V tab. 19 jsou uvedeny naměřené a vypočítané hodnoty. [43]

Tab. 19 Stanovení přesné koncentrace roztoku I_2

$\mathbf{V_{Na_2S_2O_3}}$ **(cm^3)**	16,4	16,2	16,3
$\boldsymbol{\Phi}$ $\mathbf{V_{Na_2S_2O_3}}$ **(cm^3)**	16,3		
$\mathbf{c_{I_2}}$ **(mol.dm^{-3})**	0,0819		

Koncentrace byla vypočtena ze vztahu:

$$c_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot (c \cdot V_1)_{Na_2S_2O_3} \cdot \left(\frac{1}{V_2}\right)_{I_2} \qquad (33)$$

kde c koncentrace thiosíranu sodného stanovená v předcházejícím kroku
V_1 objem $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ spotřebovaného při titraci (0,0163 dm^3)
V_2 objem I_2 (0,001 dm^3)

4.4.1.2 Stanovení siřičitanů

U připraveného siřičitanu vápenatého bylo nutné stanovit množství siřičitanů.

$$SO_3^{2-} + H_2O + I_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,I^- + SO_4^{2-} \qquad (34)$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

Postup:

Do titrační baňky bylo odpipetováno 100 ml vzorku. Poté byl přidán roztok jódu (do vzniku slabě žlutého zbarvení a 3 ml H_3PO_4 (25%). Roztok se promíchal a ponechal 5 minut na tmavém místě. Po této době byla směs titrována roztokem $Na_2S_2O_3$ (do zesvětlání) a po přidání škrobového indikátoru z modré do odbarvení. V tab. 20 jsou uvedeny naměřené a vypočítané hodnoty. [43]

Tab. 20 Stanovení siřičitanů v připraveném siřičitanů vápenatém

$\mathbf{V_{I_2}}$ (cm^3)	4,35	4,05	4,3
$\boldsymbol{\Phi}$ $\mathbf{V_{I_2}}$ (cm^3)	4,23		
$\mathbf{V_{Na_2S_2O_3}}$ (cm^3)	1,9	1,5	1,8
$\boldsymbol{\Phi}$ $\mathbf{V_{Na_2S_2O_3}}$ (cm^3)	1,73		
$\mathbf{m_{SO_3^{2-}}}$ (g)	0,1351		

Hmotnost siřičitanů byla vypočtena ze vztahu *(35)*:

$$m_{SO_3^{2-}} = \left[(c_1 \cdot V_1)_{I_2} - \left(\frac{1}{2} \cdot c_2 \cdot V_2\right)_{Na_2S_2O_3} \right] \cdot M_{SO_3^{2-}} \cdot f_z \qquad (35)$$

kde c_1 koncentrace jódu stanovená v předcházejícím kroku
c_2 koncentrace thiosíranu sodného stanovená v předcházejícím kroku
V_1 objem $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ spotřebovaného při titraci (0,0017 dm^3)
V_2 objem I_2 (0,0042 dm^3)
M molární hmotnost siřičitanů

Čistota siřičitanů se vypočetla ze vztahu:

$$\text{čistota} = \frac{m_1}{m_2} \quad (\%) \qquad (36)$$

kde m_1 hmotnost siřičitanů stanovená v předcházejícím bodě
m_2 hmotnost siřičitanů v navážce (0,1537 g)

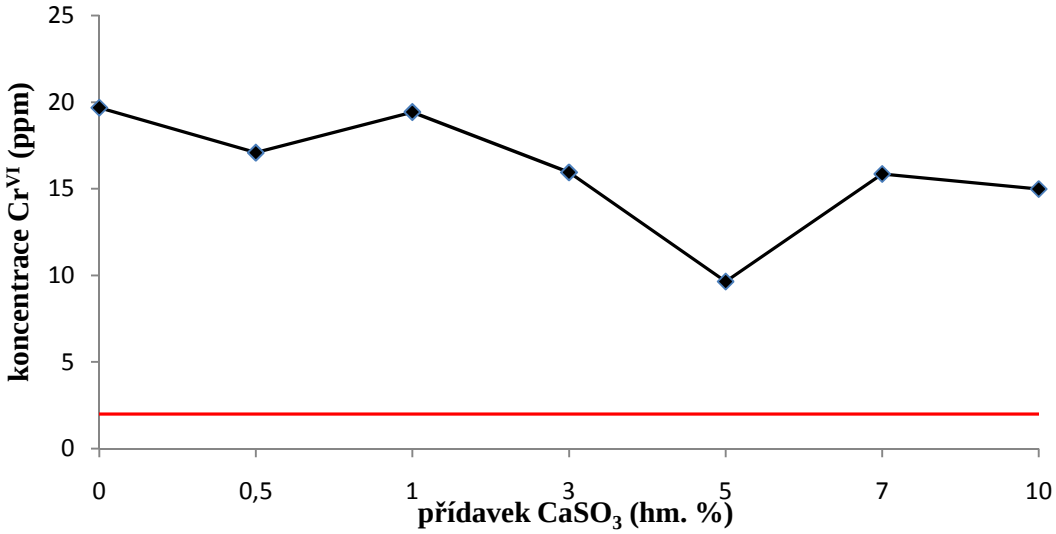
Čistota siřičitanů jodometrickou metodou byla stanovena na 87,89 %.

4.4.2 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu siřičitanem vápenatým

Pro měření redukce chromu v cementu byl použit postup rozepsaný v 3.1.4. Naměřené a vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tab. 21.

Tab. 21 Redukce Cr^{VI} v cementu siřičitanem vápenatým

přídavek $CaSO_3$ (g)	**přídavek $CaSO_3$** (%)	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	0,508	0,510	19,65	19,73	19,69
0,125	0,5	0,440	0,443	17,04	17,15	17,10
0,25	1	0,503	0,502	19,46	19,42	19,44
0,75	3	0,413	0,411	16,00	15,92	15,96
1,25	5	0,248	0,248	9,65	9,65	9,65
1,75	7	0,410	0,409	15,88	15,85	15,87
2,5	10	0,381	0,393	14,77	15,23	15,00



Obr. 26 Grafické znázornění redukce Cr^{VI} v cementu siřičitanem vápenatým (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

Vzhledem k nízké rozpustnosti siřičitanu vápenatého (0,004 g/100 g H_2O) nedocházelo k redukci šestimocného chromu. Z tohoto důvodu nebyly prováděny další experimenty.

4.5 Redukce Cr^{VI} disiřičitanem draselným

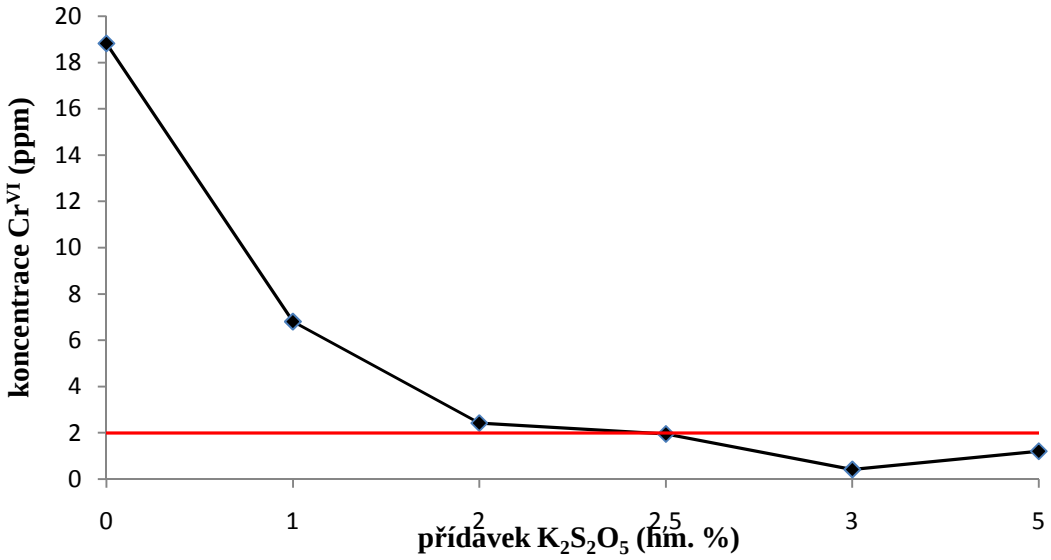
Další zkoumanou látkou na redukci šestimocného chromu byl disiřičitan draselný $K_2S_2O_5$. Jedná se o bílou krystalickou látku, zvanou také pyrosiřičitan draselný. Látka je stabilní, z toho důvodu nebylo nutné ji připravovat.

4.5.1 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu disiřičitanem draselným

Postup pro stanovení šestimocného chromu v cementu byl stejný jako v předešlých případech. V tab. 22 jsou uvedeny naměřené a vypočítané hodnoty. Procenta přídavku jsou vztažené na hmotnost navážky cementu (25 g).

Tab. 22 Redukce šestimocného chromu v cementu disiřičitanem draselným

přídavek $K_2S_2O_5$ (g)	**přídavek $K_2S_2O_5$** (%)	**pH**	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	10	0,487	0,486	18,85	18,81	18,83
0,25	1	11	0,174	0,174	6,81	6,81	6,81
0,5	2	11	0,060	0,060	2,42	2,42	2,42
0,625	2,5	11	0,048	0,048	1,96	1,96	1,96
0,75	3	11	0,009	0,007	0,46	0,38	0,42
1,25	5	12	0,028	0,029	1,19	1,23	1,21



Obr. 27 Grafické znázornění redukce šestimocného chromu v cementu $K_2S_2O_5$ (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

Z obr. 27 vyplýva, že 2,5 % přídavek disiřičitanu draselného způsobuje redukci šestimocného chromu pod hranici 2 ppm. S dalším přídavkem se koncentrace snižuje, při přídavku 5 hm. % dojde k mírnemu navýšení. Hodnoty obsahu Cr^{VI} se však pohybují pod povolenou hranici.

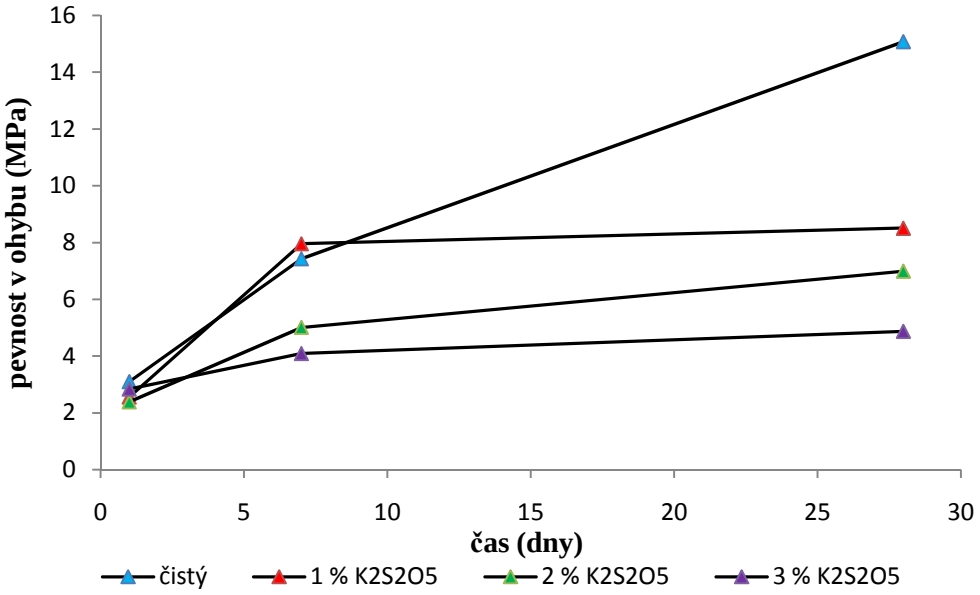
Obr. 28 Řada vzorku po přídavku disiřičitanu draselného k cementovému výluhu (z leva: čistý, 1 % $K_2S_2O_5$, 2 % $K_2S_2O_5$, 2,5 % $K_2S_2O_5$ a 3% $K_2S_2O_5$)

4.5.2 Vliv disiřičitanu draselného na pevnosti cementové pasty

Vzhledem k pozitivní redukci šestimocného chromu bylo provedeno i měření pevností na trámečcích. Měření probíhalo po 1, 7 a 28 dnech. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 23.

Tab. 23 Měření pevností cementové pasty s přídavkem disiřičitanu draselného

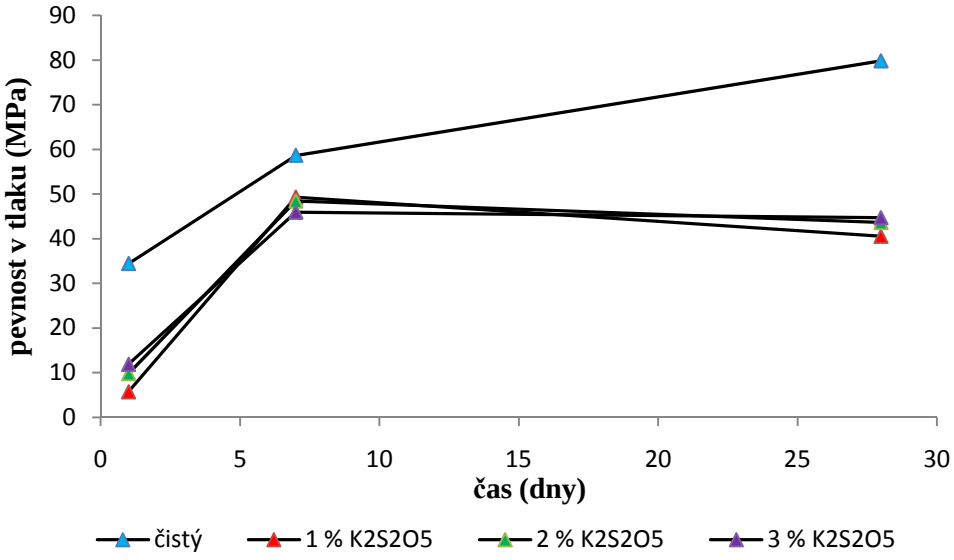
přídavek $K_2S_2O_5$ (%)	**1. den**		**7. den**		**28. den**	
	ohyb (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)
0	3,1	34,43	7,43	58,66	15,08	79,83
1	2,56	5,74	7,96	49,31	8,51	40,55
2	2,39	9,79	5,01	48,45	6,99	43,64
3	2,84	11,92	4,09	45,91	4,87	44,69



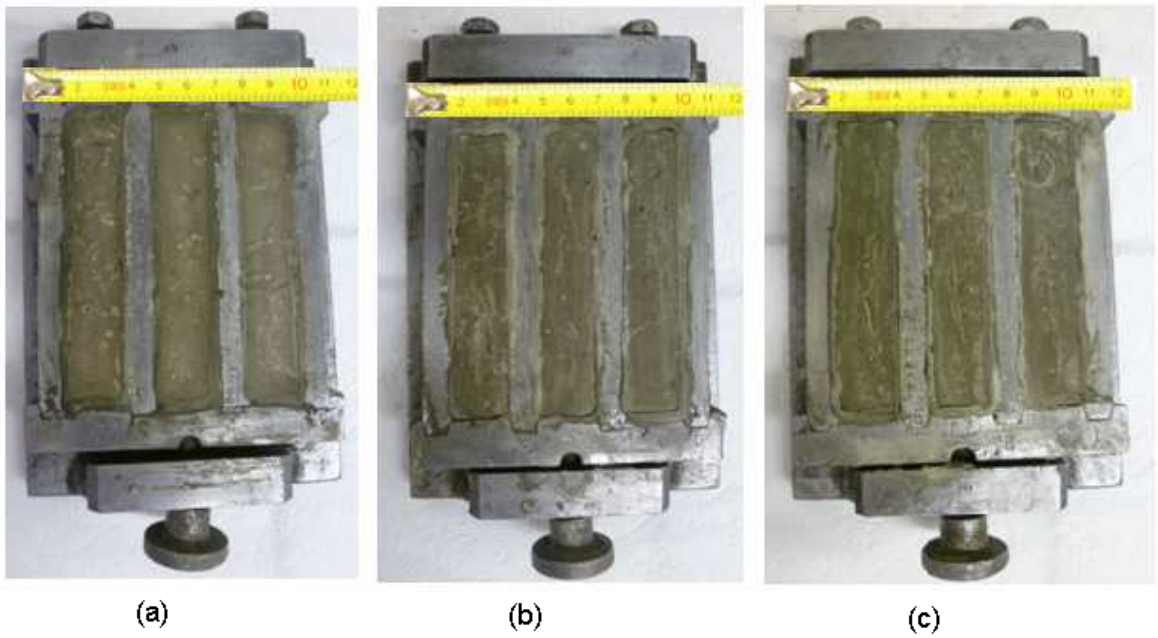
Obr. 29 Grafické znázornění pevností v ohybu cementové pasty s přídavkem $K_2S_2O_5$

Z obr. 29 a obr. 30 si můžeme povšimnout, jak ovlivnil přídavek disiřičitanu draselného pevnosti v tlaku a ohybu. Pevnosti v ohybu byly po prvním dnu přibližně stejné, bohužel po 28 dnech došlo k prudkým poklesům. Stejně tak i pevnosti v tlaku se po přídavku $K_2S_2O_5$

snížily téměř o polovinu. Přídavek 3 % $K_2S_2O_5$ po 28 dnech způsobil prudký pokles pevnosti nejen v ohybu ale také i v tlaku. Vzhledem k tomu, že až toto procento přídavku způsobuje redukci šestimocného chromu pod hranici 2 ppm, disiřičitan draselný se neosvědčil jako vhodné redukovadlo. Takové výrazné pevnostní změny by mohly být způsobené objemovými změnami.



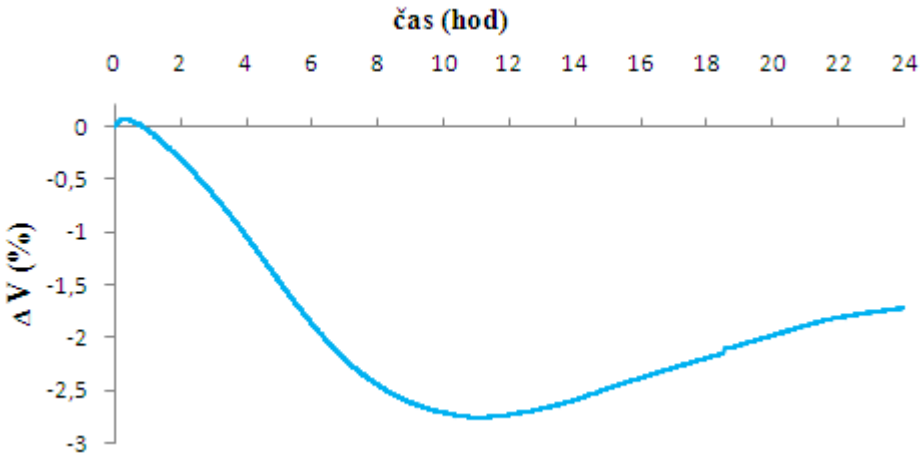
Obr. 30 Grafické znázornění pevností v tlaku cementu s přídavkem $K_2S_2O_5$



Obr. 31 Trámečky pro měření pevností v tlaku a ohybu: 1 % $K_2S_2O_5$ (a), 2 % $K_2S_2O_5$ (b), 3 % $K_2S_2O_5$ (c).

4.5.3 Objemové změny způsobené přídavkem disiřičitanu draselného

Vzhledem k výraznému poklesu pevností bylo provedeno měření objemových změn. Z výsledku vyplývá, že u trámečků s přídavkem disiřičitanu draselného v první hodině dochází k mírné expanzi a následně dochází ke smršťování. Tento jev nastává v důsledku odčerpání vody z větších kapilár při hydrataci cementu. Tím dochází ke tvorbě menisků, které se objevují v stále užších kapilárách, mají menší poloměr a silněji přitahují stěny kapilár k sobě. Tím došlo ke smrštění a k poklesu zdánlivého objemu vzorku. [42]



Obr. 32 Objemové změny cementu s přídavkem disiřičitanu draselného

4.5.4 XRD

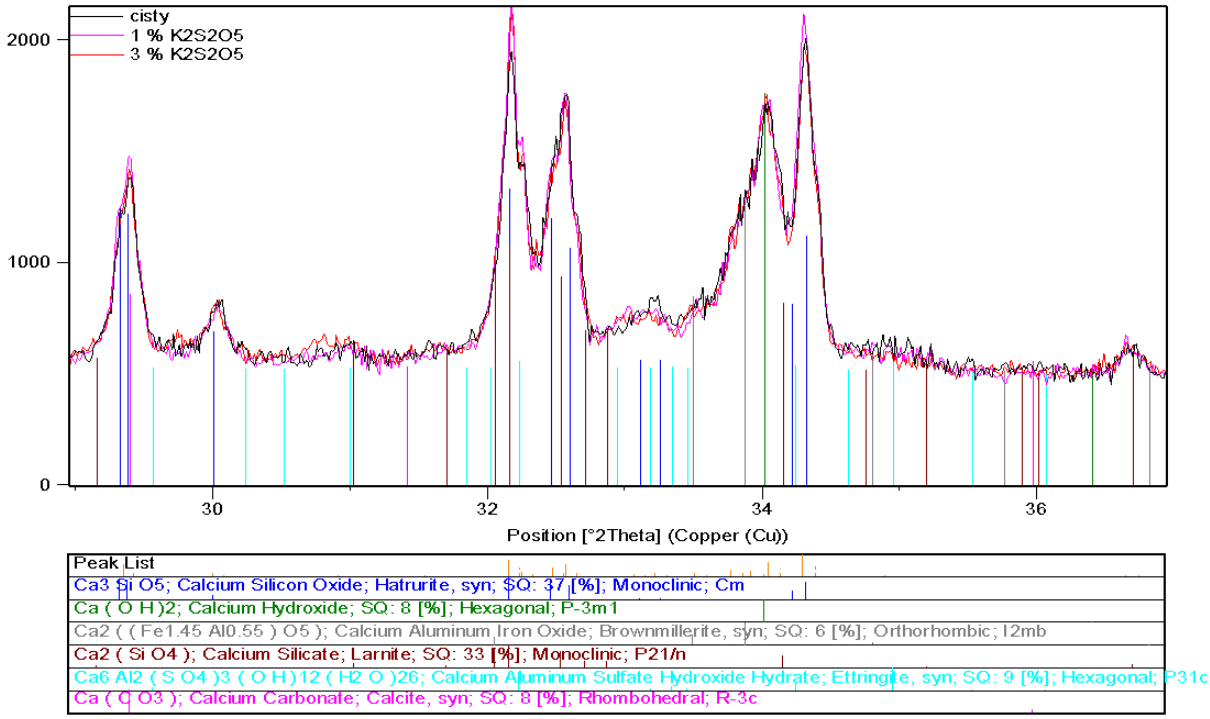
Analýze XRD byly podrobené vzorky s přídavkem 1 a 3 % disiřičitanu draselného. Kvalitativní a přibližné kvantitativní zastoupení jednotlivých fází je uvedeno v tab. 24.

