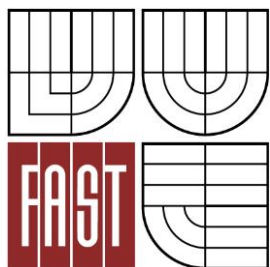




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

VLIV OXIDŮ TĚŽKÝCH KOVŮ NA VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH PAST

THE INFLUENCE OF HEAVY METAL OXIDES ON THE PROPERTIES OF CEMENT PASTES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KATEŘINA KAŠPÁRKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. MARTIN VYŠVAŘIL, Ph.D.



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor 3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště Ústav chemie

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student Kateřina Kašpárková

Název Vliv oxidů těžkých kovů na vlastnosti cementových past

Vedoucí bakalářské práce Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce 30. 11. 2013

Datum odevzdání bakalářské práce 30. 5. 2014

V Brně dne 30. 11. 2013

.....
prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

- Chen, Q.Y. et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. Waste Management, 2009, Vol. 29, p. 390–403.
- Kakali, G. et al. Hydration of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition element oxides. Cement and Concrete Research, 1998, Vol. 28, p. 335–340.
- Kolovos, K. et al. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system, Part II:Cations. Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 32, p. 463–469.
- Kolovos, K. et al. SEM examination of clinkers containing foreign elements. Cement and Concrete Composites, 2005, Vol. 27, p. 163–170.
- Yousuf, M. et al. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material system. Waste Management, 1995, Vol. 15, p. 137–148.

Zásady pro vypracování (zadání, cíle práce, požadované výstupy)

Při zpracování tématu bakalářské práce se zaměřte na vliv zvýšeného obsahu oxidů těžkých kovů při výrobě cementu, dále na vlastnosti cementu s obsahem těžkých kovů a na vliv přídavku oxidů těžkých kovů k cementu při výrobě cementových past. Z literárních zdrojů uveďte strukturní změny jednotlivých složek cementu v přítomnosti těžkých kovů. Pro vypracování teoretické části bakalářské práce použijte zadanou literaturu a doplňte ji o vlastní literární rešerši k tématu. V praktické části vyrobte zkušební tělesa cementových past s přídavkem oxidů těžkých kovů (CuO, ZnO, PbO, SnO₂, TiO₂, ZrO₂ a CrO₃) a stanovte jejich mechanické vlastnosti. Sledujte vliv oxidů těžkých kovů na průběh hydratace cementu. Výsledky zpracujte do přehledných tabulek a grafů, na konci práce uveďte soupis použité literatury. Bakalářskou práci zpracujte na cca 40 až 50 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....

Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na studium vlivu zvýšeného obsahu těžkých kovů při výrobě cementu na vlastnosti získaného cementu a na vliv přídavku oxidů těžkých kovů při výrobě cementových past.

Práce se zabývá také změnami struktury jednotlivých složek cementu v přítomnosti těžkých kovů. Vliv přídavku oxidů těžkých kovů na vlastnosti cementových past je v experimentální části demonstrován stanovením jejich mechanických vlastností, pórové struktury a sledováním průběhu hydratace cementu.

Klíčová slova

Cement, oxidy těžkých kovů, hydratace cementu, mechanické vlastnosti

Abstract

The Bachelor's thesis is focused on study of the effect of increased content of heavy metals in cement production on the properties of this cement and the effect of addition of heavy metal oxides in cement pastes production.

The thesis also deals with structural changes in particular components of cement in the presence of heavy metals. The effect of addition of heavy metal oxides on the properties of cement pastes is demonstrated in the experimental part by determining their mechanical properties, pore structure, and observation of the progress of hydration.

Keywords

Cement, heavy metal oxides, hydration of cement, mechanical properties

KAŠPÁRKOVÁ Kateřina. *Vliv oxidů těžkých kovů na vlastnosti cementových past.*
Brno, 2014. 58 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav chemie. Vedoucí práce Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....

podpis autora
Kateřina Kašpárková

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Mgr. Martinu Vyšvařilovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a ochotu, které mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnoval.