Tab. 24 Přibližné zastoupení jednotlivých fází v cementové pastě s přídavkem $K_2S_2O_5$

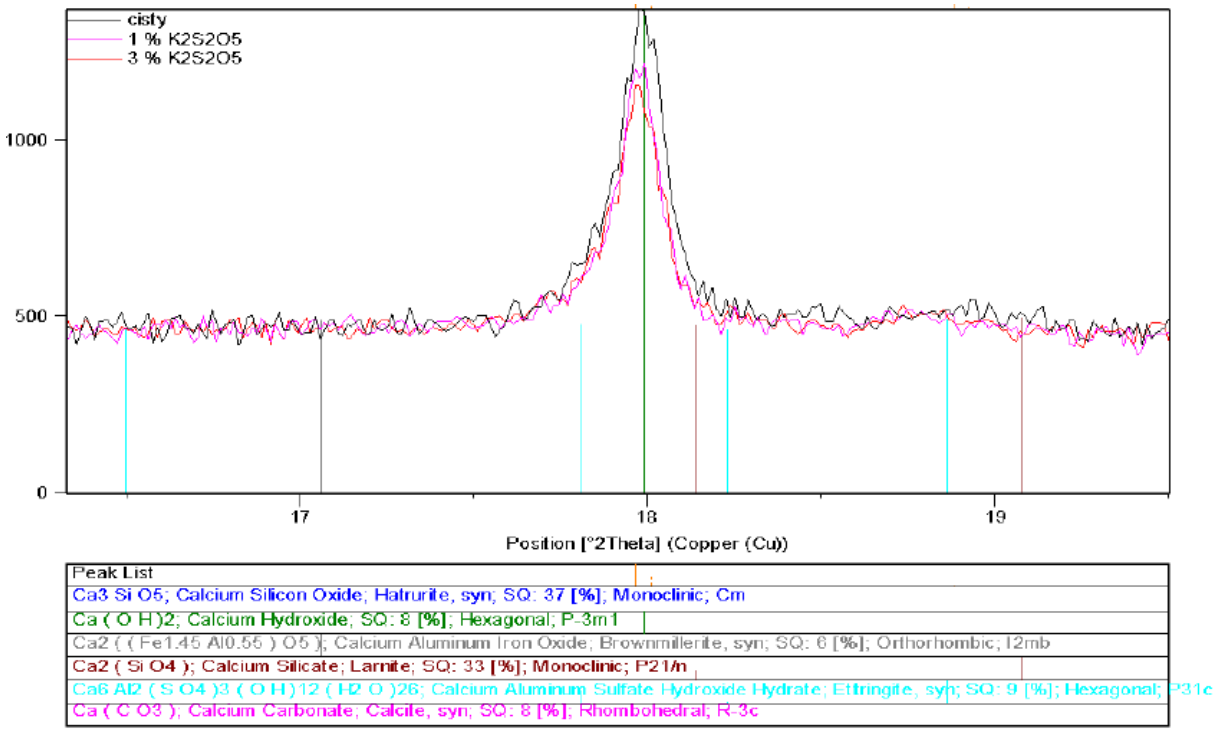
	čistý	1 % $K_2S_2O_5$	3 % $K_2S_2O_5$
alit	++	+++	+++
portlandit	+	+	+
brownmillerit	+	+	+
belit	+++	++	++
ettringit	+	+	+
kalcit	+	+	+

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

Stejně jako u rentgenogramu cementové pasty s přídavkem siřičitanu sodného si můžeme povšimnout nárůst obsahu alitu. Jak je vysvětleno v kapitole 3.4 tento jev je spojený s pomalejší hydratací. Z obr. 34 je patrný pokles portlanditu v porovnání s čistým cementem, což naznačuje, že hydratace u past s přídavkem disiřičitanu probíhala opožděně vůči čistému cementu.



Obr. 33 Rentgenogram slínkových minerálů



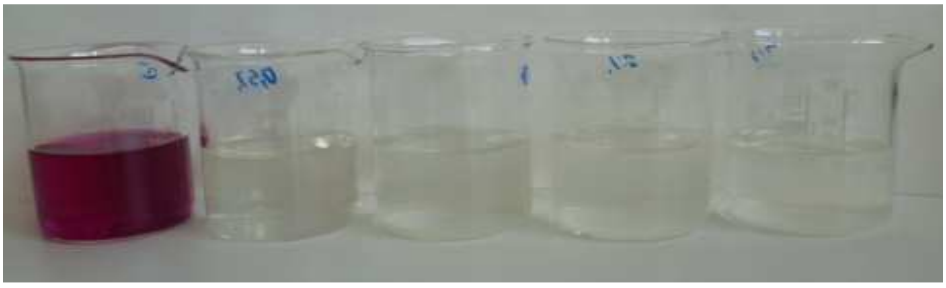
Obr. 34 Rentgenogram portlanditu

4.6 Redukce Cr^{VI} síranem cínatým

Další variantou pro redukci šestimocného chromu byl síran cínatý. Cínaté ionty redukují šestimocný chrom na trojmocný, přičemž samy oxidují na ionty cíničité. Jedná se o bílou látku s rozpustností 19 g/100 g H_2O (20 °C).

4.6.1 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu síranem cínatým

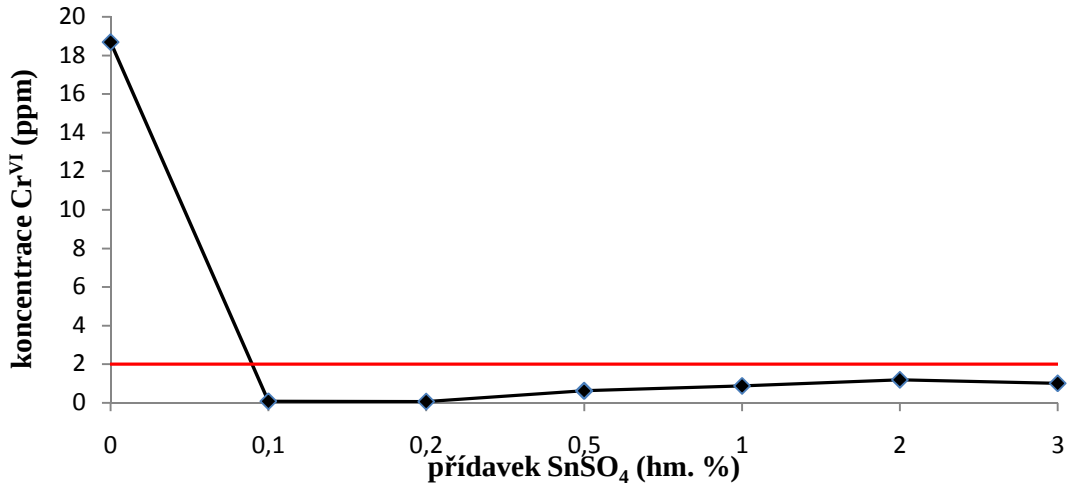
Postup pro redukci šestimocného chromu byl stejný jako v předcházejících případech.



Obr. 35 Řada vzorku s postupným přídavkem síranu cínatého (z leva: čistý, 0,5 %, 1 %, 2 % a 3 % přídavku)

Tab. 25 Redukce šestimocného chromu v cementu síranem cínatým

přídavek $SnSO_4$ (g)	**přídavek $SnSO_4$** (%)	**pH**	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	10	0,484	0,482	18,73	18,65	18,69
0,025	0,1	11	-0,001	-0,001	0,077	0,077	0,08
0,05	0,2	11	-0,001	-0,002	0,077	0,039	0,06
0,125	0,5	11	0,012	0,014	0,58	0,65	0,62
0,25	1	11	0,019	0,020	0,85	0,88	0,87
0,5	2	11	0,028	0,028	1,19	1,19	1,19
0,75	3	11	0,022	0,024	0,96	1,04	1,00



Obr. 36 Grafické znázornění redukce šestimocného chromu v cementu síranem cínatým (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

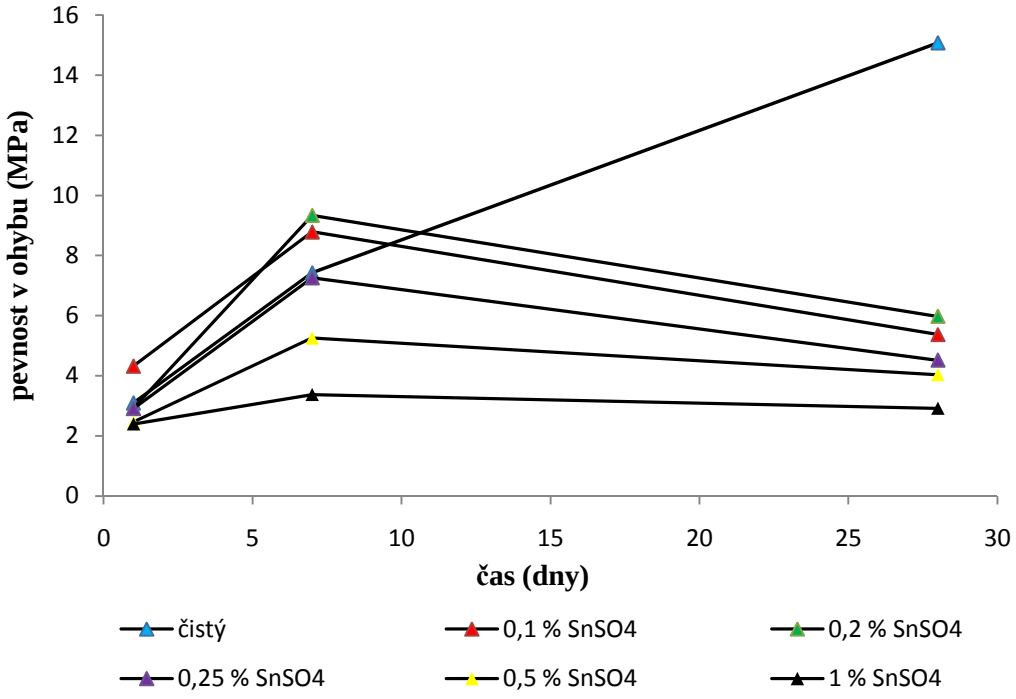
Síran cínatý se projevil jako vynikající redukční látka. Již 0,1 % přídavku způsobí potřebnou redukci šestimocného chromu pod hranici 2 ppm. S většími přídavky se obsahu Cr^{VI} sice mírně zvyšuje, ale nepřekročí povolený limit.

4.6.2 Vliv síranu cínatého na pevnosti cementové pasty

Vzhledem k výborným redukčním schopnostem bylo provedeno i měření pevností.

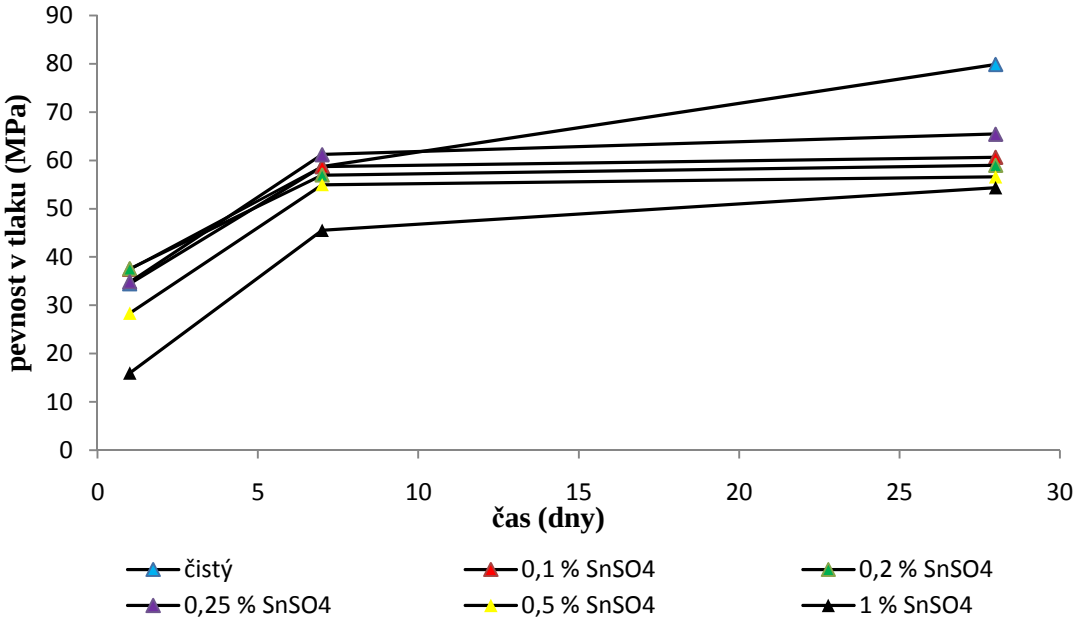
Tab. 26 Měření pevností cementové pasty s příměsí disiřičitanu draselného

přídavek $SnSO_4$ (%)	**1. den**		**7. den**		**28. den**	
	ohyb (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)
0	3,1	34,43	7,43	58,66	15,08	79,83
0,1	4,32	37,43	8,79	58,7	5,37	60,62
0,2	2,92	37,54	9,34	56,98	5,98	59,01
0,25	2,91	34,82	7,26	61,19	4,52	65,44
0,5	2,46	28,34	5,26	54,97	4,04	56,62
1	2,4	15,94	3,38	45,53	2,92	54,37

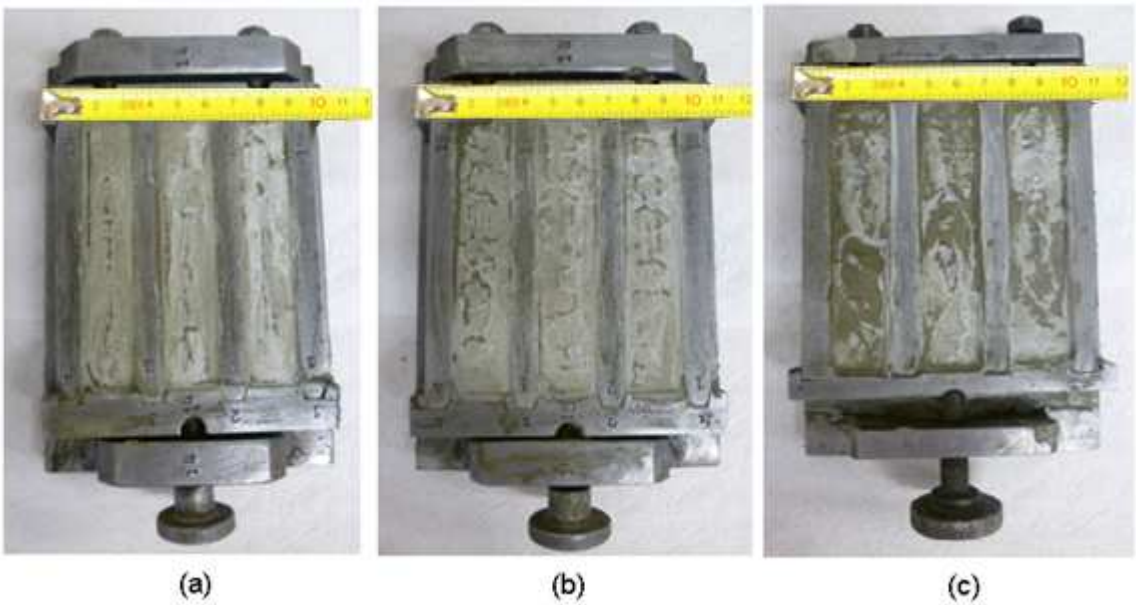


Obr. 37 Grafické znázornění pevností v ohybu cementu s přídavkem $SnSO_4$

Síran cínatý se osvědčil jako vynikající redukovadlo, bohužel dosti výrazně ovlivňuje pevnosti. Pevnosti v ohybu jsou u malých procent přídavku po 7 dnech dokonce lepší, avšak po 28 dnech prudce klesají. Podobný průběh se vyskytuje i u pevností v tlaku, kde však rozdíly po 28 dnech nejsou až tak výrazné.



Obr. 38 Grafické znázornění pevností v tlaku cementu s přídavkem $SnSO_4$

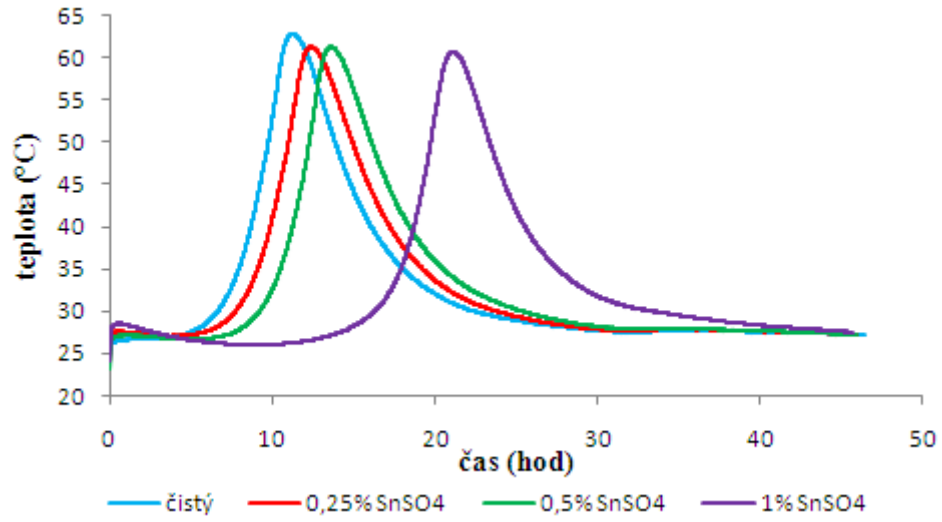


Obr. 39 Trámečky pro měření pevností v tlaku a ohybu: 0,25 % $SnSO_4$ (a), 0,5 % $SnSO_4$ (b), 1 % $SnSO_4$ (c)

4.6.3 Kalorimetrické měření

Z kalorimetrického měření cementové pasty s přídavkem síranu cínatého vyplývá:

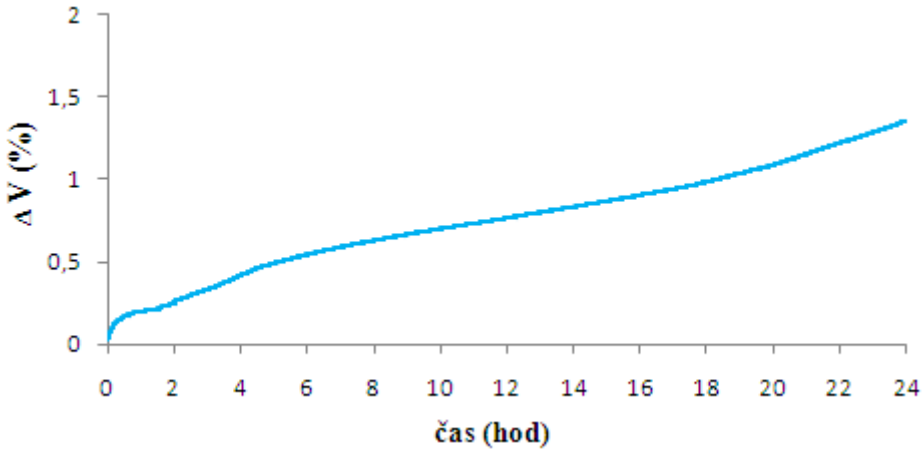
- čistá cementová pasta dosahuje vyšší maximální teploty v porovnání s pastou s přídavkem síranu cínatého.
- síran cínatý má retardační účinky, čím oddálí tuhnutí a tím dochází k menším nárůstům počátečních pevností.
- s přídavkem 0,25 a 0,5 % $SnSO_4$ dochází k hydrataci přibližně ve stejnou dobu jako u čistého cementu. 1 % přídavku síranu cínatého oddaluje hydrataci trikalciumsilikátu přibližně o 6 hodin a tím způsobuje prodlužení doby zpracovatelnosti.



Obr. 40 Kalorimetrické křivky cementové pasty s přídavkem síranu cínatého

4.6.4 Objemové změny způsobené přídavkem síranu cínatého

Trámečky cementové pasty s přídavkem síranu cínatého na první pohled nevykazovaly žádné známky objemových změn. Z měření však vyplývá, že dochází k objemové expanzi s maximální roztažností 1,4 %. To může být důvod naměření nižších pevností.



Obr. 41 Objemové změny cementu s přídavkem síranu cínatého

4.7 Redukce Cr^{VI} thiosíranem sodným

Pro redukci šestimocného chromu byl vyzkoušen i thiosíran sodný. Jedná se o bílou krystalickou látku velmi dobře rozpustnou ve vodě.

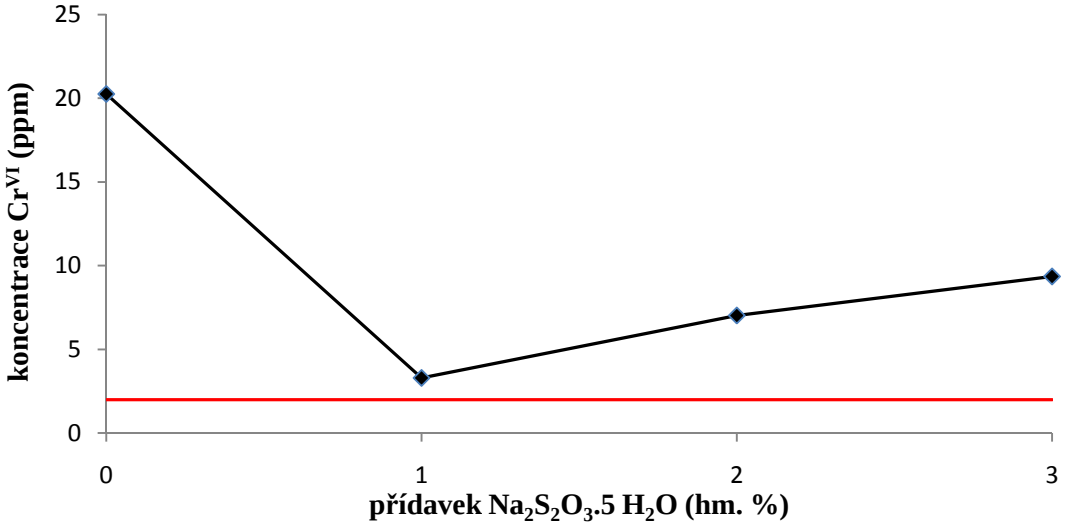
4.7.1.1 Snížení obsahu Cr^{VI} v cementu tiosíranem sodným

Po přidání thiosíranu sodného k portlandskému cementu a úpravě roztoku 1,5 – difenylkarbazidem byl roztok téměř bezbarvý, což svědčí o zredukování Cr^{VI}. Po cca 5 minutách se začal u vzorku objevovat mléčný zákal (obr. 42), který se s narůstajícím množstvím thiosíranu zintenzivňoval. Z tohoto důvodu, nemůžeme považovat naměřené hodnoty (tab. 27) za korektní.

Obr. 42 Řada vzorku po přídavku thiosíranu sodného k cementovému výluhu (z leva: čistý, 1 %, 2 % a 3 % přídavku $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$)

Tab. 27 Redukce šestimocného chromu v cementu thiosíranem sodným

přídavek $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$ (g)	**přídavek $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$** (%)	**pH**	**A**		**c Cr^{VI}** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
0	0	7	0,523	0,524	20,23	20,27	20,25
0,25	1	11	0,083	0,082	3,31	3,27	3,29
0,5	2	11	0,176	0,183	6,88	7,15	7,02
0,75	3	11	0,238	0,242	9,27	9,42	9,35



Obr. 43 Grafické znázornění redukce Cr^{VI} v cementu thioíranem sodným (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

4.7.2 Infračervená spektrometrie

Vyhodnocování spekter u anorganických sloučenin je obtížné. Informace získané z literatury se mnohdy rozcházejí. Hlavním cílem tohoto úkolu bylo zjistit, co způsobuje vznik bílého zákalu v roztoku cementového výluhu s přídavkem thiosíranu sodného.

Hlavní absorpční pásy slínkových minerálů se nachází v oblasti 2 100 až 500 cm^{-1}. Si-O vazba produkuje absorpční pásy v oblasti 935 cm^{-1} u C_3S, zatím co širší pás s vrcholy v 991, 879 a 847 cm^{-1} přislýchají C_2S. Pásy v oblasti 2 060 až 1 600 jsou charakteristické pro

silikáty. Spektrum C_3A charakterizují píky Al-O vazby v oblasti 900-760 cm^{-1}. Oblast 750 až 500 cm^{-1} poukazuje na C_4AF. [44]

Porovnáním spekter získaných z IR si povšimneme výrazné změny u píku v oblasti přibližně 3 400 – 3 600 cm^{-1}, 1 000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}.

Na obr. 44 si můžeme povšimnout pík v oblasti 3640 cm^{-1}, kterého intenzita se bude s časem hydratace zvyšovat. Tento pík je přirazený O-H vazbám v molekule $Ca(OH)_2$.

Širokou oblast píků, která je pozorována v oblasti 3 100 - 3 400 cm^{-1}, vyvolává streching symetrických a asymetrických vibrací OH skupiny v molekule vody. Pík v oblasti 1 650 cm^{-1} odpovídá deformaci H-O-H v absorbované molekulární vodě.

Píky v oblasti 1480, 872 a 712 cm^{-1} jsou přiřazovány CO_3^{2-} skupinám. Přítomnost $CaCO_3$ je připisována absorpci CO_2 při hydrataci vzorku na vzduchu.