OBSAH

1	ÚVOD.....	10
2	CEMENT.....	10
2.1	Výroba cementu	11
2.2	Chemické a mineralogické složení cementu	13
2.2.1	Alit	14
2.2.2	Belit.....	16
2.2.3	Trikalciumaluminát.....	16
2.2.4	Celit.....	18
2.3	Struktura C-S-H gelu a jeho pojivá kapacita s těžkými kovy	18
3	TĚŽKÉ KOVY	21
3.1	Vliv těžkých kovů při výrobě portlandského slínku	22
3.1.1	Kationty I. skupiny	23
3.1.2	Kationty II. Skupiny	23
3.1.3	Kationty IV. skupiny.....	24
3.1.4	Kationty V. skupiny	24
3.1.5	Kationty VI. skupiny.....	25
3.1.6	Kationty VII. skupiny	25
3.1.7	Kationty VIII., IX. A X. skupiny	25
3.1.8	Kationty XI. skupiny.....	26
3.1.9	Kationty XII. Skupiny.....	26
3.1.10	Kationty XIII. skupiny	26
3.1.11	Kationty XIV. skupiny.....	26
3.2	Vliv oxidů těžkých kovů na vlastnosti cementových past	27
3.3	Sledované oxidy těžkých kovů.....	28
3.3.1	Oxid titaničitý	28
3.3.2	Oxid zirkoničitý	30
3.3.3	Oxid chromový	31
3.3.4	Oxid měďnatý	32
3.3.5	Oxid zinečnatý	33
3.3.6	Oxid cíničitý	35
3.3.7	Oxid olovnatý	35

4	PRAKTICKÁ ČÁST	37
4.1	Cíl praktické části.....	37
4.2	Použité suroviny.....	37
	Cement.....	37
	Oxidy těžkých kovů.....	37
	Záměsová voda.....	38
4.3	Postup při výrobě cementových past.....	38
4.4	Provedené zkoušky.....	38
4.4.1	Stanovení dob tuhnutí	38
4.4.2	Kalorimetrie	39
4.4.3	Objemová hmotnost zatvrdlých těles.....	40
4.4.4	Stanovení pevností	40
4.4.5	Porozimetrie.....	42
4.5	Výsledky experimentální části	43
4.5.1	Vizuální posouzení čerstvé směsi cementových past	43
4.5.2	Výsledky stanovení dob tuhnutí	45
4.5.3	Výsledky kalorimetrie.....	45
4.5.4	Výsledky stanovení objemové hmotnosti a pevností.....	47
4.5.5	Výsledky porozimetrie.....	48
5	ZÁVĚR.....	51
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
7	SEZNAM OBRÁZKŮ	58
8	SEZNAM TABULEK	58
9	SEZNAM GRAFŮ	58

1 ÚVOD

Hlavním cílem této bakalářské práce je studium vlivu zvýšeného obsahu oxidů těžkých kovů při výrobě cementu na vlastnosti a mikrostrukturu cementu.

Těžkými kovy se nazývají chemické prvky, mezi které patří zejména přechodné kovy, lanthanoidy, aktinoidy a některé nepřechodné kovy. Imobilizace oxidů těžkých kovů do cementových past může nastat přidáním oxidu do surovinové směsi před slinováním nebo přidáním oxidu do záměsové vody při výrobě cementových past. Těžké kovy se mohou do slínku dostat ze základních, korigujících nebo zušlechťujících surovin. Dále bývají často přítomny v palivu, kdy sekundární paliva mají významné důsledky na slínek a potažmo i na portlandský cement. Je známo, že oxidy těžkých kovů ovlivňují zejména dobu a průběh hydratace cementu, z tohoto důvodu je velmi důležité znát co nejpodrobněji jejich konkrétní chování při výpalu a následně při hydrataci cementu. Při dostatečné znalosti vlivu oxidů těžkých kovů na cement lze využít vlastnosti daného cementu při aplikaci v praxi. Pomocí přísadků některých oxidů těžkých kovů dochází k ovlivnění úzce specifických vlastností výsledných cementových, betonových nebo keramických výrobků (samočisticí schopnost, prodloužení doby hydratace, zvýšení žáruvzdornosti). Metoda přísadku oxidů těžkých kovů do záměsové vody je využívána pro TiO_2 , ZnO , nebo ZrO_2 .

Vliv přísadku oxidů těžkých kovů (CrO_3 , CuO , PbO , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2) na vlastnosti cementových past je sledován stanovením jejich mechanických vlastností či pórové struktury a sledováním průběhu hydratace cementu.