Hlavní charakteristikou hydratovaných vzorků je přemístění streching vazby Si-O z 925 cm^{-1} v nehydratovaném cementu na 970 cm^{-1}. Způsobují to vazby SiO_4^{4-} v C_3S a C_2S. S tím souvisí i pokles intenzit v oblasti 522 cm^{-1} a nárůst v oblasti 452 cm^{-1}. Současně SO_4^{2-} ionty tvoří výrazný pík při 1 115 cm^{-1}. [45]

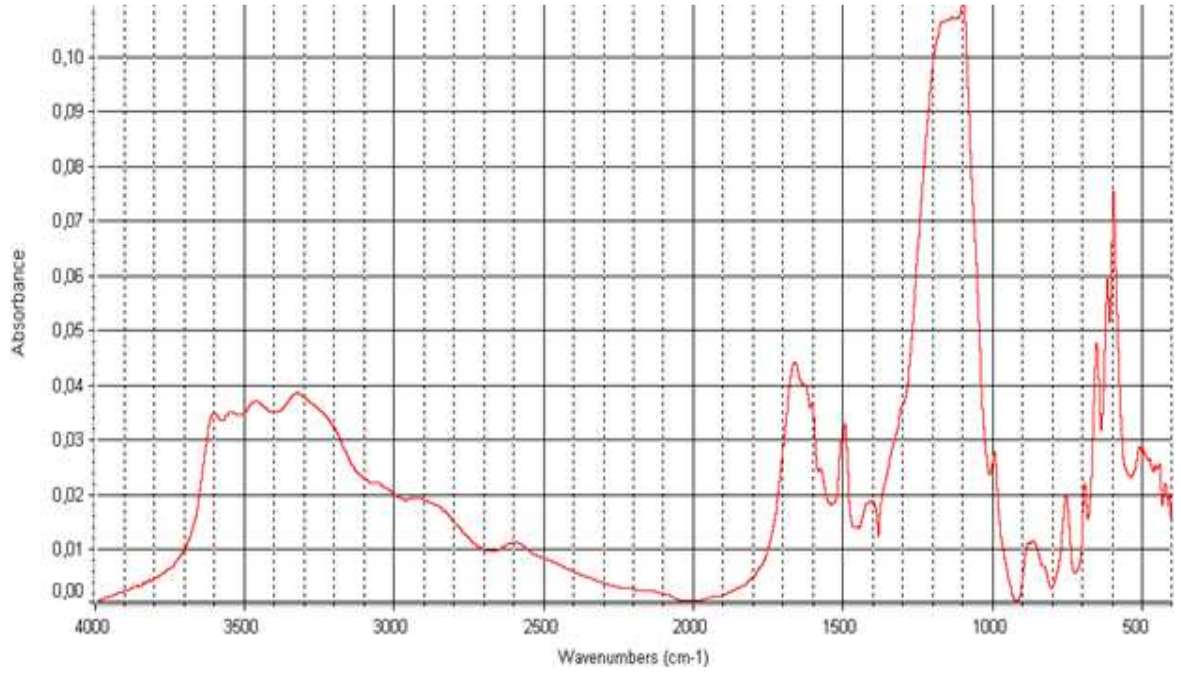
Absorpční pás 2330 – 2365 cm^{-1} je zastoupen valenční vibrací C=O vazby atmosférického CO_2. Je to dané způsobem přípravy KBr tablety.

Spektrum na obr. 45 bylo vyhodnoceno pomocí údajů charakteristických pro čistý $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$ (tab. 28). [46] Výrazné odchylky od čistého cementu tedy přináleží thiosíranu a je tedy pravděpodobné, že bílý zákal způsobuje thiosíranový anion.

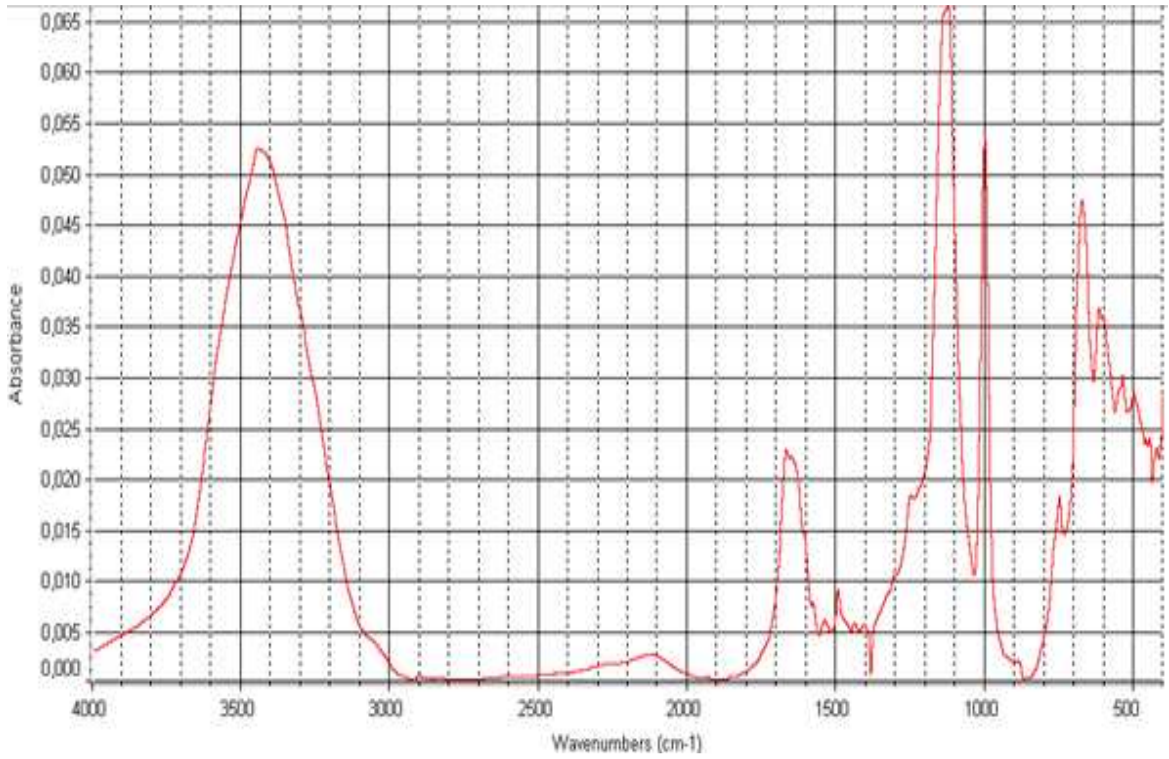
Tab. 28 Intenzita a vlnočty IR absorpčních pásů pro $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$

cm^{-1}	677	757	1000	1125	1165	1630	1660	2000	2080	3390
I	s	vw	vs	vs	vs	w	m	w	w	vs

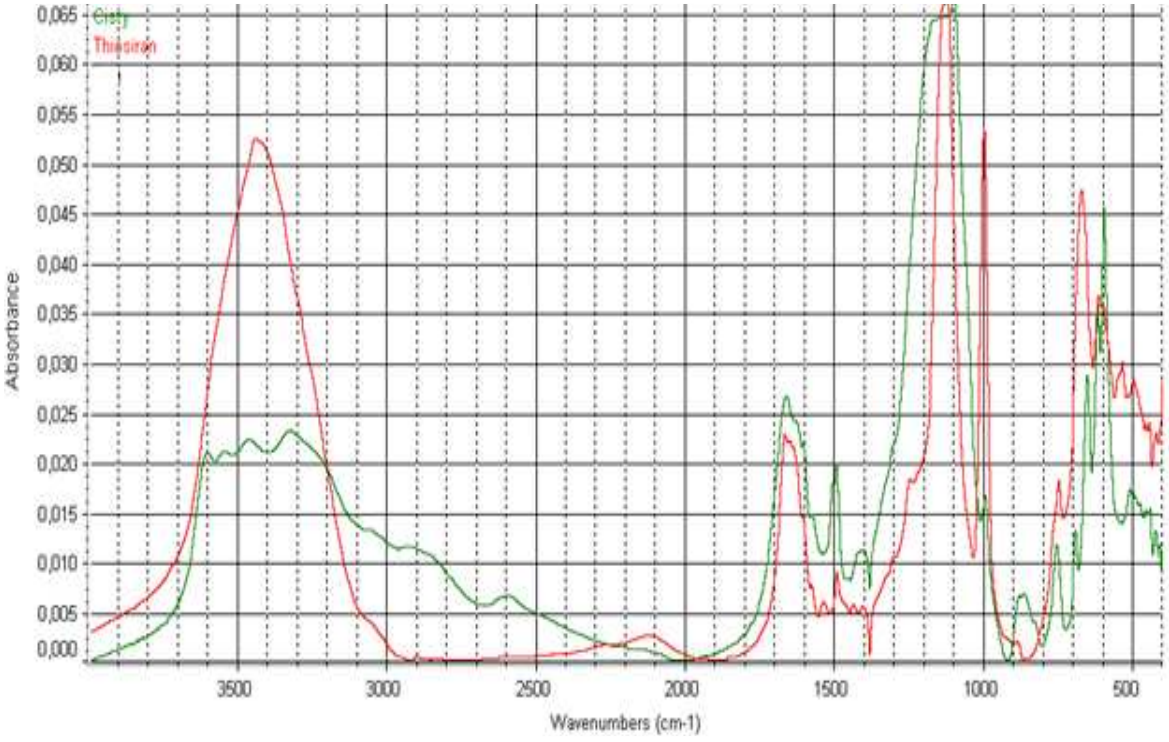
vw – very weak, w – weak, m – medium, s – strong, vs – very strong



Obr. 44 FT-IR spektrum odpařeného výluhu z čistého cementu



Obr. 45 FT-IR spektrum odpařeného výluhu z cementu s přídavkem 3 % $Na_2S_2O_3.5H_2O$



Obr. 46 FT-IR spektrum odpařeného výluhu z čistého cementu a cementu s přídavkem 3 % $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$

4.8 Portlandský slínek

Slínek je meziproduktem při výrobě cementu. Po smíchání s vodou téměř okamžitě tuhne, proto se mele se sádrovcem, který působí jako regulátor tuhnutí. Slínek byl dovezen ve formě různě velkých slinutých kuliček. Před analýzou byl pomlet pomocí vibračního mlýna a podroben síťové analýze. Pro všechny nasledující experimenty byla použita podsítna frakce 0,07 mesh.

4.8.1 Stanovení šestimocného chromu v portlandském slínku

V portlandském slínku bylo stanovené množství šestimocného chromu před přídavkem různých přísad upravujících výsledné vlastnosti. Pracovalo se podle postupu uvedeného v kapitole 3.1.4.

Tab. 29 Stanovení šestimocného chromu v portlandském slínku

portlandský slínek		
A	0,019	0,019
c $_{Cr}^{VI}$ (ppm)	0,85	0,85
Φ c $_{Cr}^{VI}$ (ppm)	0,85	

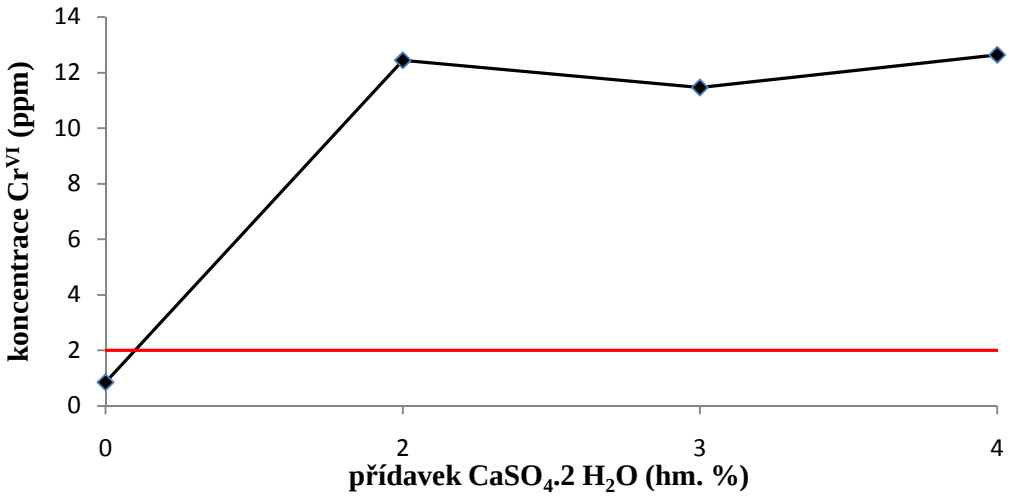
4.8.1.1 Vliv sádrovce na obsah Cr^{VI} v cementářském slínku

Vzhledem k zjištění, že v samotném slínku je hodnota šestimocného chromu vyhovující legislativě, bylo zkoumáno, jakou změnu vyvolá přídavek sádrovce, který se používá jako regulátor tuhnutí ve všech druzích cementů. Následně bylo stanoveno množství chromu v samotném sádrovci. Vzhledem k malé rozpustnosti síranu vápenatého se množství 0,1 g sádrovce nejdřív rozložilo kyselinou chlorovodíkovou a následně byl roztok doplněn destilovanou vodou na objem 100 cm^3. Vzhledem k tomu, že měření UV/VIS probíhá při kyselém pH, nebylo nutné příliš upravovat pH před samotným stanovením. Všechny hodnoty jsou uvedeny v tab. 30.

Tab. 30 Stanovení Cr^{VI} ve slínku po přidání sádrovce

přídavek $CaSO_4.2\ H_2O$ (hm. %)	**pH**	**A**		**c** (ppm)		**Φ c Cr^{VI}** (ppm)
čistý slínek	11	0,019	0,019	0,85	0,85	0,85
sádrovec	7	0,022	0,021	0,10	0,09	0,94
2	11	0,319	0,322	12,38	12,50	12,44
3	11	0,294	0,296	11,42	11,50	11,46
4	11	0,325	0,326	12,62	12,65	12,63

Přídavek sádrovce způsobil nárust šestimocného chromu nad povolenou hranici 2 ppm. Dalším přídavkem se hodnoty pohybovaly přibližně na stejné úrovni.



Obr. 47 Změna obsahu Cr^{VI} ve slínku způsobené síranem vápenatým (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

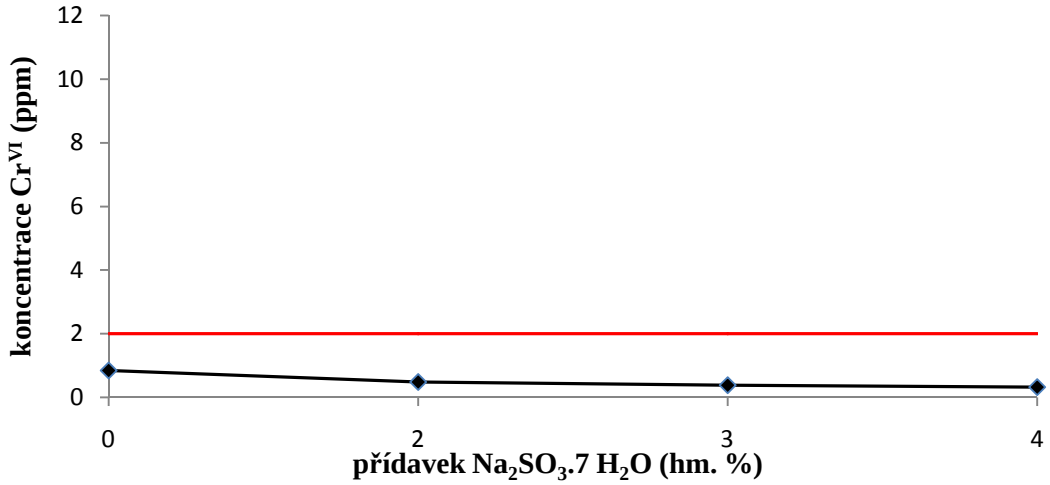
4.8.1.2 Vliv siřičitanu sodného na obsah Cr^{VI} v cementářském slínku

Po zjištění, že sádrovec způsobuje nárust šestimocného chromu ve slínku, bylo zkoumáno, jaké změny nastanou, jestliže dojde k úplnému nahrazení sádrovce siřičitanem sodným. Stanovené bylo i množství šestimocného chromu v samotném siřičitanu sodném a to v 0,1 g $Na_2SO_3.7\ H_2O$ v 100 cm^3 H_2O. Následně byla pozorována změna hodnot Cr^{VI} po přidání siřičitanu sodného ke slínku.

Tab. 31 Stanovení Cr^{VI} ve slínku po přidání siřičitanu sodného

přídavek $Na_2SO_3.7\ H_2O$ (hm. %)	**pH**	**A**		**c (ppm)**		**Φ c Cr^{VI} (ppm)**
čistý slínek	11	0,019	0,019	0,85	0,85	0,85
$Na_2SO_3.7\ H_2O$	7	0,015	0,018	0,69	0,81	0,75
2	11	0,009	0,010	0,46	0,50	0,48
3	11	0,008	0,006	0,42	0,35	0,38
4	12	0,005	0,006	0,31	0,35	0,33

Na obr. 47 a obr. 48 je jasně vidět odlišné chování v redukci Cr^{VI} po přídavku siřičitanu sodného a síranu vápenatého. Po přidání sádrovce se hodnota obsahu šestimocného chromu zdvihla nad přípustnou hranici a ani vyšším přídavkem se tato hodnota nesnížila. Naopak po přidání siřičitanu sodného se obsah šestimocného chromu snižuje. Tento průběh má za následek fakt, že siřičitan na jedné straně redukuje přítomný šestimocný chrom, na druhé straně se Cr^{VI} přednostně zabudovává do struktury analogu ettringitu před sírou (IV). Tím pádem je ho v roztoku rozpuštěného méně. Naopak u sádrovce se Cr^{VI} nejen, že neredukuje přítomným síranem, ale síranové anionty se zabudovávají do struktury ettringitu přednostněji než anionty chromanové.



Obr. 48 Změna obsahu Cr^{VI} ve slínku způsobené siřičitanem sodným (červnená čára znázorňuje nejvyšší přípustnou hranici 2 ppm pro šestimocný chrom)

4.8.2 ICP-MS

Přídavek sádrovce k portlandskému slínku způsobuje nárůst šestimocného chromu. Pro vysvětlení tohoto děje bylo metodou ICP stanovené celkové množství chromu ve výluhu ze slínku, výluhu ze slínku s 2 % přídavkem sádrovce a v samotném sádrovci (tab. 32). Pro porovnání jsou uvedeny i naměřené hodnoty šestimocného chromu.

Tab. 32 Množství celkového chromu stanovené metodou ICP-MS

	Cr^{VI} (ppm)	**$Cr_{celkový}$ (ppm)**
sádrovec	0,94	3 ± 0,04
slínek	0,85	1,78 ± 0,2
sádrovec + slínek	12,44	138,71 ± 5,1

Ve výluhu portlandského slínku s přídavkem sádrovce bylo celkové množství chromu stanoveno na 138,71 ppm. Ve výluhu čistého slínku byla hodnota stanovena na 1,78 ppm, co je přibližně 100 méně. Vzhledem k tomu, že sádrovec v prvých minutách reaguje s C_3A a v této době dochází k vyloučení chromu do roztoku, je pravděpodobné, že chrom se uvolňuje právě z trikalciumaluminátu.

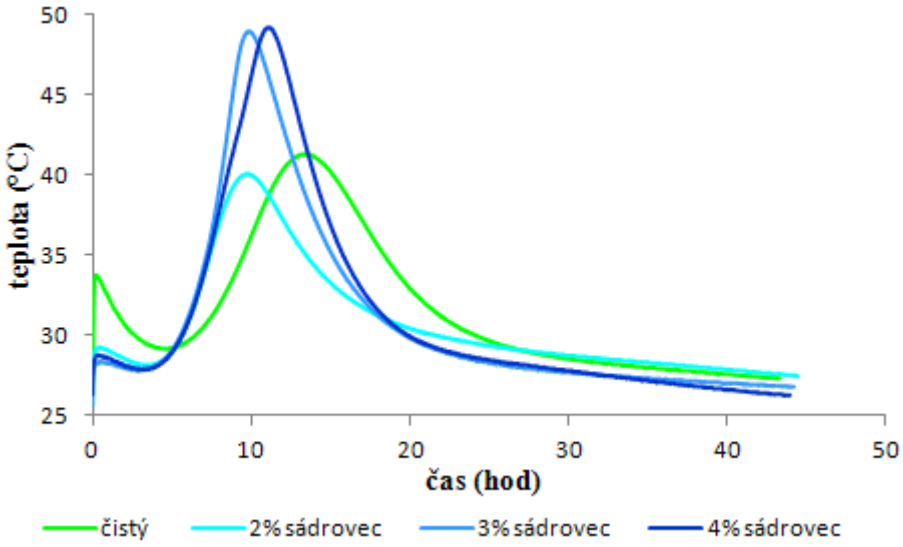
Při hydrataci portlandského slínku bez obsahu sádrovce dochází k tzv. falešnému tuhnutí. Proces způsobuje reakce trikalciumaluminátu s vodou za vzniku konečného stabilního produktu C_3AH_6 (hydrogranát). Průběh reakce trvá několik minut, čas velmi krátký na vyluhování Cr^{III} do roztoku. Vzhledem k tomu, že Al^{III} může být substituován Cr^{III}, zůstává Cr pravděpodobně zabudován ve struktuře hydrogranátu. Tomuto předpokladu odpovídá i hodnota celkového vylohovatelného chromu ze slínku.

S přídavkem sádrovce ke slínku dochází k pomalé reakci za vzniku ettringitu. Tento proces je podmíněn rozpouštěním C_3A, přičemž dochází k vyluhování chromu do roztoku. Tato myšlenka je podložena naměřenou hodnotou celkového chromu, která prudce narostla. Určitý nárůst zaznamenal i šestimocný chrom, co může být vysvětleno tím, že látka, která je přítomná ve slínku a je schopná redukce, oxiduje třímocný chrom na šestimocný.

Vysvětlení nárustu obsahu chromu v této kapitole je čistě hypotetické. Pro lepší pochopení procesů způsobujících přídavkem sádrovce je nutné provést další podrobné experimenty.

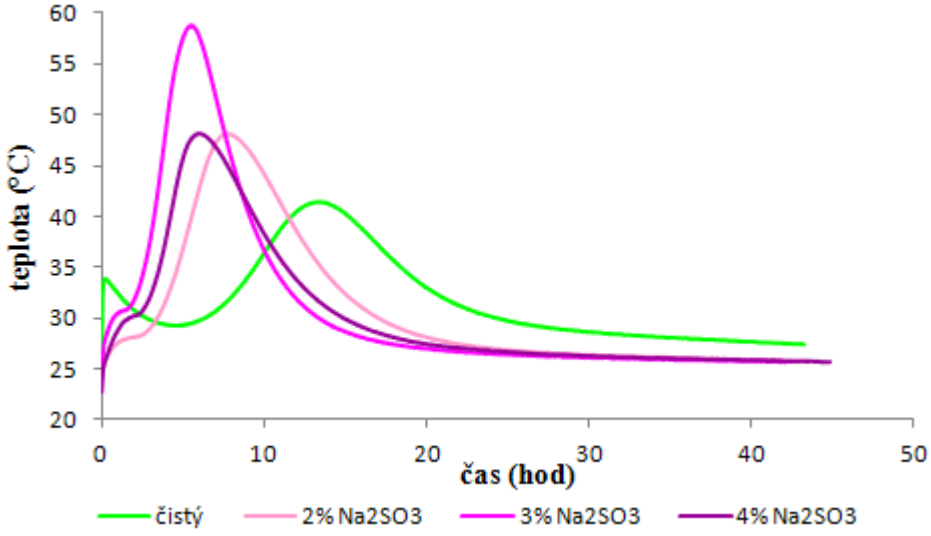
4.8.3 Kalorimetrické měření

Sádrovec v cementu působí jako regulátor tuhnutí. Reaguje s C_3A za vzniku ettringitu a zabraňuje tzv. bleskovému tuhnutí. Při myšlence úplně odstranit přídavek sádrovce, bylo nutné zjistit, zda siřičitan sodný funguje podobně. Z toho důvodu bylo provedeno kalorimetrické měření. Pro lepší porovnání rychlostí hydratace byl změřen i samotný slínek.



Obr. 49 Kalorimetrická křivka cementového slínku s přídavkem sádrovce

V čistém slínku při reakci C_3A s vodou byla dosažena vyšší teplota jako s přídavkem sádrovce. K hydrataci trikalciumsilikátu dochází přibližně ve stejnou dobu za dosažení vyšší maximální teploty, s výjimkou 2 % přídavku. Indukční perioda s přídavkem sádrovce byla zkrácena.

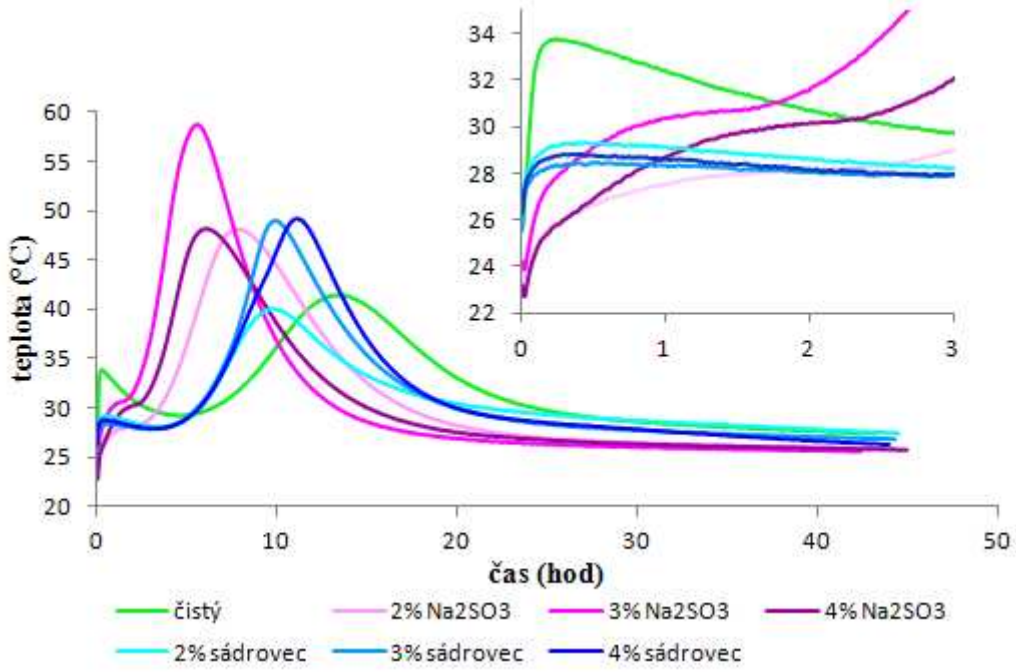


Obr. 50 Kalorimetrická křivka cementového slínku s přídavkem siřičitanu sodného

Na obr. 50 si můžeme povšimnout odlišného chování vývinu hydratačního tepla v porovnání s obr. 49. Reakcí trikalciumaluminátu s vodou nedochází k uvolňování tak značného množství hydratačního tepla jako u slínku s přídavkem sádrovce. Na těchto

křivkách postrádáme charakteristický pokles teploty před samotnou hydratací trikalciumsilikátu. K hydrataci trikalciumsilikátu dochází podstatně dřivě, přibližně po 2 hodinách.