2 CEMENT

Cement je hydraulické pojivo. Jedná se o jemně mletý anorganický materiál, který po smíchání s vodou vytváří kaši, která v důsledku chemické hydraulické reakce tuhne a tvrdne. Po předchozím zatuhnutí na vzduchu dále tuhne a tvrdne i pod vodou, při zachování pevnosti a stability. Podle ČSN EN 197-1 je cement hydraulické pojivo pálené nad mez slinutí. Teplota výpalu bývá v rozmezí od 1400 do 1450°C. Cement musí při odpovídajícím dávkování a vhodném smíchání umožnit výrobu malt a betonů zachovávajících po dostatečnou dobu vhodnou zpracovatelnost. Po této předepsané době musí mít požadovanou pevnost a objemovou stálost. Tvrdnutí cementů probíhá hlavně v důsledku hydratace vápenatých silikátů a aluminátů. V cementu musí být

celkový obsah aktivního oxidu vápenatého CaO a aktivního oxidu křemičitého SiO_2 větší než 10 % [1].

Použití: Ve stavebnictví se cement používá k výrobě malt, prostého a vyztuženého betonu pro všechny druhy pozemních a inženýrských staveb, na výrobu stavebních dílců a nejrůznějšího betonového zboží [2].

Nevýhody: Cement je málo odolný proti některým agresivním látkám. Má vysokou pevnost v tlaku. Oproti tomu má výrazně menší pevnost v tahu a ohybu, proto se používá ocelová výztuž. U některých cementů pozorujeme značné smrštění a nežádoucí vývin hydratačního tepla. Po zpracování je potřeba výrobky ošetřovat a doba tuhnutí je u nich dlouhá. Výroba cementu vyžaduje velké množství energie.

2.1 Výroba cementu

Základními surovinami pro výrobu cementu jsou vápence, dále slíny, křídly, hlíny a jíly. Nejvhodnější vápenec je s obsahem CaCO_3 7-78 % (hmotnostně), ve kterém jsou přítomny hydraulické složky v podobě jílových minerálů a dalších složek stejnoměrně prostoupených hmotou vápence.

Pomocné suroviny (sialitické, doplňující, korekční) se přidávají v tom případě, kdy v základní surovině je nedostatečné množství hydraulit tj. SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Ty se přidávají v podobě kyzových výtažků nebo železných rud pro korekci Fe_2O_3 , bauxitu nebo surovin bohatých na Al_2O_3 a křemelinu či křemičitý písek (SiO_2) [2], [3].

Kazivec CaF_2 a fluorokřemičitan sodný Na_2SiF_6 se někdy v malém množství přidávají pro zvýšení reaktivity. Podílejí se na urychlování tvorby slínkových minerálů a na snížení teploty výpalu. Správné sestavení cementářské suroviny docílíme složitými postupy pomocí tzv. modulů, kterými řídíme nejen složení suroviny, ale také chemickou a fázovou skladbu portlandského slínku, který je získán při výpalu surovinové směsi a slouží jako polotovár pro výrobu portlandských cementů.

Jedná se o tyto moduly: hydraulický (vápenatý) M_H , silikátový (křemičitanový) M_S , hlinitanový M_A , modul agresivity M_{AG} a modul kalorimetrický M_{CAL} .

$$M_H = 1,7-2,4$$

Při M_H pod 1,7 mají cementy malou vaznost, nad 2,4 se vyznačují vyšším obsahem C_3S a C_3A . Výpal poté musí probíhat při vyšší teplotě. Cementy mají větší vývin

hydratačního tepla, vysoké počáteční pevnosti se sníženou odolností vůči agresivním látkám a projevuje se u nich objemová stálost.

$$M_S = 1,7-2,7$$

Při M_S pod 1,7 se hůře vypaluje surovinová směs a nad 2,7 cementy pomaleji tuhnou a tvrdnou [2].

$$M_A = 1,5-2,5$$

Při M_A vyšším než 2,5 se zvyšuje hydratační teplo, smrštění a počáteční pevnosti cementů se současným snížením odolnosti proti chemickým vlivům. Při M_A nižším než 0,64 nevzniká C_3A , ale C_4AF brownmilleritský cement (=Ferrari cement), který je vysoce účinný proti alkáliím. M_A vyšší než 8 - vznik tzv. bílého cementu.

$$M_{AG} > 0,3$$

Podíl oxidů podporujících chemickou odolnost SiO_2 a Fe_2O_3 k oxidům s negativním vlivem na odolnost vůči chemickým vlivům CaO , Al_2O_3 a MgO . Se zvyšujícím se modulem agresivity roste chemická odolnost cementu.

$$M_{CAL}$$

Podíl slínekových minerálů s vyšším vývinem tepla k slínekovým minerálům s nižším vývinem tepla. S rostoucí hodnotou modulu klesá odolnost cementu [4].