Pro lepší porovnání je uveden i graf, který vystihuje průběh hydratace slínku se sádrovcem a siřičitanem (obr. 51). Detailní zobrazení představuje první smáčení zrn vodou, při kterém dochází k vývinu značného množství tepla. Tento teplotní nárust je charakteristický pro reakci trikalciumaluminátu.



Obr. 51 Kalorimetrická křivka slínku s přídavkem sádrovce a siřičitanu sodného

4.8.4 Měření pevností portlandského slínku

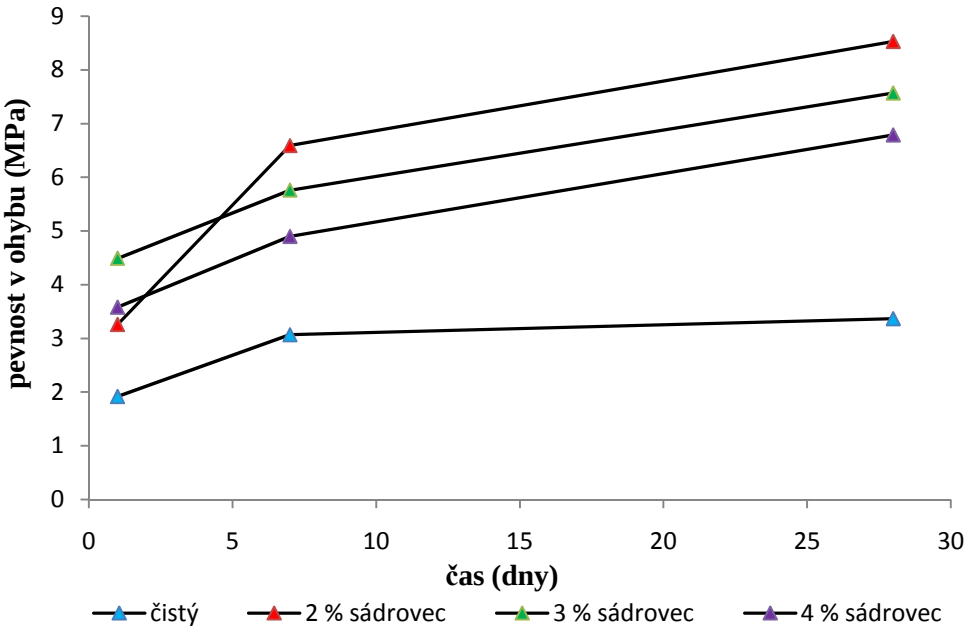
Vzhledem k tomu, že přídavek siřičitanu sodného se v problematice redukce šestimocného chromu bez obsahu sádrovce osvědčil, byly provedeny pevnostní zkoušky. Měřená byla pevnost čistého slínku, směsi slínku se sádrovcem a slínku se siřičitanem.

4.8.4.1 Vliv sádrovce na pevnosti portlandského slínku

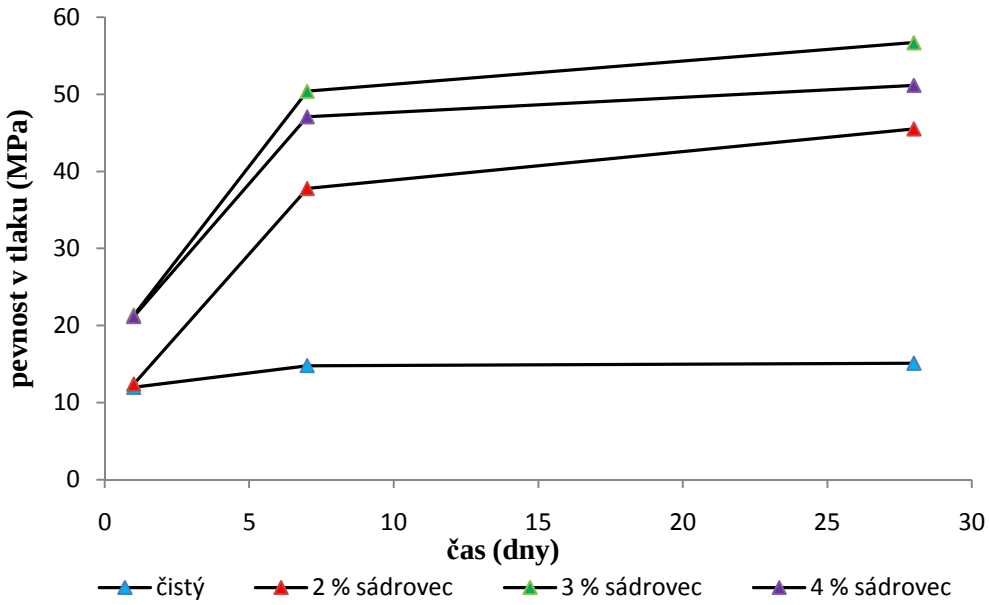
Namletý portlandský slínek byl důkladně zhomogenizován se síranem vápenatým za vzniku pasty, na které byly po 1, 7 a 21 dnech prováděny pevnostní zkoušky (tab. 33).

Tab. 33 Pevnosti portlandského slínku po přídavku sádrovce

přídavek $CaSO_4.2H_2O$ (%)	**1. den**		**7. den**		**21. den**	
	ohyb (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)
0	1,92	11,99	3,07	14,80	3,37	15,12
2	3,26	12,40	6,59	37,79	8,53	45,51
3	4,49	21,36	5,76	50,40	7,57	56,71
4	3,58	21,18	4,9	47,09	6,79	51,16



Obr. 52 Závislost pevnosti v ohybu portlandského slínku s přídavkem sádrovce



Obr. 53 Závislost pevnosti v tlaku portlandského slínku s přídavkem sádrovce

Z obr. 52 a obr. 53 grafů se potvrdilo, že přídavek sádrovce výrazně zlepšuje pevnosti portlandského slínku.

Obr. 54 Trámečky pro měření pevností:
čistý slínek (a), 2 % sádrovec (b), 3 % sádrovec (c), 4 % sádrovec (d)

4.8.4.2 Vliv siřičitanu sodného na pevnosti portlandského slínku

Portlandský slínek byl nejdřív důkladně zhomogenizován se siřičitanem sodným a až poté bylo přidáno odpovídající množství vody. Pevnosti byly změřeny na trámečcích po 1, 7 a 21 dnech. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 34.

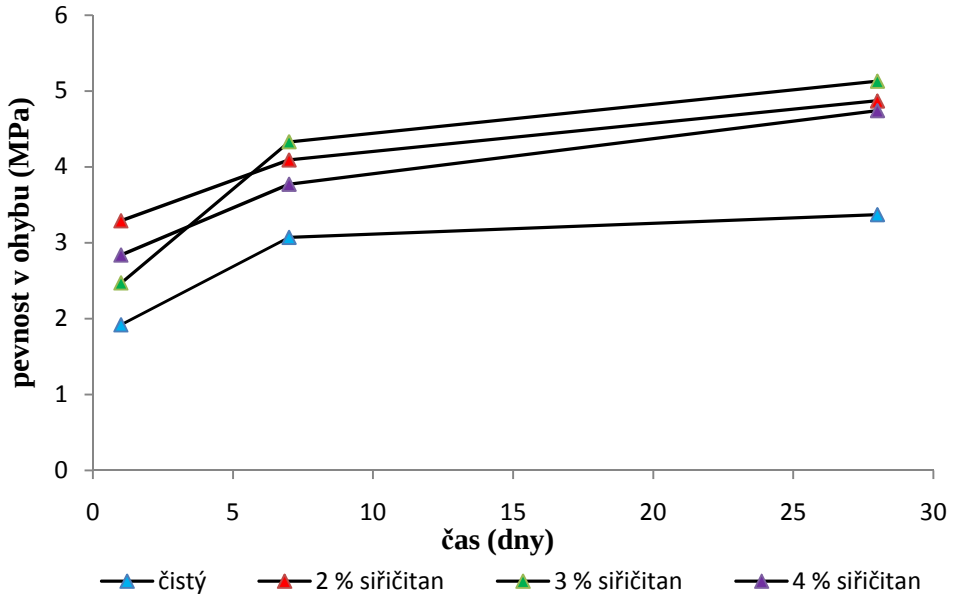
Tab. 34 Pevnosti cementářského slínku s přídavkem siřičitanu sodného

přídavek Na_2SO_3 (%)	**1. den**		**7. den**		**21. den**	
	ohyb (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)	**ohyb** (MPa)	**tlak** (MPa)
0	1,92	11,99	3,07	14,80	3,37	15,12
2	3,29	12,68	4,09	30,12	4,87	38,05
3	2,47	12,83	4,33	28,19	5,13	28,59
4	2,84	12,01	3,77	26,14	4,74	33,48

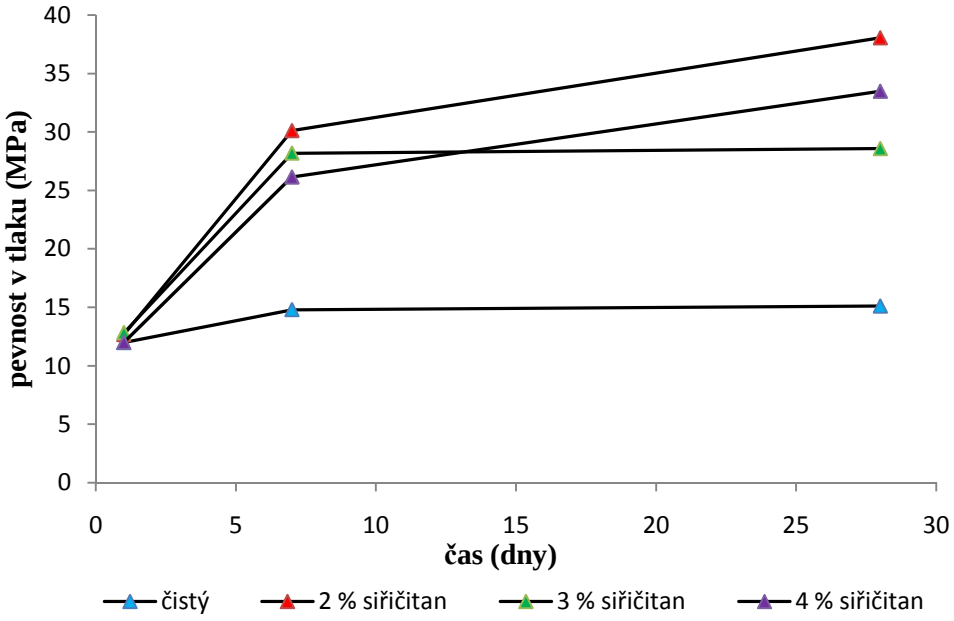
Obr. 55 Trámečky pro měření pevností:
čistý slínek (a), 2 % Na_2SO_3 (b), 3 % Na_2SO_3 (c), 4 % Na_2SO_3 (d)

Siřičitan sodný má obrovské výhody vůči síranu vápenatému v redukci šestimocného chromu a stejně tak ho lze uplatnit i jako regulátor tuhnutí. Problémem jsou však pevnosti. S přídavkem sádrovce jsou dosaženy pevnosti v tlaku téměř o 20 MPa vyšší jako se

siřičitanem. To má za následek pravděpodobně výskyt ettringitu, který v počátečních fázích působí pozitivně na vývoj pevností. S přídavkem sádrovce by mělo docházet k většímu množství vzniku ettringitu, vzhledem k přítomným síranovým iontům. U siřičitanu se bude do struktury ettringitu zabudovávat pouze síran vzniklý oxidací ze siřičitanů při redukci šestimocného chromu. Siřičitanové ionty by se měly zabudovávat do struktury se vzorcem $Ca_4Al_2O_6SO_3 \cdot 11\,H_2O$. Struktura tohoto produktu byla pozorována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.



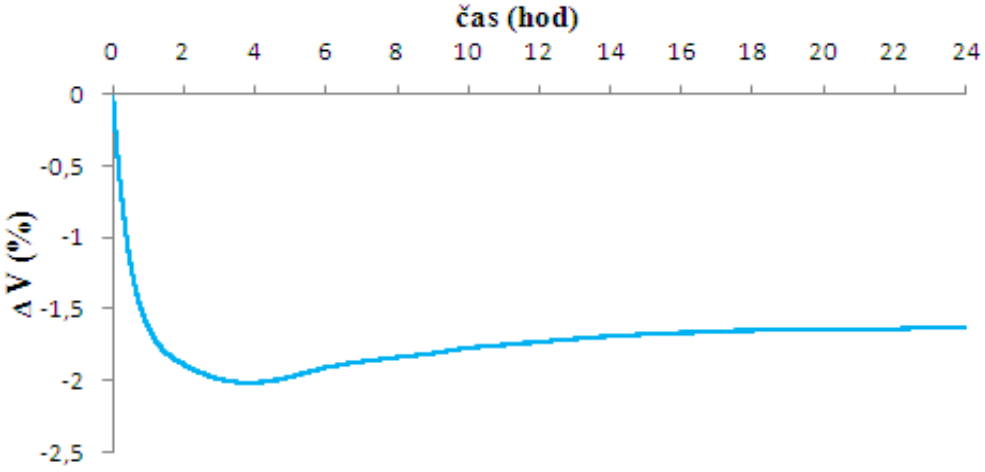
Obr. 56 Závislost pevnosti v ohybu portlandského slínku s přídavkem Na_2SO_3



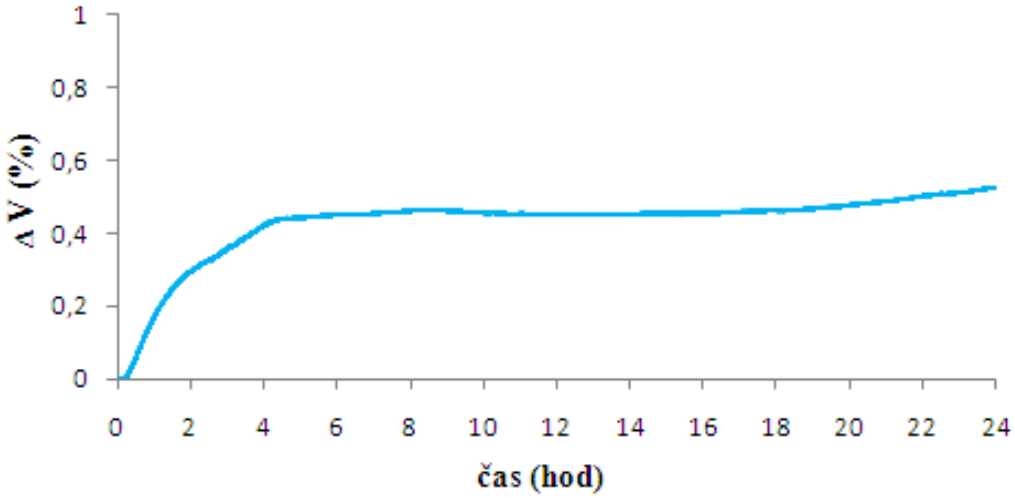
Obr. 57 Závislost pevnosti v tlaku portlandského slínku s přídavkem Na_2SO_3

4.8.5 Objemové změny

Při porovnávání vlivu siřičitanu a sádrovce s portlandským slínkem bylo vykonáno i měření objemových změn. Výsledky ukázaly, že zatím co u portlandského slínku s přídavkem sádrovce dochází ke kontrakci, s maximálním smrštěním 2,1 % (obr. 58), u přídavku siřičitanu dochází naopak k expanzi s maximální roztažností 0,52 % (obr. 59).



Obr. 58 Objemové změny v portlandském slínku s přídavkem sádrovce



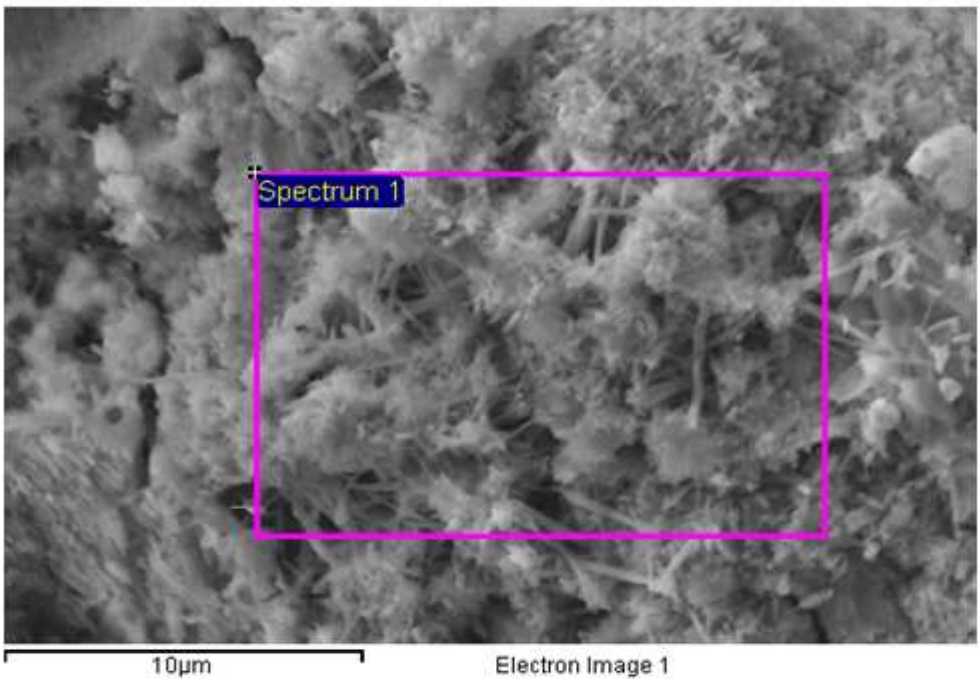
Obr. 59 Objemové změny v portlandském slínku s přídavkem siřičitanu sodného

4.8.6 SEM

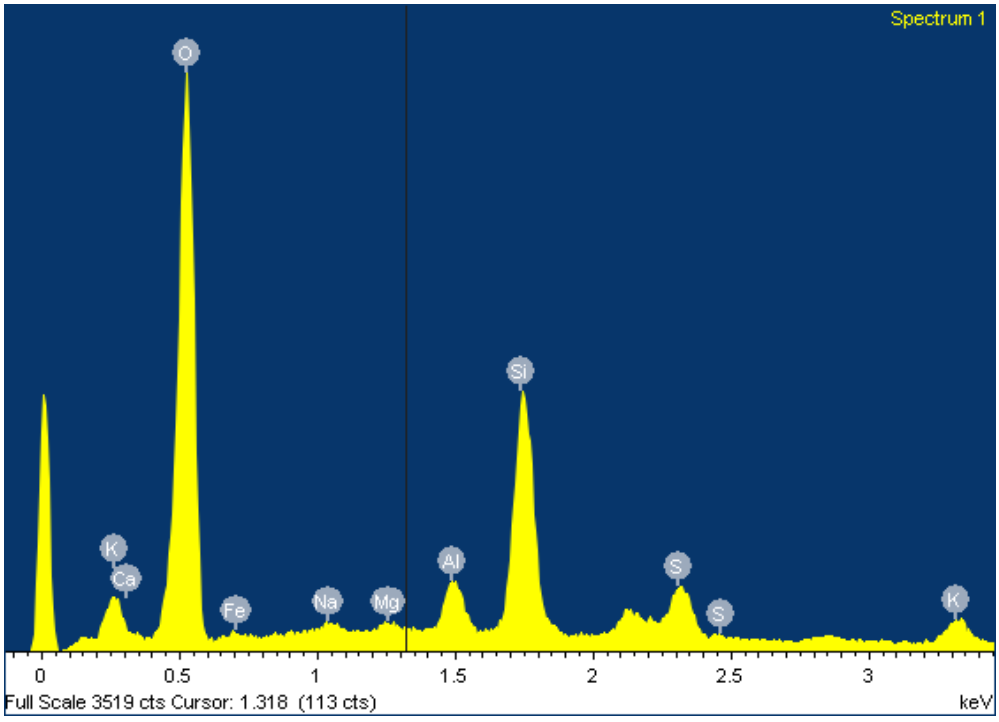
Pro pochopení mikrostruktury hydratačních produktů slínku se sádrovcem a slínku se siřičitanem byl použit skenovací elektronový mikroskop. Zkoumány byly 4 % přídavky sádrovce a siřičitanu sodného k portlandskému slínku ihned po 21 dnech tvrdnutí.

4.8.6.1 Mikrostruktura portlandského slínku s přídavkem sádrovce

Trikalciumaluminát reaguje se síranovými ionty za vzniku ettringitu $3\,CaO.Al_2O_3.3\,CaSO_4 \cdot 32\,H_2O$ (obr. 60). Ten na povrchu zrn vytváří ochrannou vrstvu, která zabraňuje tuhnutí cementu. Struktura ettringitu má typický tvar jehliček, resp. tyčinek (obr. 60). Zastoupení jednotlivých prvků v této struktuře je uvedeno v tab. 35.



Obr. 60 Mikrostruktura ettringitu



Obr. 61 EDX analýza ettringitu

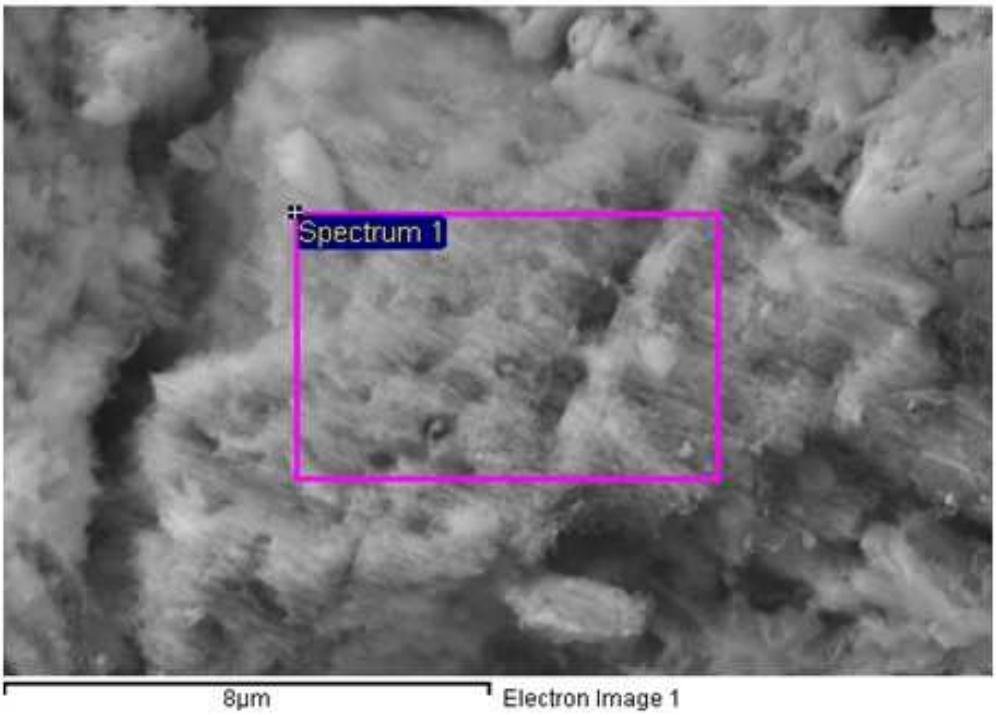
Tab. 35 EDX analýza ettringitu

	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
hm. %	48,38	0,29	0,23	1,62	8,53	2,60	2,18	34,85	1,33
at. %	68,11	0,29	0,21	1,35	6,84	1,83	1,25	19,58	0,54

Z EDX analyzy vyplýva procentuální obsah jednotlivých prvků. Mezi hlavní prvky patřící do ettrignitu patří vápník, hliník, síra a kyslík. Vodík nelze EDX analýzou vyhodnotit. Přítomnost sodíku, hořčíku, křemíku a draslíku jsou způsobeny nespojitostí povrchu a zejména velikostí interakčního objemu, který je při použitých experimentálních podmínkách zhruba 3 μm, což je zřejmě více, než je tloušťka analyzované vrstvy krystalů. Přítomnost železa může být způsobena možnou substitucí hliníku železem.