Výrobu rozdělujeme do dvou částí:

- výroba slínku
- výroba cementu

Slínek se získá výpalem surovinové směsi při teplotách 1350–1450°C v různých typech pecí (nejčastěji v rotační cementářské peci) a následně se ochladí v chladičích. U takto vniklého slínku se sleduje chemické a mineralogické složení. K získanému slínku se přidávají různé příměsi k dosažení požadovaných kvalitativních vlastností vyráběného cementu, jsou to zejména: latentně hydraulické látky – vysokopecní struska a pucolány (přírodní, umělé) – křemičitý úlet, popílek (křemičitý, vápenatý), kalcinované břidlice a jiné doplňující složky [5].

Druhy cementů

Norma ČSN EN 197-1 klasifikuje cementy podle druhů a tříd. Cementy pro stavební účely jsou třízeny jako:

- cementy pro obecné použití
- cementy hlinitanové
- cementy speciální

Cementy pro obecné použití (označované CEM) rozdělujeme na 5 hlavních druhů označených římskými číslicemi.

- I Portlandský cement
- II Portlandský cement směsný
- III Vysokopeční cement
- IV Pucolánový cement
- V Směsný cement

Třídy cementů, dané jejich nejnižší 28denní pevností v tlaku, zavádí norma a to v řadě 32,5; 42,5 a 52,5 MPa [2].

2.2 Chemické a mineralogické složení cementu

Základním a nejdůležitějším cementem je portlandský cement, který se vyrábí z portlandského slínku a jeho následným mletím s 3–5 % sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jako regulátoru tuhnutí. Chemické složení portlandského cementu uvádí tab. 1.

Tab. 1 Chemické složení portlandského cementu vyjádřené obsahem jednotlivých oxidů [2].

	Meze	Průměr
CaO	56-69 %	65 %
SiO ₂	16-26 %	21 %
Al ₂ O ₃	4-8 %	6 %
Fe ₂ O ₃	1-8 %	3 %
MgO	0-6 %	2 %
SO ₃	0,5-3,5 %	2 %

Maximální uvedené hodnoty MgO a SO₃ nesmí být překročeny, při překročení způsobují nadměrné objemové změny, tzv. hořečnaté a síranové rozpínání.

Mineralogické složení je výsledkem chemických reakcí mezi jednotlivými oxidy za vysokých teplot, kdy vznikají nové chemické sloučeniny nazývané slínkové minerály. Chemické vzorce slínkových minerálů popisujeme mezinárodními zkrácenými symboly. Z více než 20 druhů mineralogických složek ve slínku mají největší význam a vliv na vlastnosti cementu tyto čtyři:

- C_3S – trikalciumsilikát $3CaO \cdot SiO_2$ nazývaný alit, obsah ve slínku 60-65 %, vysoký vývin hydratačního tepla 500 kJ na kg slínku; přispívá především k vývinu počátečních pevností a je málo odolný vůči agresivním vodám, rozkládá se pod hranicí 1250°C.
- C_2S – dikalciumsilikát $2CaO \cdot SiO_2$ zvaný belit, obsažen ve slínku 20 %; vyznačuje se nižším vývinem hydratačního tepla 250 kJ na kg slínku, k růstu pevností dochází až po 28 dnech a stejně jako alit má malou odolnost vůči agresivním vodám, je znám ve čtyřech modifikacích, pro p-slínek je důležitý termodynamicky stabilní β - C_2S , tvoří se při 300°C.
- C_3A – trikalciumaluminát $3CaO \cdot Al_2O_3$, obsah trikalciumaluminátu ve slínku se pohybuje kolem 8–10%, má největší reaktivitu, ze všech slínkových minerálů, dochází u něj k vývinu hydratačního tepla až 800–850 kJ na kg slínku, vykazuje zvýšenou reaktivitu s vodou a není odolný vůči síranovým vodám, rozkládá se při 1540°C na nestabilní fázi. Bezbarvý a hojně obsažen v bílých cementech.
- C_4AF – tetraalkiumaluminátferit $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ tzv. celit nebo také brownmillerit, obsah ve slínku 9–14 %, vysoký vývin hydratačního tepla, do 420 kJ na kg slínek, velmi nízké pevnosti, zbarvuje slínek do šedozelena, více odolný vůči agresivnímu prostředí [2], [3], [4].

2.2.1 Alit

Trikalciumsilikát, C_3S nebo též Ca_3SiO_5 , tvoří monoklinické a triklinické krystaly. Jedná se o směs oxidu vápenatého a křemičitanu vápenatého – $Ca_2SiO_4 \cdot CaO$. V cementu alit obsahuje též Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} a další ionty. Alit snadno reaguje s vodou za vzniku hydratovaného gelu křemičitanu vápenatého (C-S-H gelu) a portlanditu ($Ca(OH)_2$). Alit je považován za nejvýznamnější složku fáze z pohledu vývoje krátkodobých pevností. Bylo publikováno několik modelů vysvětlujících hydrataci C_3S .

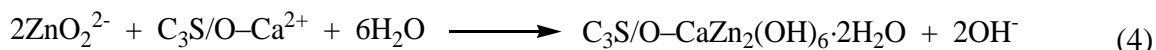
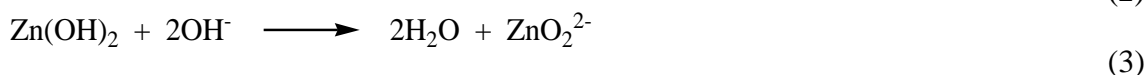
Gelový model popisuje tvorbu C-S-H gelu z C_3S na základě tvorby membrány [6]. Jakmile je C_3S ve styku s vodou, vytvoří se membrána z C-S-H gelu na povrchu C_3S zrn, která umožňuje průnik molekul vody k C_3S a migraci Ca^{2+} a křemičitých iontů, v důsledku rozdílných osmotických potenciálů na obou stranách membrány. Membrána se pravidelně protrhne a přetváří se vylučováním koncentrovaného roztoku křemičitanu. Výsledkem je přebytek portlanditu hromadícího se na kapalně straně membrány. Gelové modely prokázaly, že jsou užitečné pro vysvětlení zpomalení doby tuhnutí cementu v přítomnosti těžkých kovů. Zpomalující účinek je způsoben tvorbou nerozpustných gelových hydroxylových sloučenin kovů v alkalickém prostředí.

Odlišný model vychází z předpokladu, že nedochází k difúzi molekul vody skrz povrchovou vrstvu produktu, a říká, že vodíkové ionty jsou převáděny z jednoho atomu kyslíku na další až do dosažení povrchu C_3S [7], [8]. Autoři tohoto modelu, také navrhuje, že existuje úzké pásmo na rozhraní vrstev, kde dochází k hydrataci C_3S na C-S-H gel. Jak se toto rozhraní v hydratovaném zrně cementu posouvá směrem dovnitř, dochází k uvolnění a posléze vysrážení produktů v okolním roztoku.

Podle krystalového modelu dochází při kontaktu C_3S s vodou k jeho disociaci (rovnice 1). Tyto nabitě ionty se soustředí jako tenká vrstva na povrchu C_3S zrn a zpomalují interakce C_3S s vodou. Postupným růstem hexagonálních krystalů hydroxidu vápenatého se zaplňují mezery a dutiny mezi zrny. Částice C-S-H gelu se sráží z přesyceného roztoku na povrchové vrstvě C_3S zrn a tvoří jehlicovité krystaly [6].



Těžké kovy jsou považovány na základě sledování doby tuhnutí, vývoje pevnosti, srážení portlanditu nebo vývinu hydratačního tepla převážně za inhibitory hydratace C_3S [9], [10], [11]. Uvádí se, že některé ionty těžkých kovů jako jsou Cu^{2+} , Pb^{2+} a Cr^{3+} urychlují hydrataci C_3S [12], [13]. Urychlující vliv těchto kovů může být přisuzován ataku H^+ vznikajících z hydrolyzy iontů těžkých kovů nebo tvorbou podvojných hydroxidů ($Ca(OH)_2 \cdot xM(OH)_z \cdot yH_2O$), které spotřebují vápenaté ionty a umožňují tak další rozklad C_3S . Je známo, že Zn^{2+} zpomalují hydrataci C_3S , i když by ji mohly urychlovat tvorbou sraženiny zinečnanu vápenatého ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$) (rovnice 2-4). Zinečnan vápenatý však pokrývá zrna C_3S a brání tak další hydrataci.