Hydratací kalciumsilikátů vznikají amorfní hydrosilikáty, které se označují jako CSH gel. Jeho struktura je znázorněna na obr. 62 a jednotlivé prvkové zastoupení na obr. 63 a v tab. 36. Hlavní prvkové složení CSH gelu představuje vápník, křemík a kyslík. Tomu odpovídají i naměřená data. Přítomnost hořčíku, hliníku a draslíku je způsobené velikostí interakčního objemu. Přítomnost týchto prvků může být zapříčiněná i nespojitostí zkoumaného vzorku.

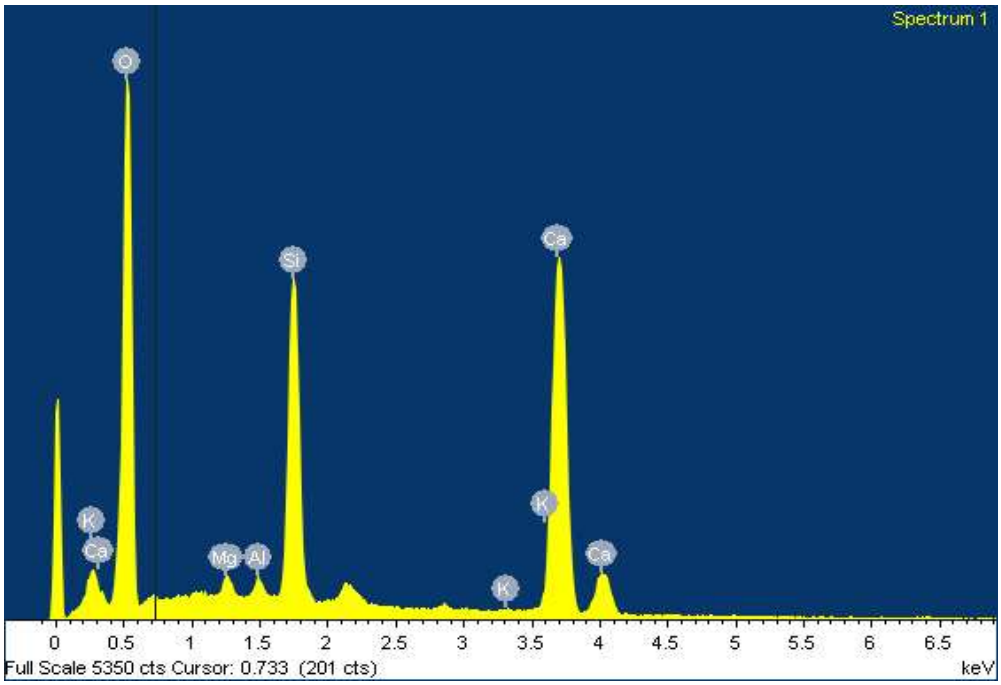
Další analýzy mikrostruktury hydratačních produktů jsou zařazeny v příloze.



Obr. 62 Mikrostruktura C-S-H gelu

Tab. 36 EDX analýza C-S-H gelu

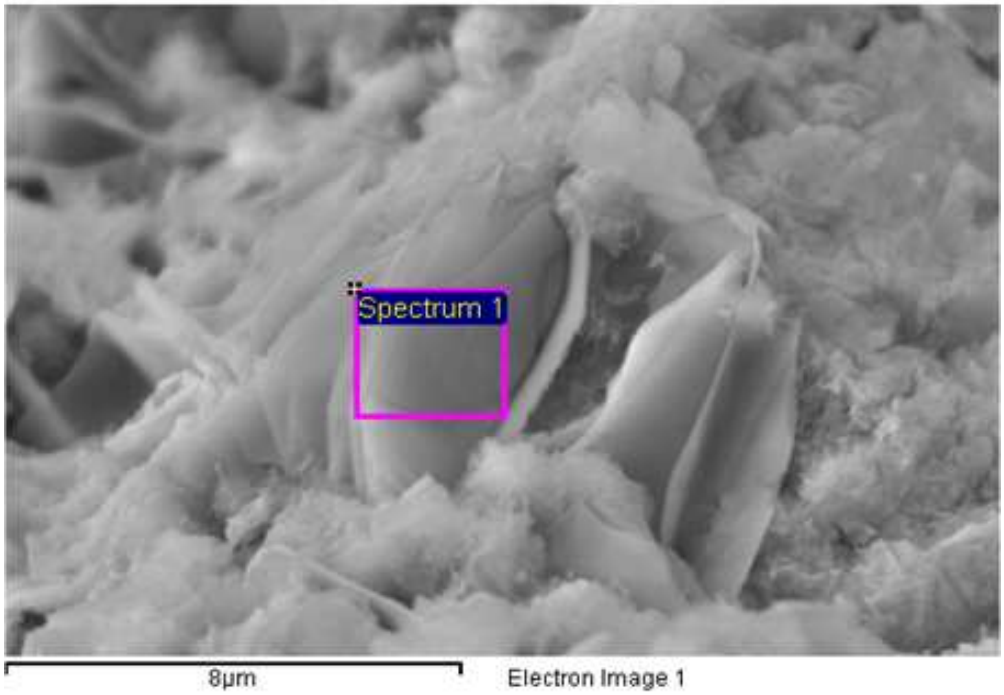
	O	**Mg**	**Al**	**Si**	**K**	**Ca**
hm. %	46,4	0,56	0,52	11,12	0,2	41,19
at. %	66,34	0,53	0,44	9,06	0,12	23,51



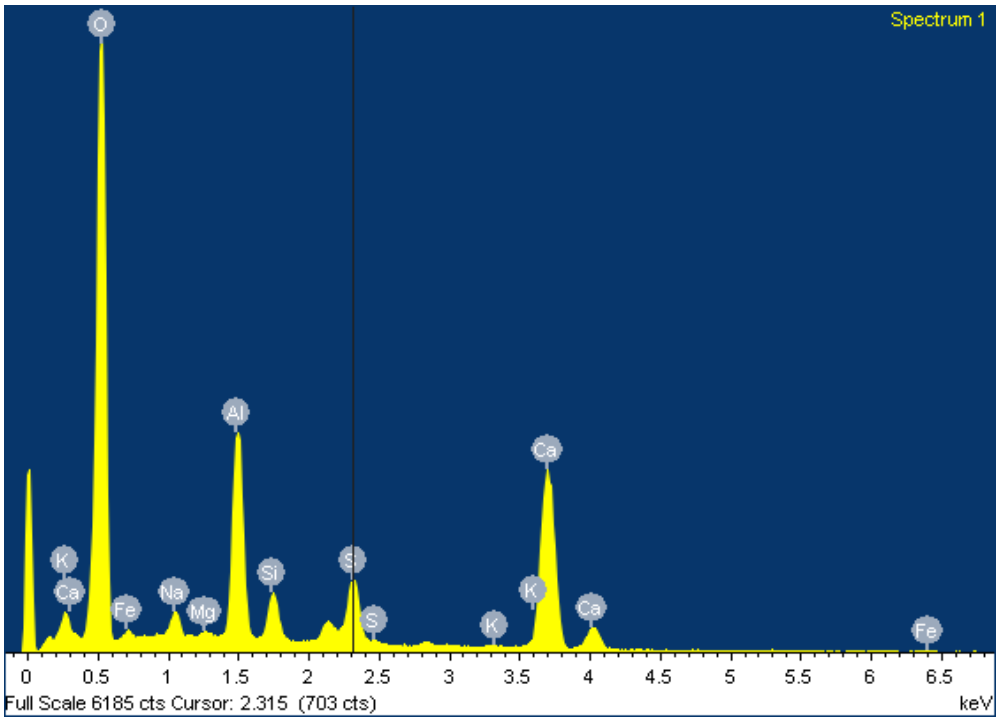
Obr. 63 EDX analýza C-S-H gelu

4.8.6.2 Mikrostruktura portlandského slínku s přídavkem Na_2SO_3

Hydratační produkty vzniklé přídavkem siřičitanu sodného k portlandskému slínku mají odlišní strukturu a složení v porovnání s produkty vzniklých ze sádrovce. V takto připravené směsi došlo ke vzniku produktů znázorněných na obr. 64. Pomocí XRD analýzy bylo zjištěno, že se jedná o látku se vzorcem $Ca_4Al_2O_6SO_3 \cdot 11\ H_2O$ s hexagonální soustavou.



Obr. 64 Hydratační produkt $Ca_4 Al_2 O_6 SO_3 \cdot 11H_2O$



Obr. 65 EDX analýza $Ca_4Al_2O_6SO_3 \cdot 11\ H_2O$

Tab. 37 EDX analýza hydratačního produktu $Ca_4Al_2O_6SO_3 \cdot 11\ H_2O$

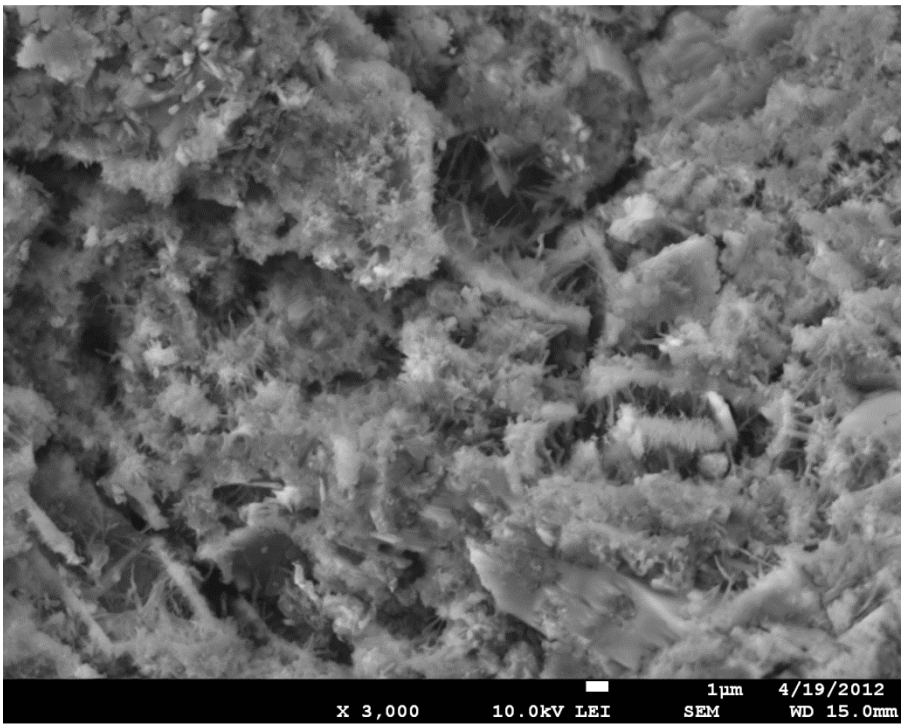
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
hm. %	55,87	1,05	0,18	8,12	2,19	4,16	0,21	27,1	1,12
at. %	73,44	0,98	0,16	6,33	1,64	2,73	0,11	14,22	0,42

Tento produkt by měl zastupovat funkci regulátora tuhnutí (analogie s ettringitem), který tvoří krystaly podobné morfologie jako portlandit. Důkazem, že se nejedná o portlandit, je EDX analýza (obr. 65, tab. 37), kde se v značném množství vyskytuje prvek hliník, vápník, síra a kyslík. Přítomnost železa může být výsledkem substituce hliníku ve struktuře produktu. Přítomnost sodíku, hořčíku, křemíku a draslíku jsou způsobeny nespojitostí zkoumaného povrchu vzorku a velikostí interakčního objemu.

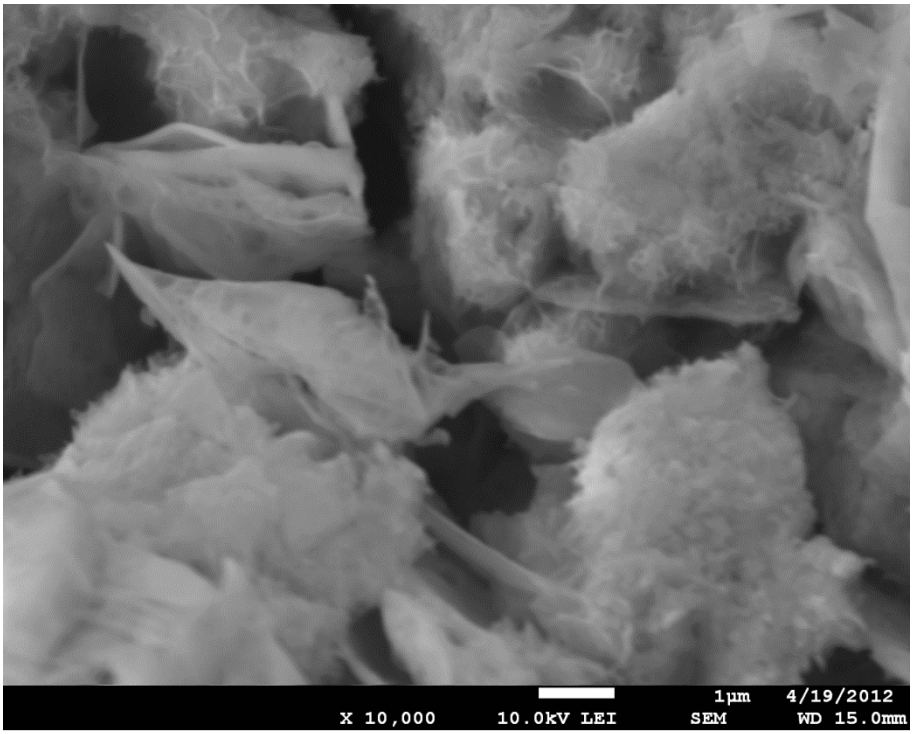
4.8.6.3 Porovnání mikrostruktury slínku s $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ a Na_2SO_3

Pro lepší představu jsou v této kapitole uvedeny snímky zobrazující celou strukturu portlandského slínku s přídavkem jak sádrovce, tak i siřičitanu sodného (obr. 66, obr. 67).

Na prvním obrázku si můžeme povšimnout charakteristickou jehličkovitou strukturu ettrignitu, zatímco na druhém obrázku je táto struktura postrádána a nahrazena hexagonálními „lístky" hydratačního produktu $Ca_4Al_2O_6SO_3 \cdot 11\ H_2O$.



Obr. 66 Struktura portlandského slínku s přídavkem sádrovce po 21 dnech zrání



Obr. 67 Struktura portlandského slínku s přídavkem siřičitanu sodného po 21 dnech zrání

4.8.7 XRD

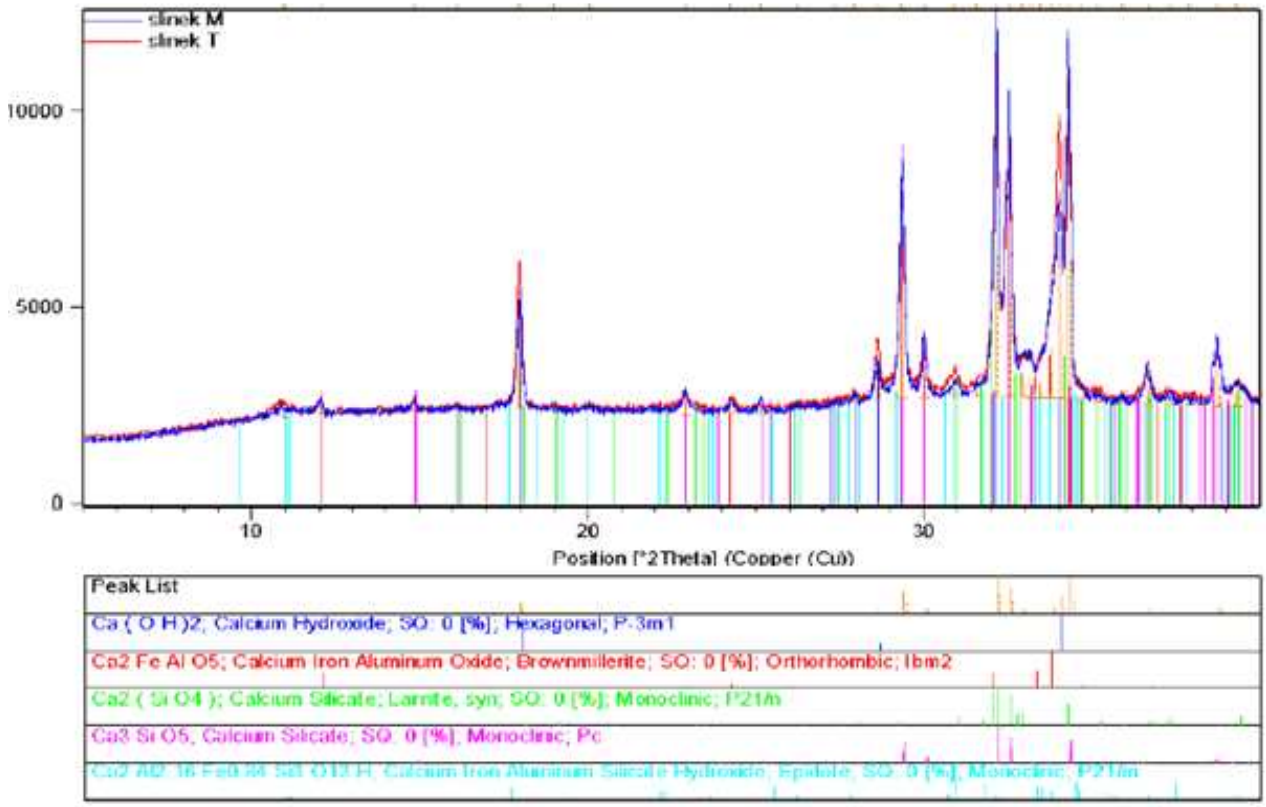
XRD analýza umožňuje zjistit kvalitativní a přibližné kvantitativní složení fází vznikajících v průběhu hydratace. Analýze byly podrobeny pasty složené z portlandského slínku s přídavkem sádrovce a z portlandského slínku s přídavkem siřičitanu v okamžiku namíchání, dále po 7 a 21 dnech.

4.8.7.1 XRD analýza portlandského slínku

Při hydrataci portlandského slínku bez obsahu sádrovce reaguje C_3A rychle a uvolňuje velmi mnoho hydratačního tepla. Hydratačními produkty jsou za teplot okolo 20 °C nestabilní C_4AH_{19},C_2AH_8, CAH_{10} a AH_3, které se dále rozpadají a přeměňují se na C_3AH_6. Tyto produkty ve struktuře vytvářejí póry snižující výsledné mechanické vlastnosti cementu.

XRD analýza byla provedena na zatuhlé cementové pastě po 7 (T) a 21 (M) dnech od zamíchání (obr. 68). Stav zhydratování je podobný. Rozdíl si můžeme povšimnout v množství vzniklého portlanditu, kterého je v týdenním slínku naměřeno víc jak v 21 denním. Ostatní píky jsou totožné a navzájem se překrývají.

Analýzou byla zjištěna přítomnost křemičitanu hlinito-vápenato-železitého. Stejně tak u této fáze bylo po 21 dnech naměřené menší množství, tedy vyšší stupeň hydratace.

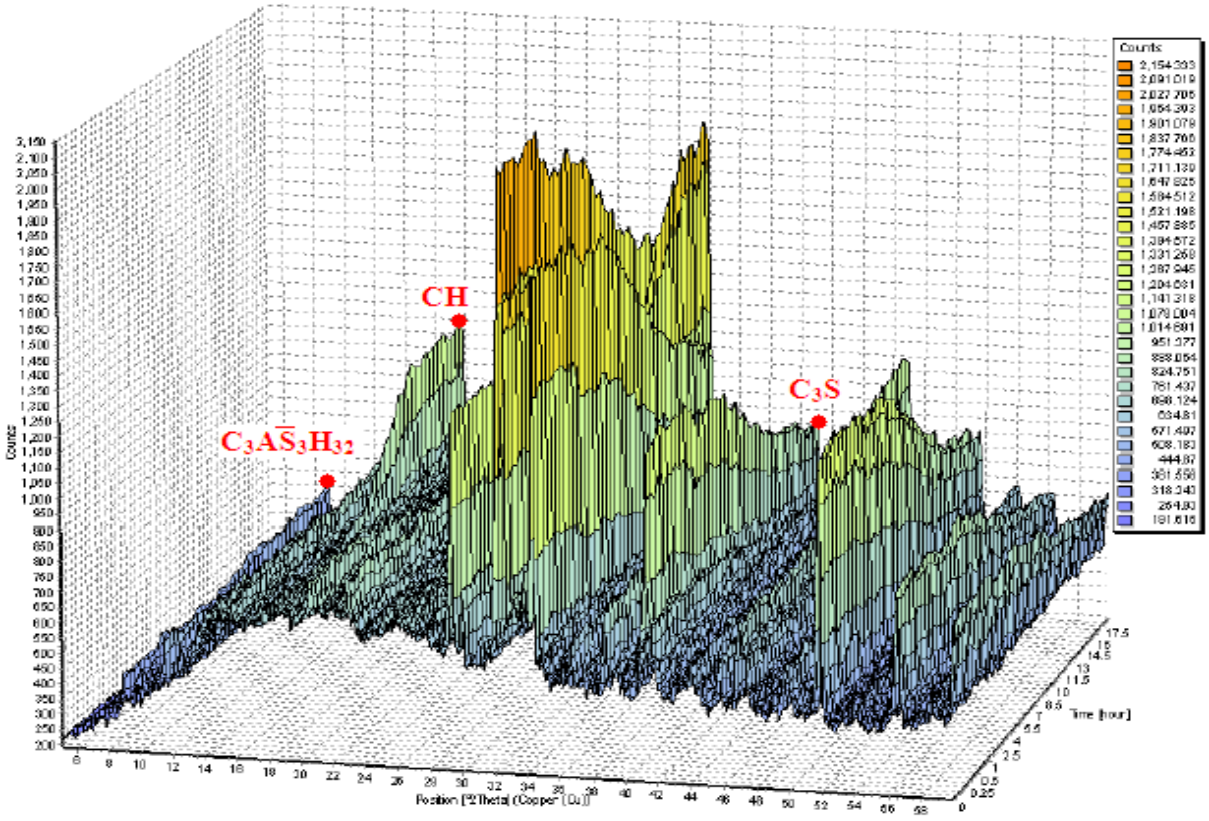


Obr. 68 Rentgenogram portlandského slínku

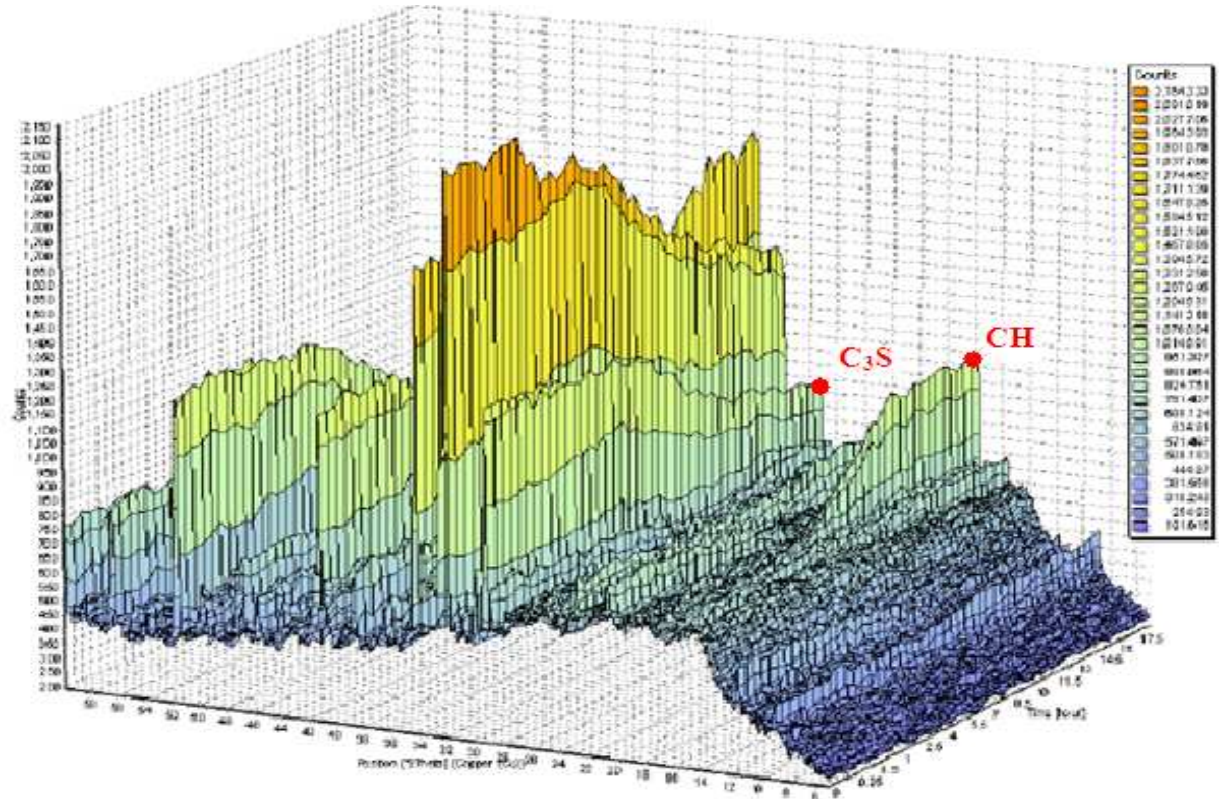
4.8.7.2 XRD analýza portlandského slínku s přídavkem sádrovce

Trikalciumaluminát reaguje se sádrovcem za vzniku ettringitu. V počátečních fázích reakce vzniká především trisulfát, který se za přítomnosti dostatku C_3A mění na monosulfát. Ettringit zabraňuje tzv. bleskovému tuhnutí.

XRD analýze byla podrobena čerstvě namíchána pasta portlandského slínku s přídavkem sádrovce a pasta po 7 a 21 dnech tuhnutí.



Obr. 69 3D rentgenogram portlandského slínku s přídavkem sádrovce

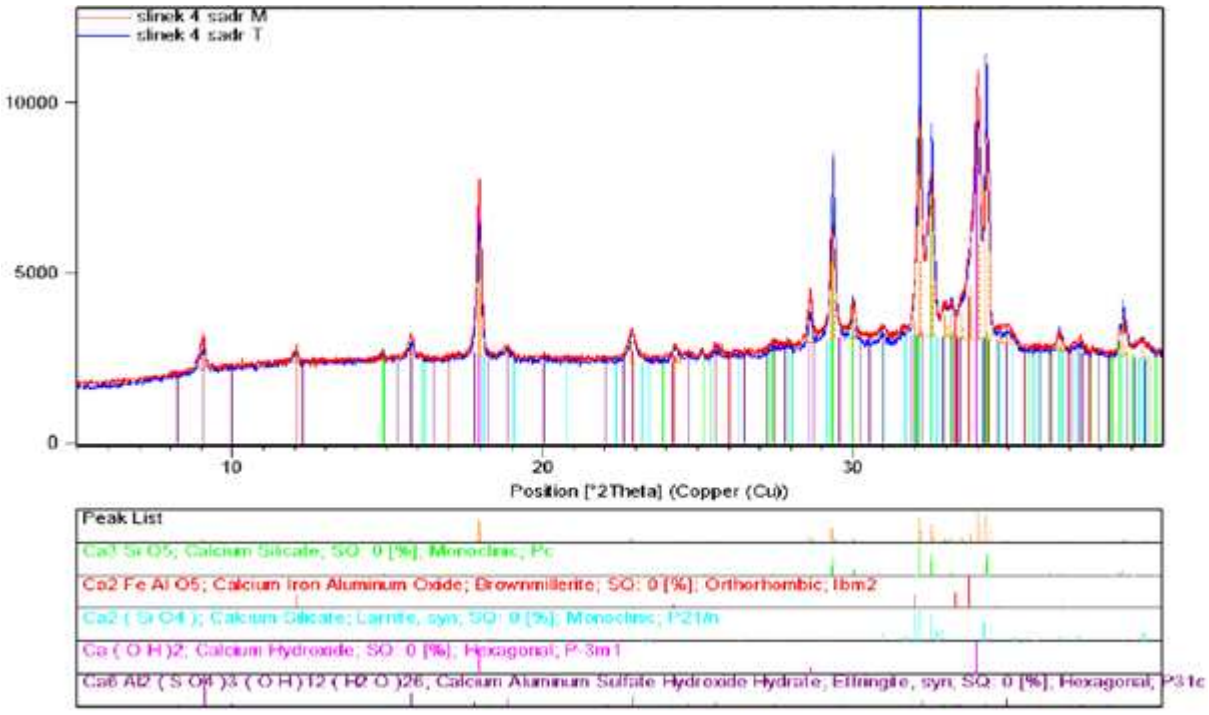


Obr. 70 3D rentgenogram s invertovanou osou x portlandského slínku s přídavkem sádrovce

Měření hydratace u čerstvé pasty probíhalo 18 hodin po 15 minutových měřeních (obr. 69). Ze získaných dat byl vytvořen 3D graf, který byl pro lepší názornost uveden i s invertovanou osou x (obr. 70). Ihned po začátku měření byl zaznamenán pík ettringitu a jeho nárůst. Dále si zde můžeme povšimnout výrazný nárůst portlanditu s narůstajícím časem hydratace. Přibližně ve stejnou dobu kdy dochází k nárůstu portlanditu, nastává pokles píků trikalciumsilikátu. Pokles je způsoben hydratací a přeměnou trikalciumsilikátu na CSH gel a portlandit.

Měření po 7 a 21 dnech (obr. 71) ukázalo postupný nárůst obsahu ettringitu, přičemž píky C_3S a C_2S s dobou hydratace klesaly.

Rentgenogramy čerstvé pasty na počátku měření a po 18 hodinách jsou uvedeny v příloze.



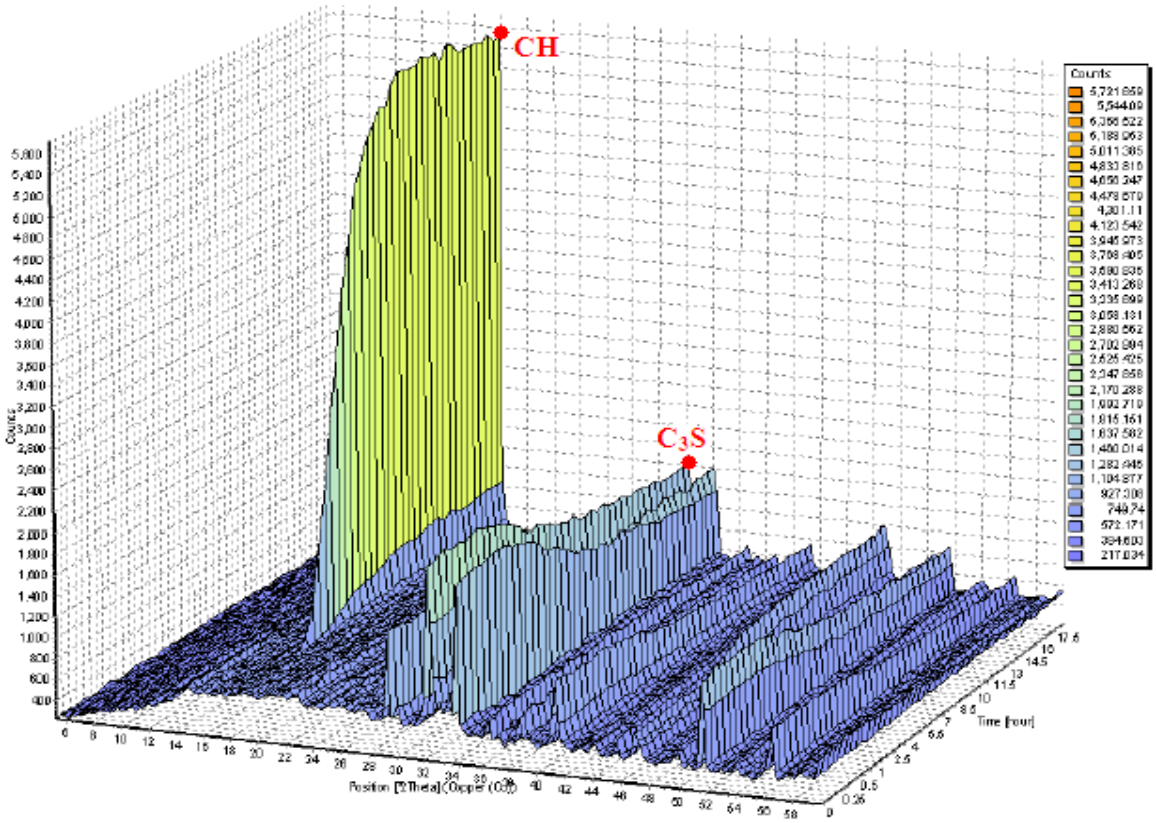
Obr. 71 Rentgenogram portlandského slínku s přídavkem sádrovce

4.8.7.3 XRD analýza portlandského slínku se siřičitanem sodným

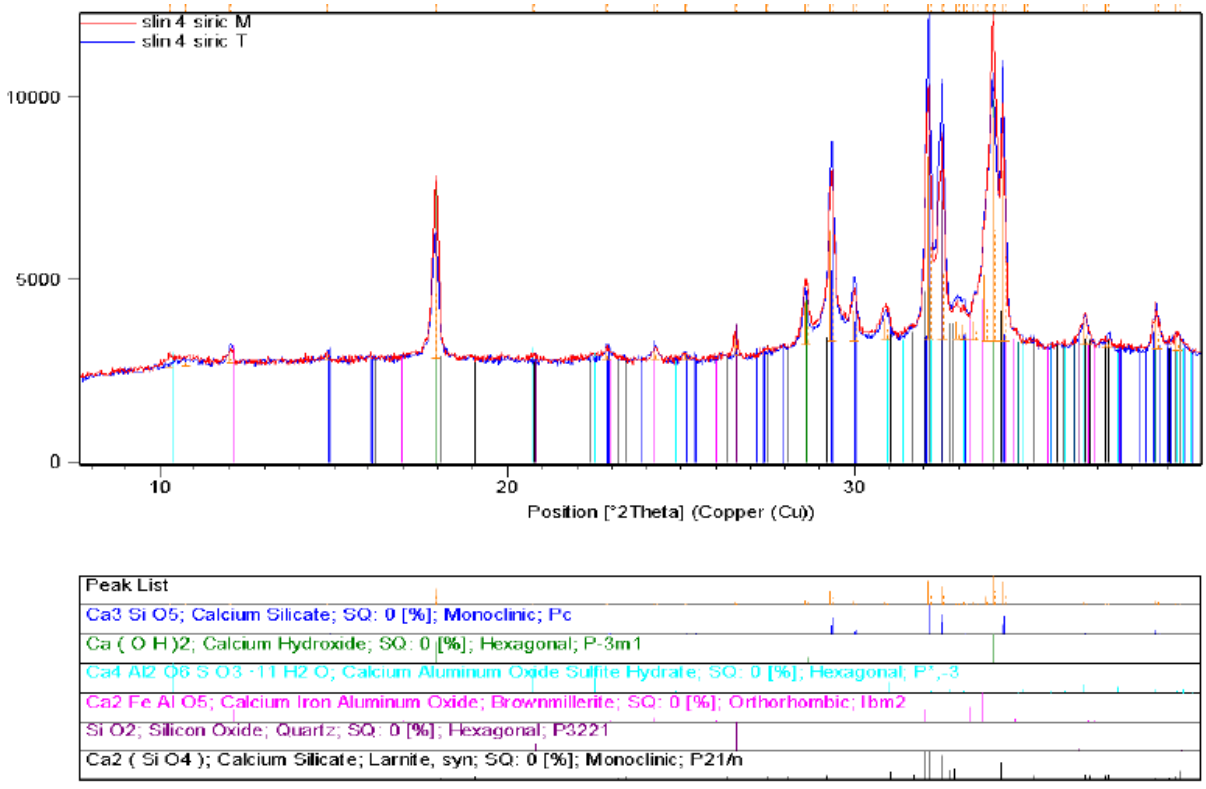
SEM analýza portlandského slínku s přídavkem siřičitanu sodného ukázala přítomnost nové fáze. Pro zjištění o jakou konkrétní fázi se jedná, bylo na těchto vzorcích provedeno i XRD měření. Měření probíhalo na čerstvě umíchané pastě, následně po 7 a 21 dnech tuhnutí.

Ve 3D grafu pro čerstvě umíchanou pastu portlandského slínku s přídavkem siřičitanu (obr. 72) nebyl zaznamenán vznik ettringitu ani žádného podobného produktu. Přibližně po 2 hodinách dochází k hydrataci trikalciumsilikátu, čemu odpovídají i naměřené kalorimetrická data. Po 5 hodinách dochází k prudkému nárůstu portlanditu za viditelného poklesu trikalciumsilikátu.

Při vyhodnocování čerstvě umíchané pasty nebyly zaznamenány žádné nové hydratační produkty. Po 18 hodinách hydratace byla objevena nová fáze se vzorcem $Ca_4Al_2O_6SO_3 \cdot 11\ H_2O$ (viz příloha). XRD analýzou po 7 a 21 dnech bylo dokázáno, že obsah této fáze se s dobou hydratace zvětšuje (obr. 73). Stejně tak dochází k nárustu obsahu portlanditu a obsah trikalicumsilikátu se s dobou hydratace změnšuje.



Obr. 72 3D rentgenogram portlandského slínku s přídavkem siřičitanu sodného



Obr. 73 Rentgenogram portlandského slínku s přídavkem siřičitanu sodného

5. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo najít vhodná redukční činidla šestimocného chromu při hydrataci portlandského cementu, jako alternativu pro používaný síran železnatý. Zkoumaných bylo celkem 5 činidel – siřičitan sodný, siřičitan vápenatý, disiřičitan draselný, thiosíran sodný a síran cínatý.

Siřičitan vápenatý se díky své velmi nízké rozpustnosti neosvědčil jako redukční látka. Redukční účinky nebyly zcela potvrzeny ani u thiosíranu sodného, u kterého přídavek způsobil mléčný zákal roztoku.

Redukci šestimocného chromu pod hranici 2 ppm způsobil přídavek 4 % siřičitanu sodného. Pevnost v tlaku se s přídavkem mírně zhoršila. Velmi negativní ovlivnění zaznamenala pevnost v ohybu, která klesla s přídavkem potřebným na redukci o víc jak polovinu.

Podobný negativný vliv na pevnosti měl i přídavek disiřičitanu draselného. Na zredukování chromu pod limit 2 ppm bylo potřebných 2,5 hm. %. Pevnosti v ohybu se zhoršily po 28 dnech přibližně trojnásobně, a pevnost v tlaku klesla téměř o polovinu.

Síran cínatý se projevil jako vynikající redukční látka, která už s přídavkem 0,1 hm. % způsobila dokonalou redukci šestimocného chromu. I takto malé množství stačilo na negativné ovlivnění pevnosti. Pevnost v tlaku klesla v nejlepším případě o 15 MPa. Stále však dosahovala dobré hodnoty. U pevnosti v ohybu nastal prudký pokles až o třetinu.

Vzhledem k finanční nenáročnosti a dobrým výsledným vlastnostem bude najít náhradu za síran železnatý pro redukci Cr^{VI} velmi obtížný úkol. Jednou z možností pro další výzkum by byl siřičitan železnatý, kde by k redukci šestimocného chromu docházelo jak kationtem, tak i aniontem. Otázkou zůstává, jakým způsobem by látka ovlivňovala pevnosti cementových past a jak finančně náročná by byla její příprava.

Druhá část práce se zabývala výskytem šestimocného chromu v portlandském slínku. UV-VIS metodou byl obsah Cr^{VI} ve výluhu ze slínku naměřen pod 2 ppm. Bylo dokázáno, že nárůst obsahu Cr^{VI} v cementu způsobuje sádrovec, který se používá jako regulátor tuhnutí. Proto byla zvažována možnost jeho úplného nahrazení látkou, která by měla redukční schopnosti a zároveň by se projevovala i retardačními účinky na hydrataci. Tímto krokem by byla odstraněna nutnost následné redukce Cr^{VI} síranem železnatým a dvě látky potřebné pro výrobu cementu by se zredukovaly na jednu. Látkou, která vyhovuje těmto kritériím, je siřičitan sodný. Přídavkem siřičitanových iontů dochází k redukci šestimocného chromu nacházejícího se v roztoku, a také umožňují zabudovávaní Cr^{VI} do struktury siřičtianového analogu ettringitu, příp. monosulfátu. Těmito kroky se obsah vodorozpustného Cr^{VI} výrazně sníží.

Trikalciumaluminát reaguje se siřičitanovými ionty za vzniku hydratačního produktu $Ca_4Al_2O_6SO_3 \cdot 11\ H_2O$ s hexagonální strukturou. Přítomnost této fáze byla zjištěna pomocí SEM a potvrzena XRD. Zajímavostí tohoto produktu je skutečnost, že nevzniká okamžitě na počátku hydratace, ale až po přibližně 18 hodinách, kde se jeho obsah s časem hydratace zvětšuje. Siřičitan sodný se jako látka redukující a retardující hydrataci osvědčila, bohužel negativně ovlivnila výsledné pevnosti ve srovnání se sádrovcem.

Problematika úplného nahrazení sádrovce zatím nebyla moc zkoumána, vzhledem k nízkým pořizovacím nákladům a výborným výsledným vlastnostem cementových past. Nicméně tímto krokem by mohla být nutná redukce Cr^{VI} síranem železnatým úplně odstraněna. Pro budoucí výzkum by bylo vhodné zaměřit se na látku - siřičitan vápenatý,

který by se víc podobal složení sádrovce a jeho negativní vliv na pevnosti by pravděpodobně nebyl tak velký.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Tabulka. STRAKA, Jan. *Chrom* [online]. 1998 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=24

[2] Periodická tabulka. *Chrom* [online]. 2009 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.prvky.com/24.html

[3] HONZA, J. a A. MAREČEK. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, s. r. o., 2005. ISBN 80-7182-141-1.

[4] Register povinnosti: Programy pro jednotlivé relevantní nebezpečné látky. *Chrom a jeho sloučeniny* [online]. [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Chrom.pdf

[5] Příroda. *Bioakumulace, toxicita a toxický efekt* [online]. 2004 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.priroda.cz/clanky.php?detail=310

[6] SAZP. *Pracovisko chemickej bezpečnosti pre životné prostredie* [online]. 2011 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt...01/.../19.pdf

[7] NĚMCOVÁ, Irena; ČERMÁKOVÁ, Ludmila; RYCHLOVSKÝ, Petr. *Spektrometrické analytické metody* . 2. Praha : Karolinum, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X.

[8] SVĚTLÍK, Jan. *Molekulová spektroskopia a optické metódy*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského Bratislava, 2006. 81 s. ISBN 80-223-2173-7.

[9] IRZ. Chrom [online]. 2007 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/voda/chrom.pdf

[10] PANTALER, R. P.; PULYAEVA, I. V. *Spectrophotometric study of the complex formation of chromium (III) with chromazurol S*. Journal of analytical chemistry of the ussr. 1985, 40, 9, s. 1289 - 1294.

[11] SAYED, A. Y.; ABD-ELMOTTALEB, M. *Determination of chromium (III) with eriochromcyanine R by four derivative spectrophotometry*. Analytical letters .1994, 27, 9, s. 1727 - 1736.

[12] SUBRAHMANYAM, B.; ESHWAR, M. C. *Spectophotometric determination of chromium (III) with 4-(2-thiazolylazo)resorcinol*. Microchimica Acta. 1976, 2, s. 579 - 584.

[13] Eurochem. *Komplexometrické titrace chromu* [online]. 2006 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/cr/ost/titrace/komplexometrie.htm

[14] NEVRLÁ, J. *Koloběh chrómu a jeho specií v životním prostředí.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 43 s.

[15] Masarykova univerzita. TARABA, J. *Výroba cementu* [online]. 2007 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps07/taraba/pdf/cementarna.pdf

[16] Škvára F.: Technologie anorganických pojiv I. Část 1: Hydraulické maltoviny, cementy. Ústav skla a keramiky VŠCHT, Praha 1994.

[17] Taylor H.F.W., *Cement chemistry*, New York, Academic Press 1990

[18] Hansen T. C., Radjy F., Sellevold E. J., *Cement paste and concrete*,Annual Reviews Material Science, 1973, 233-268

[19] Pytlík, P. *Technologie betonu.*VUT v Brně,Vutium. 2. vydání. 2000. ISBN 80-214-1647-5
[20] Pozemní stavtelství. *Betonové konstrukce - Technologie betonu* [online]. 2004 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.pozemni-stavitelstvi.wz.cz/bek06.php
[21] Katedra materialoveného inžinierstva. *Stavebná chémia* [online]. 2007 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: www.kmti.szm.sk/ch-p7.pdf
[22] SVCEMENT. Stanovení obsahu ve vodě rozpustného chromu CrVI v cementu a přípravcích obsahující cement [online]. 2004 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/ppt/prednaska-ing-klimesove-a-ing-perky.ppt
[23] Hills, Linda M and Johansen, Vagn C., Hexavalent *Chromium in Cement* Manufacturing: Literature Review, SN2983, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2007, 16 pages.
[24] *Prísada na zníženie vodorozpustného chrómu Cr(VI) v cemente, spôsob jej výroby, cement alebo suchá omietková zmes s obsahom uvedenej prísady a spôsob jeho výroby* [patent]. Patentový spis, SK 28593 B6.
[25] PowerCem Technologies. *ConcreCem* [online]. [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.powercemtechnologies.nl/cz/concrecem.html
[26] *Způsob zmenšení účinku ve vodě rozpustného Cr(VI), obsaženého v cementu a/nebo v přípravcích, obsahujících cement, vyvolávající alergii* [patent]. Patentový spis, CZ 284621 B6. Uděleno 17. 11. 1998.
[27] Sensorex. *Hexavalent Chrome Waste Teatment* [online]. 2012 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://www.sensorex.com/docs/AppNoteChromeWaste.pdf
[28] ČSN EN 196-10. *Metody zkoušení cementu - Část 10: Stanovení obsahu ve vodě rozpustného chrómu (Cr6+) v cementu*. Český normalizační institut, 2006. 36 s.
[29] JURČI P., SROLAŘ P.: *Duplex Coating of P/M M2 grade Ledeburitic Steel, Materiali in Technologije*, 36 (2002) 3-4, pp. 127-131.].
[30] Eamos. *Statická zkouška tlakem* [online]. 2002 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://eamos.pf.jcu.cz/amos/kat_tech/externi/kat_tech_2146/2.2.1_staticka_zkouska_tlakem.doc
[31] Centrum materiálového výzkumu. *Laboratoře* [online]. 2012 [cit. 2012-04-13]. Dostupné z: http://www.materials-research.cz
[32] VŠCHT. *Infračervená spektroskopie* [online]. 2009 [cit. 2012-04-13]. Dostupné z: http://lms.Vscht.cz/Zverze/Infrared.htm
[33] Klíč, A., Volka, K., Dubcová, M.: *Fourierova transformace. Příklady z infračervené spektroskopie*. VŠCHT, Praha, 1994.
[34] *Rentgenová difrakční analýza* [online], [cit.21.4.2008]. Dostupný z: http://home.zf.jcu.cz/public/departments/kpu/vyuka/pu/skripta_geologie/web_cviceni/ls/cvic-06_ls.pdf
[35] Compound semiconducotr. *Empyrean* [online]. 2012 [cit. 2012-05-03]. Dostupné z: http://compoundsemiconductor.net/csc/news-details.php?id=19733751
[36] Kössler I., 1960. *Infračervená spektroskopie v chemické analýze*. SNTL, Praha
[37] ECKERTOVÁ, L,RŮŽIČKA, T. *Diagnostic and applications of thin films*. Techno House, Redcliffe Way,Bristol BS1 6NX, UK : IOP Publishing Ltd, c1992. s. 115-132. ISBN 0-7503-0165-1.

[38] Hydratační teplo. SVCEMENT [online]. 2012 [cit. 2012-04-24]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/tehnik-vliv-ruznych-slozek-na-hydratacni-teplo-smesnych-cementu.pdf
[39] VITOULOVÁ, E. ICP-MS In *Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy* [online].[cit. 2009-02-11]. Dostupné z: https://smetana.fch.vutbr.cz/r_studenti/PREDMETY_CZ/MCA_ISA_P/PISA%202008_n%C3%A1vody/PISA_08_2_ICP%20MS.pdf
[40] Uniba. *Rastrovavia elektrónová mikroskopia* [online]. 2006 [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: http://www.fmed.uniba.sk/index.php?id=1729
[41] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961, 1108 s.
[42] KALINA, L. *Syntéza aluminosilikátových systémů na bázi geopolymerů orientovaná na využívání sekundárních surovin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 106 s. Školitel prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
[43] VSCHT. Titrační jodometrické stanovení siřičitanů [online]. 2005 [cit. 2012-04-24]. Dostupné z: http://eso.vscht.cz/cache_data/39/www.vscht.cz/ktt/studium/predmety/lav/lav-218-04B.pdf
[44] Hughes T.L.; Methven C.M.; Jones T.G.J.; Pelham S.E.; Fletcher P.; Hall C. Advanced Cement Based Materials, Volume 2, Number 3, May 1995
[45] Materials research. *Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions* [online]. 2007 [cit. 2012-04-13]. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392007000400002
[46] Matematicas. *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions* [online]. 2011 [cit. 2012-04-13]. Dostupné z: http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/ac60068a007.pdf

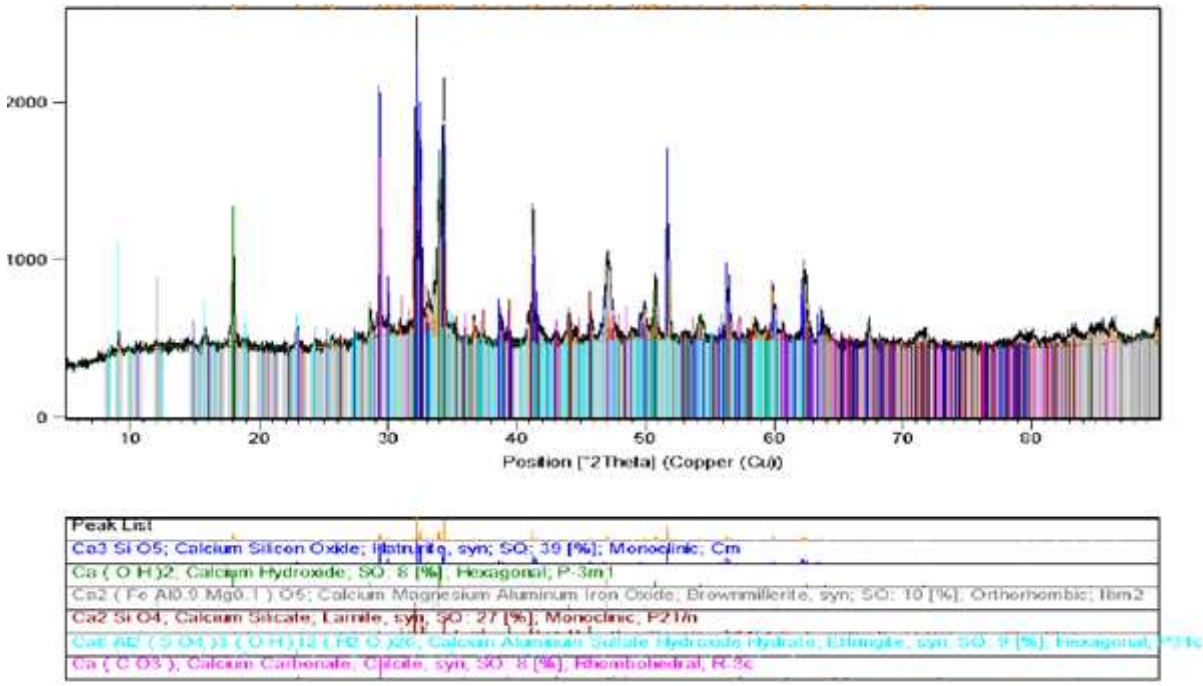
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

C_3S	trikalciumsilikát
C_2S	dikalciumsilikát
C_3A	trikalciumaluminát
C_4AF	tetrakalciumaluminoferit
CH	portlandit
C_3AH_6	hydrogranát
AFt, $C_6A\bar{S}_3H_{32}$	trisulfát, ettringit
AFm, $C_4A\bar{S}H_{12}$	monosulfát
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
XRD	X-ray difraction – rentgenová difrakce
IR	infračervená spektrometrie
RIR	relative intensive ratio
A	absorbance
c	koncentrace
V	objem
I	intenzita
λ	vlnová délka
ρ	hustota

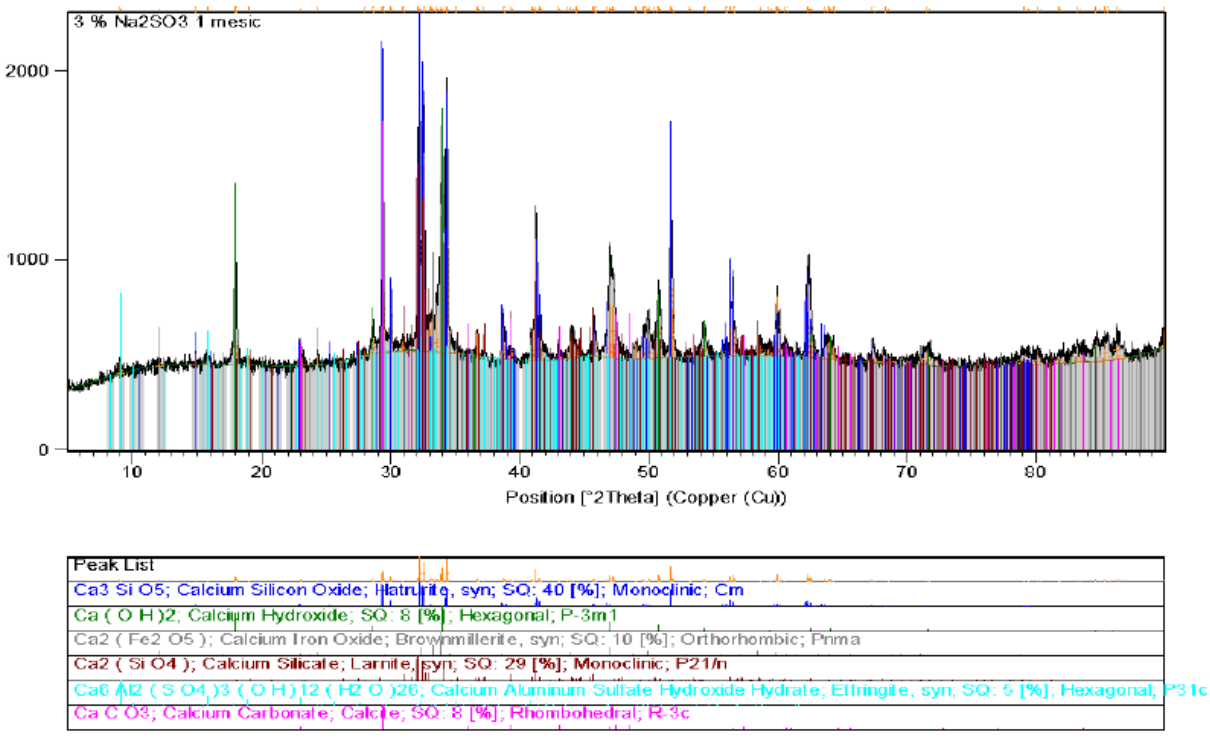
PŘÍLOHY

Příloha 1: XRD

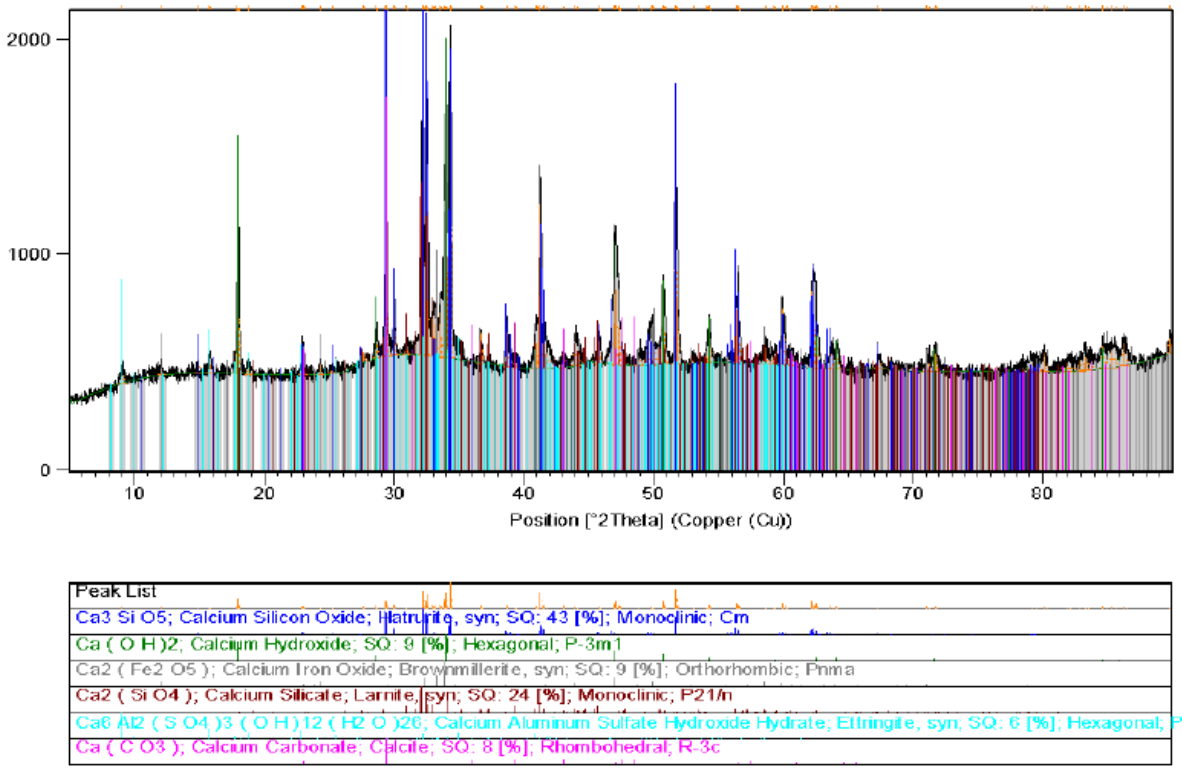
Portlandský cement s 0,5 % přídavkem Na_2SO_3 – 28 dnů



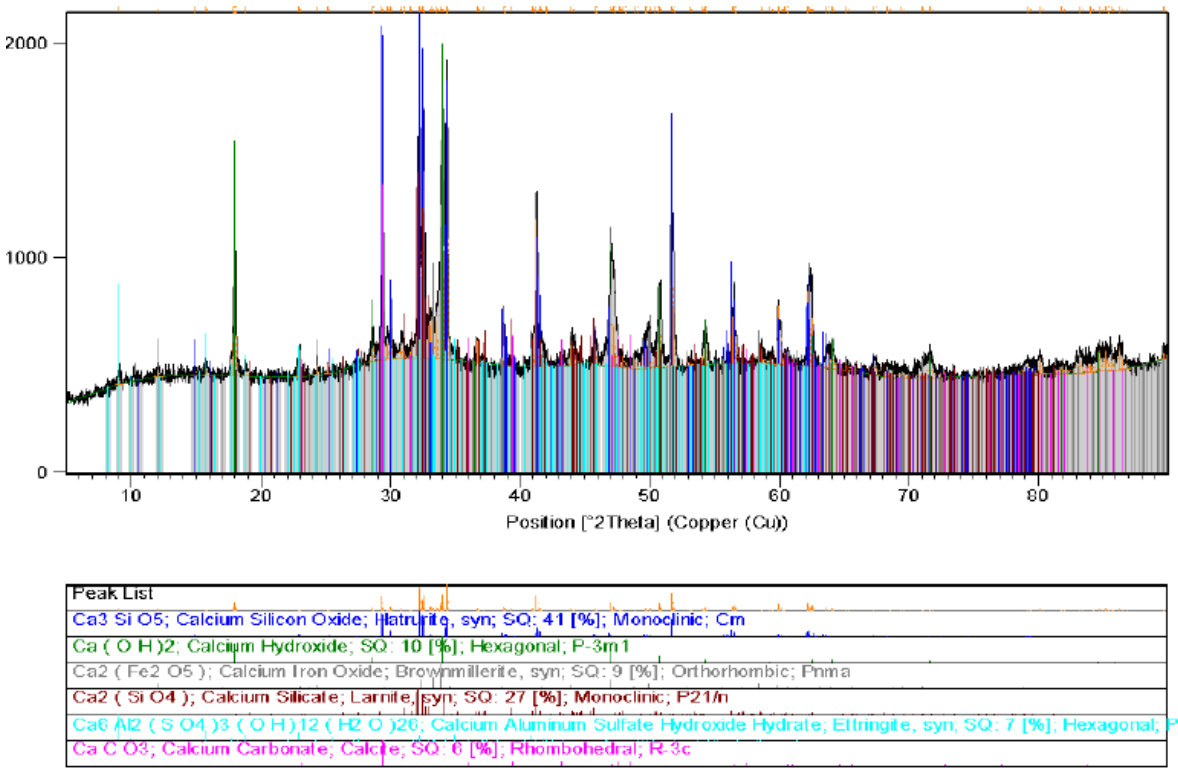
Portlandský cement s 3 % přídavkem Na_2SO_3 – 28 dnů



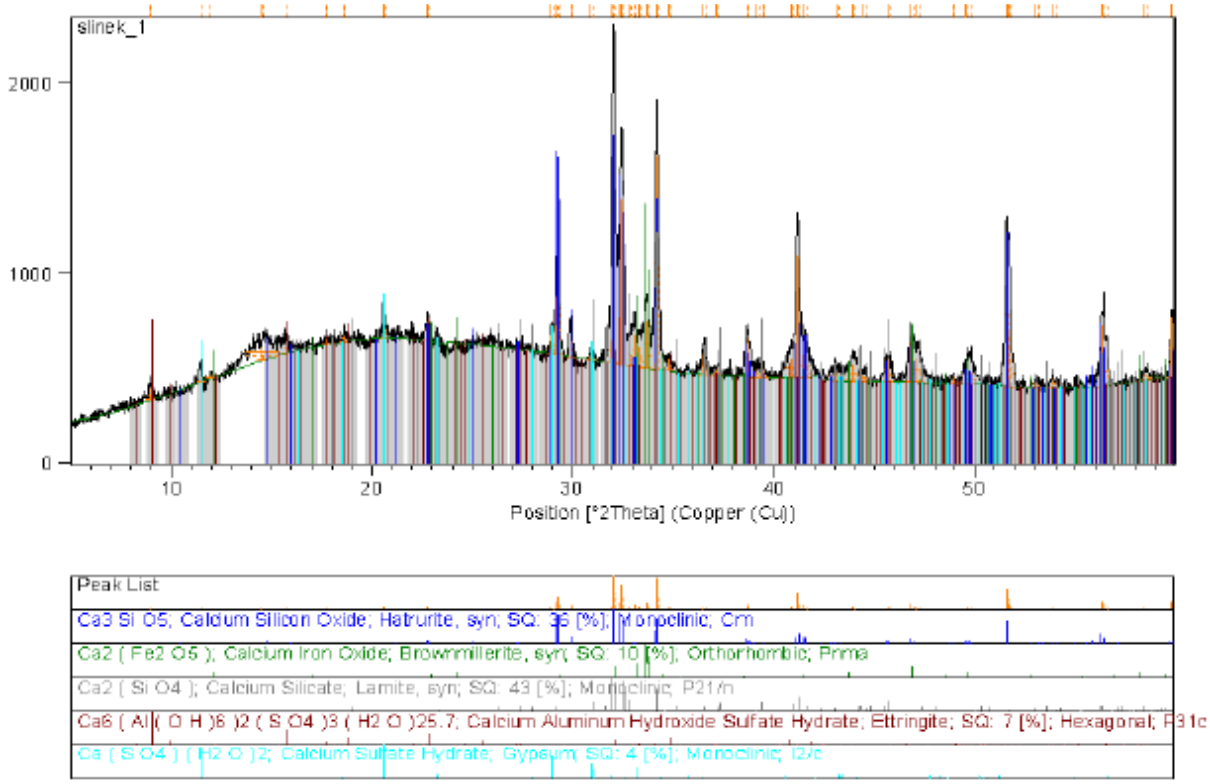
Portlandský cement s 1 % přídavkem $K_2S_2O_5$ – 28 dnů



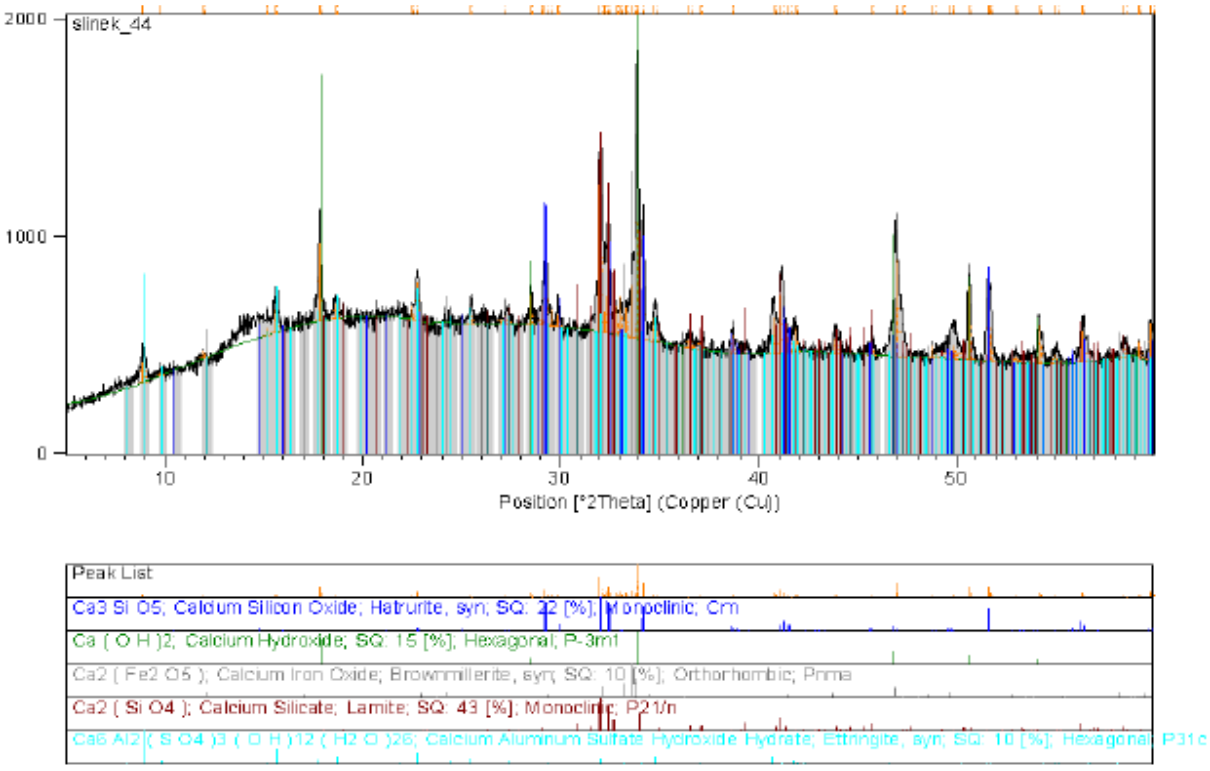
Portlandský cement s 3 % přídavkem $K_2S_2O_5$ – 28 dnů



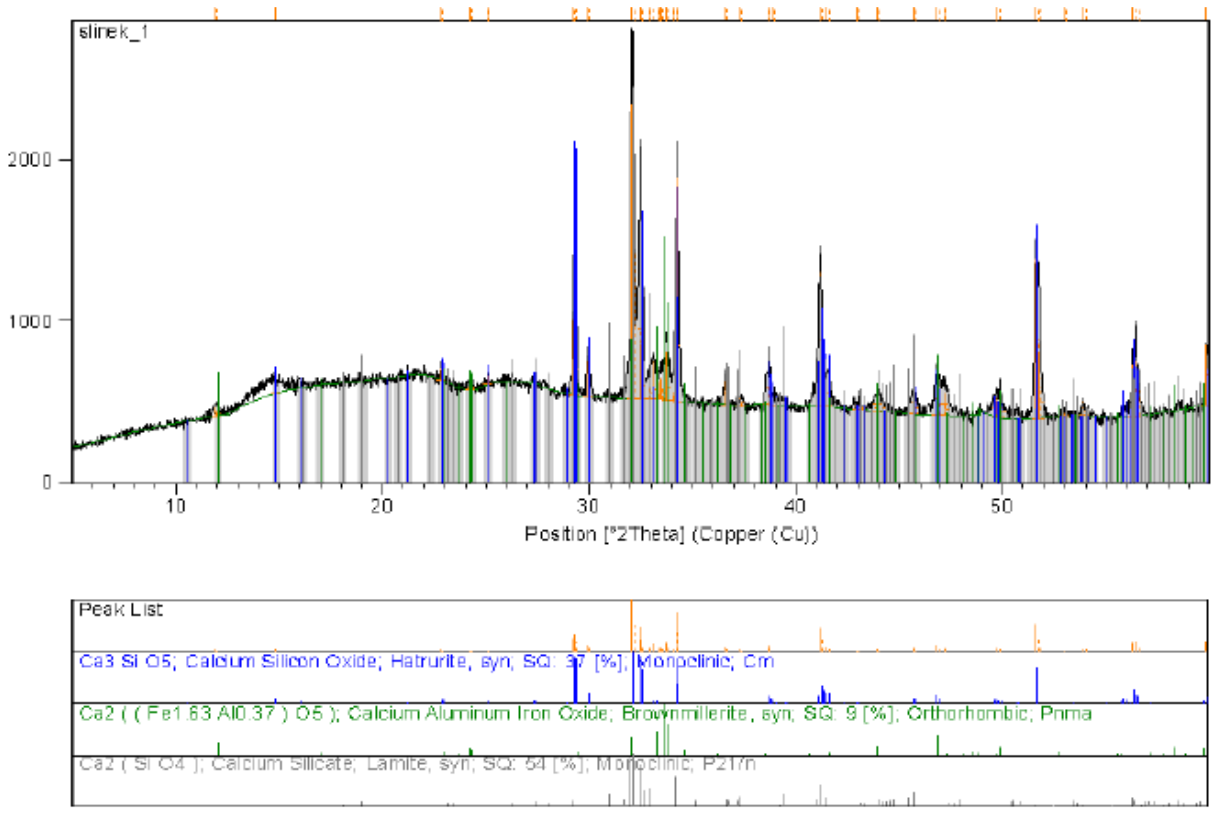
Portlandský slínek s přídavkem sádrovce – čerstvá pasta



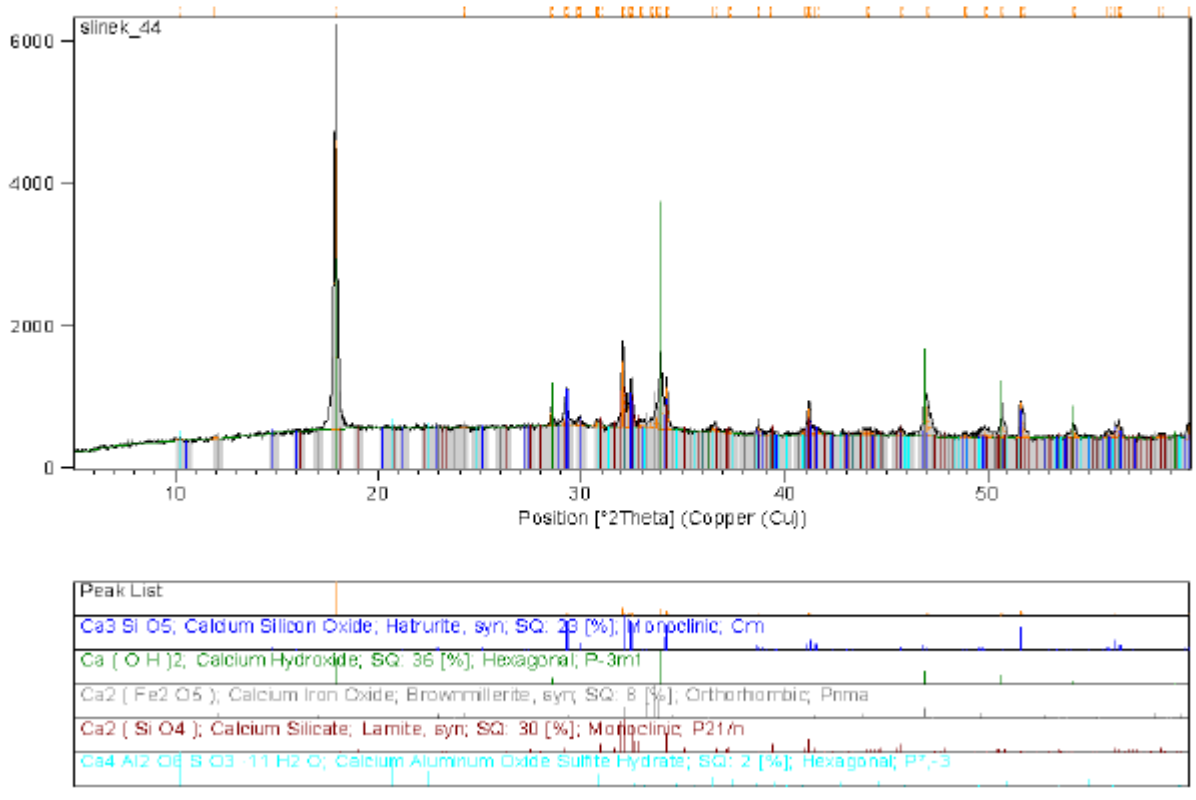
Portlandský slínek s přídavkem sádrovce – hydratace 18 hodin



Portlandský slínek s přídavkem siřičitanu – čerstvá pasta



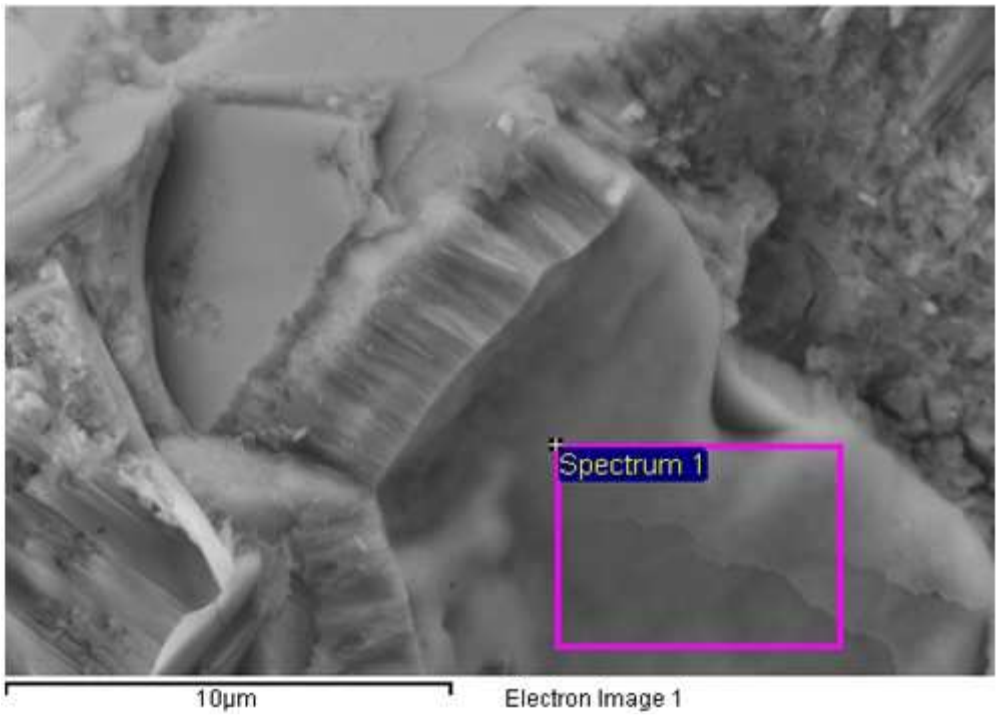
Portlandský slínek s přídavkem siřičitanu – hydratace 18 hodin

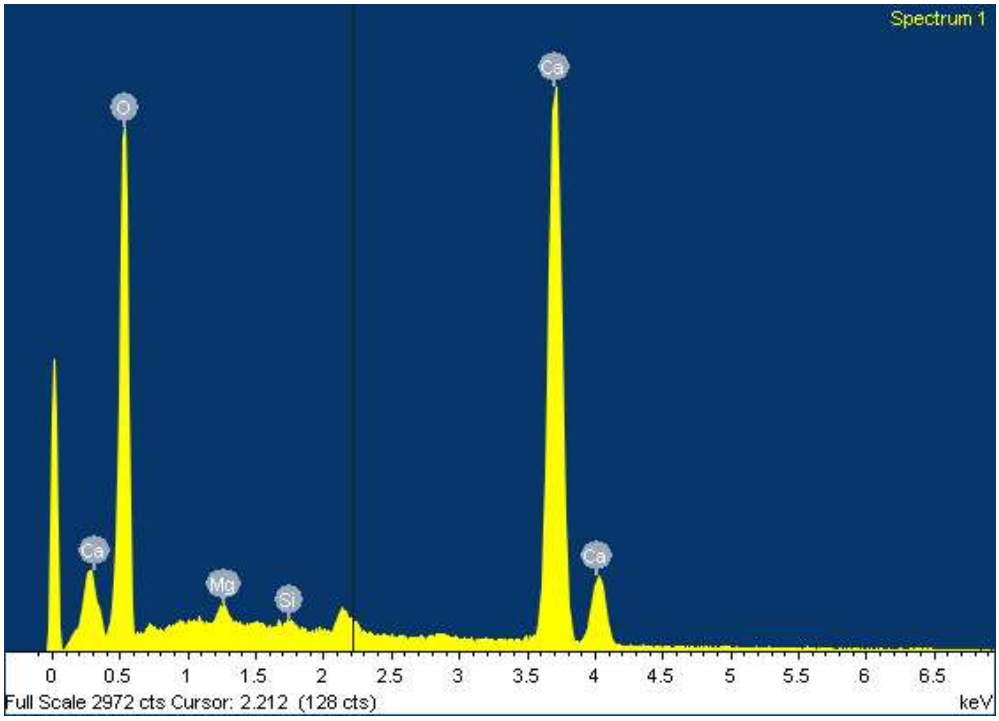


Příloha 2: SEM

Portlandský slínek s přídavkem sádrovce

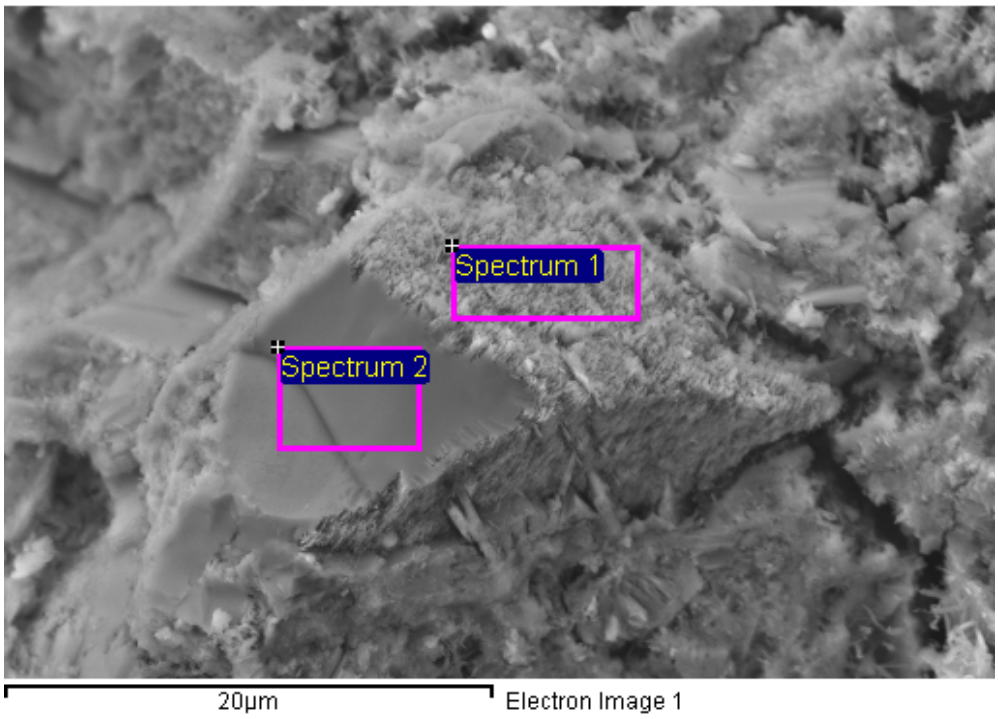
Portlandit

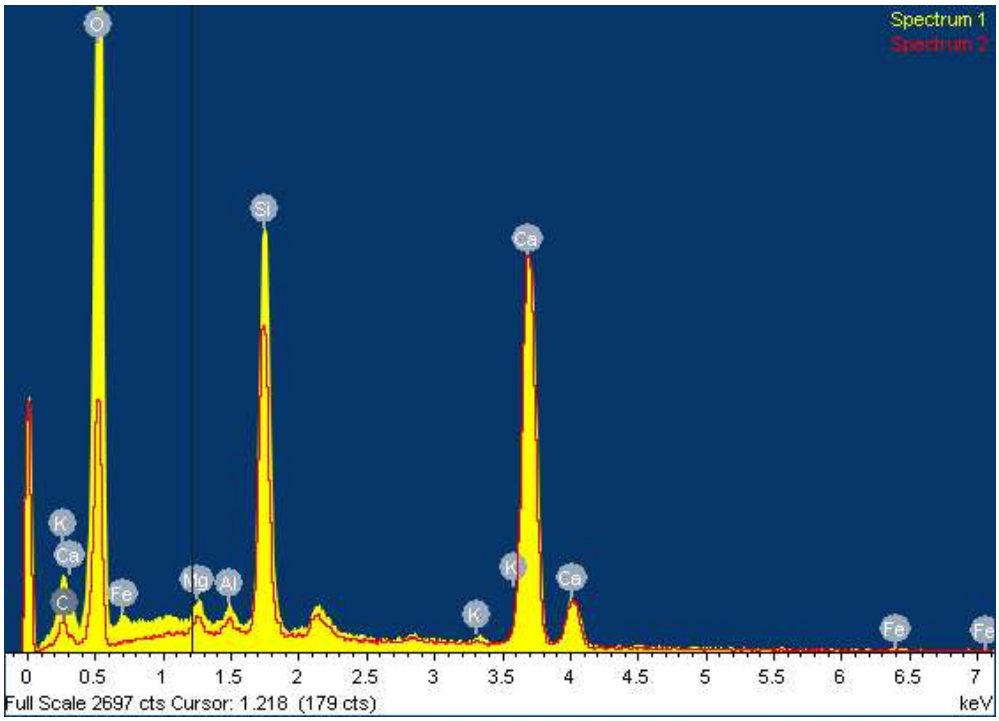




	O	Mg	Si	Ca
hm. %	45,69	0,44	0,15	53,72
at. %	67,68	0,43	0,13	31,77

Hydratace zrna slínku a vznik CSH gelu

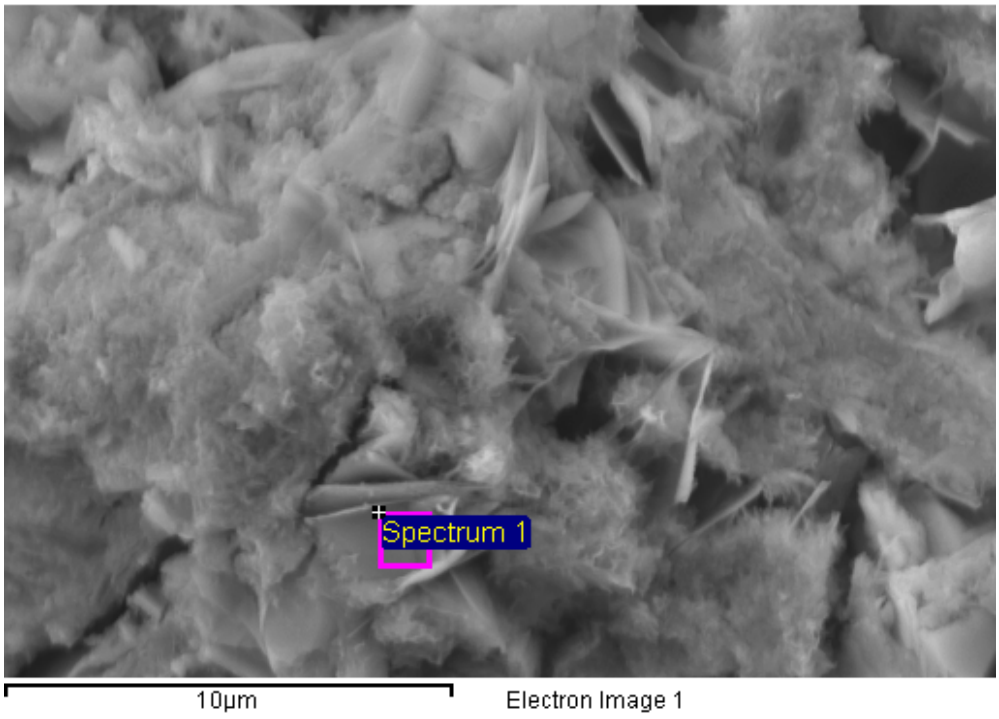


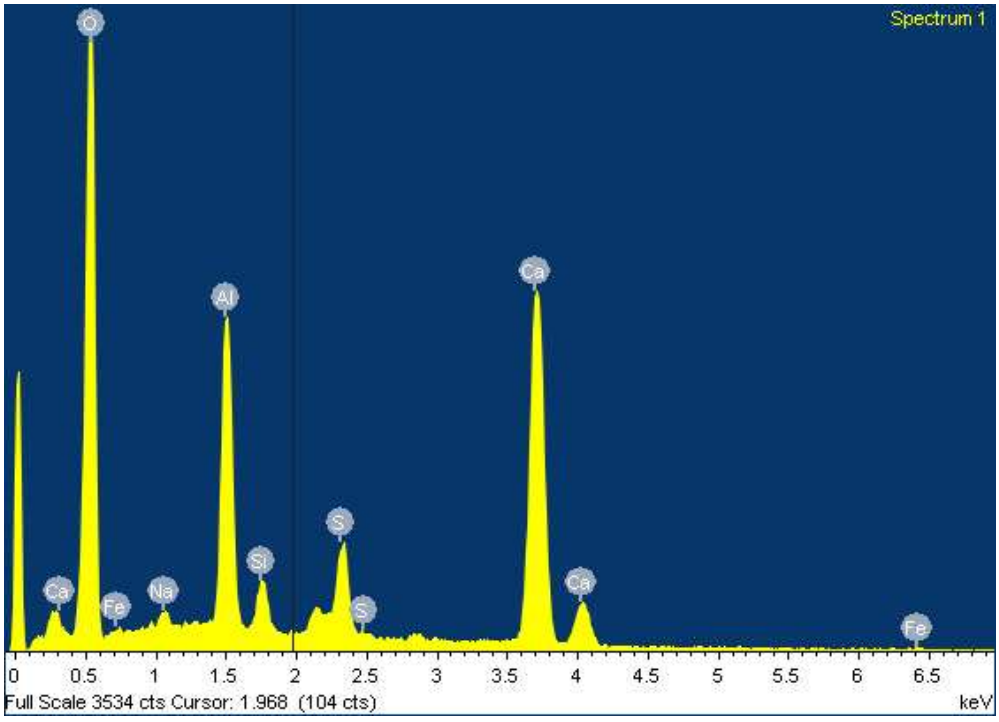


	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
spektrum 1	-	52,11	0,52	0,37	10,7	0,32	34,62	1,36
spektrum 2	1,48	32,4	0,59	0,4	12,6	-	52,44	-

Portlandský slínek s přídavkem siřičitanu sodného

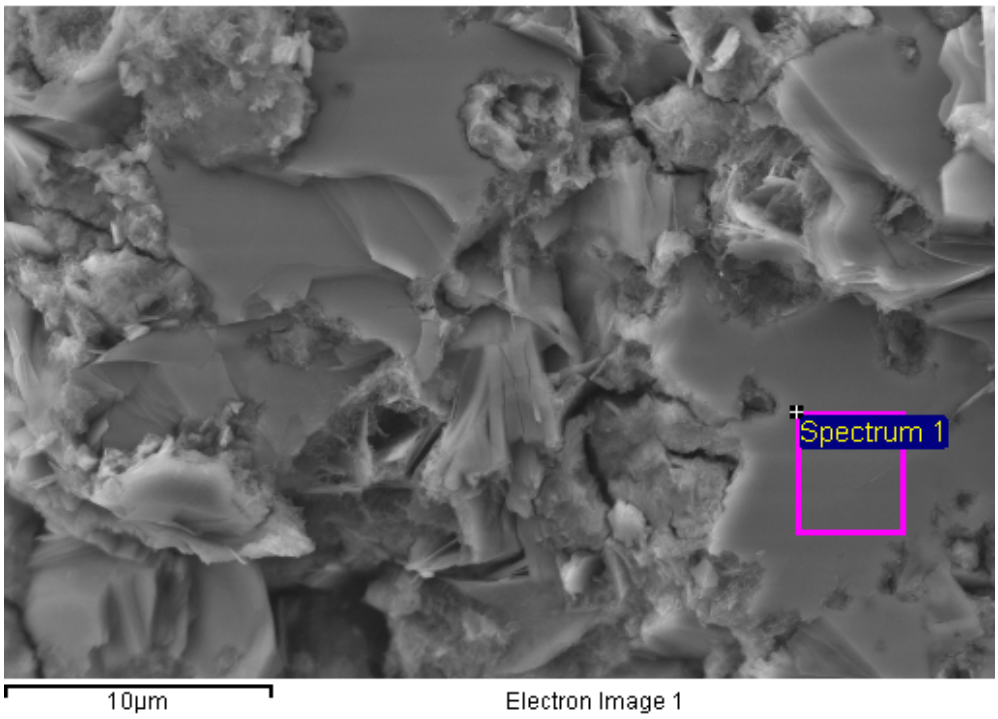
Hydratační produkt $Ca_4Al_2O_6SO_3.11H_2O$

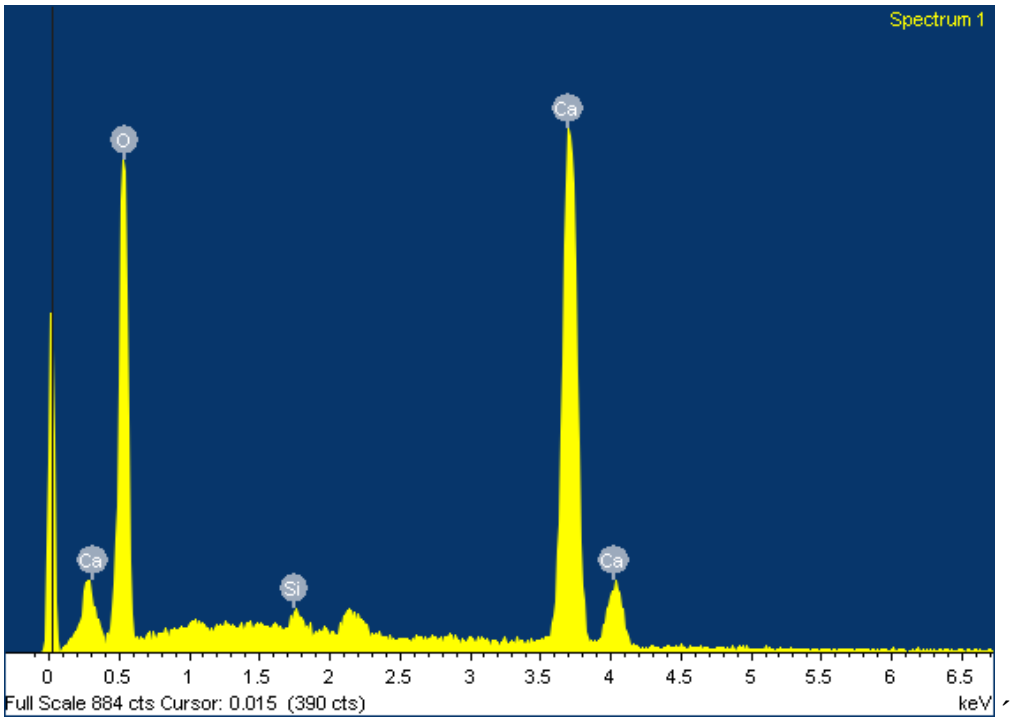




	O	Na	Al	Si	S	Ca	Fe
hm. %	47,37	0,47	8,31	1,59	3,97	36,97	1,32
at. %	67,06	0,47	6,97	1,28	2,8	20,89	0,54

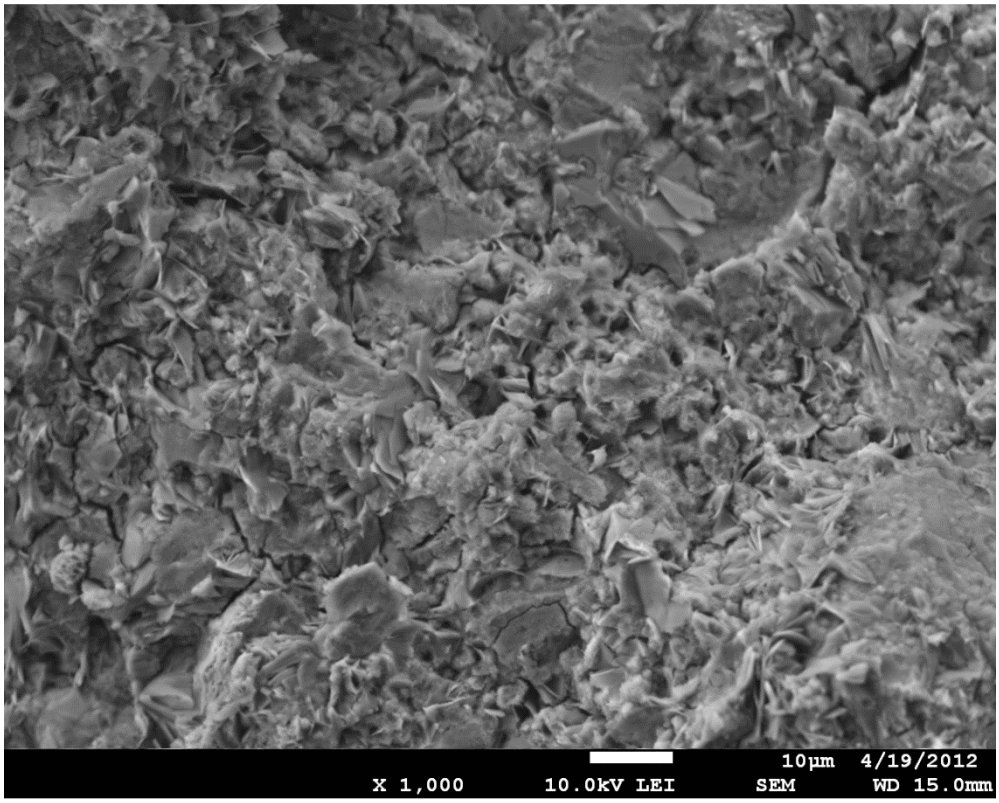
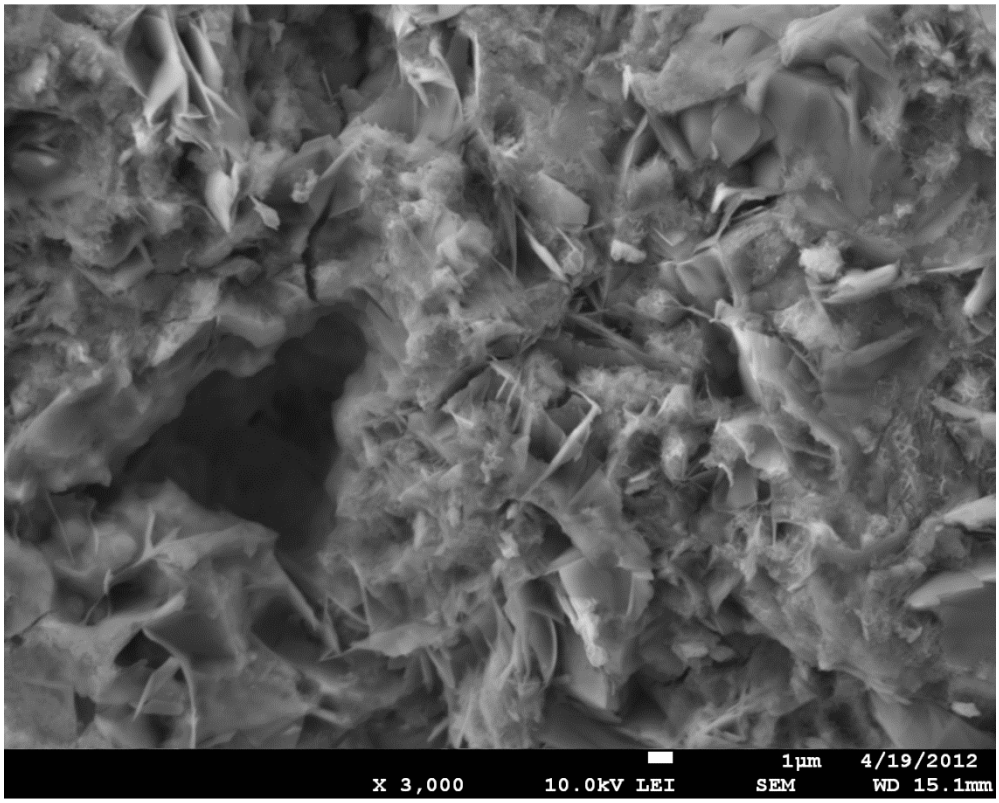
Portlandit





	O	Si	Ca
hm. %	45,63	0,61	53,76
at. %	67,66	0,52	31,82

Struktura portlandského slínku s přídavkem siřičitanu



Pór v pastě portlandského slínku