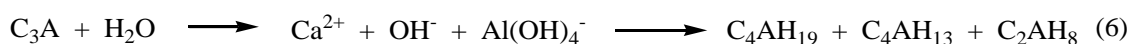
2.2.2 Belit

Dikalciium silikát, C_2S nebo $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ je znám v pěti polymorfních formách, z nichž β (ortorombická) je stabilní forma při laboratorní teplotě. Belit se běžně vyskytuje v cementu jako polymorf, který může být stabilizován nečistotami ve své krystalové mřížce. Zrna belitu jsou více kulatá než alitu, tmavší ve výbrusu a často výrazně žluté v procházejícím světle. Jeho reakce s vodou za vzniku C-S-H gelu a portlanditu je poměrně pomalá ve srovnání s alitem a také málo přispívá k časnému vývoji pevnosti. Avšak po roce jsou pevnosti v tlaku hydratovaných alitových a belitových past srovnatelné [14]. Podle krystalového modelu může být hydratace C_2S vyjádřena takto:

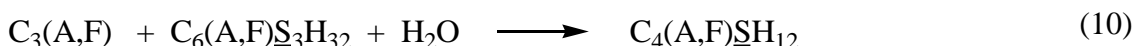


2.2.3 Trikalciualuminát

Trikalciualuminát, C_3A nebo $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ je jediná sloučenina cementu nevykazující polymorfní přeměnu s teplotou. V portlandském cementu je C_3A podstatně modifikován ve své struktuře začleněním iontů, zejména Si^{4+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Na^+ a K^+ . Obsah těchto iontů může představovat až 10 % hmotnosti této fáze. Alkalické kovy mohou nahradit vápník a způsobit změny v symetrii kubické mřížky. Reakce C_3A s vodou vede ke vzniku hydratovaných aluminátů jako je C_2AH_8 a C_4AH_{19} . Ty později ztrácí vázanou vodu a vznikne C_4AH_{13} . Tyto hexagonální hydráty jsou převedeny na ikosaedry kubického hydrátu hydrogarnetu C_3AH_6 (rovnice 6 až 8). Přeměna z metastabilní hexagonální formy na stabilní kubickou formu je doprovázena změnou objemu, která může mít škodlivé účinky, pokud k ní dochází na zatížené konstrukci. V cementu s vysokým obsahem C_3A je teplo hydratace obvykle dostačující k zajištění rychlé konverze (před utuhnutím). V přítomnosti hydroxidu vápenatého vzniká C_4AH_{19} (nebo C_4AH_{13}), rychlost hydratace je obvykle pomalejší a vznik C_3AH_6 je potlačen [15].



C_3A je nejreaktivnější z minerálů přítomných v cementu s vodou a jeho velký vliv na reologické vlastnosti cementových past vyžaduje přidání sádrovce k zajištění přiměřené doby hydratace a tuhnutí. Hlavním produktem reakce sádrovce v cementu je ettringit (AFt) tvořící membránu kolem hydratujících zrn, která brání šíření iontů z roztoku k nezreagovanému C_3A (rovnice 9). Společně se srážením ettringitu dochází k jeho postupné přeměně na monosulfát (AFm) reakcí s dalšími molekulami C_3A (rovnice 10).



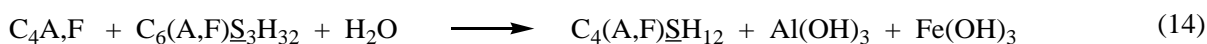
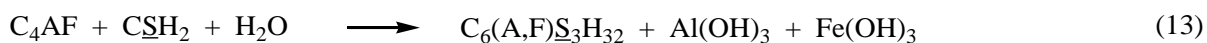
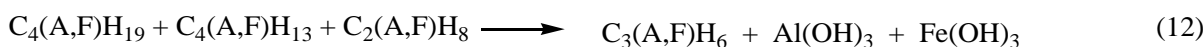
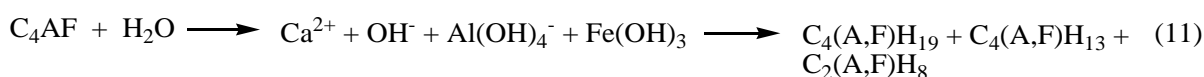
Ettringit je jednou z hlavních složek rozpínavých cementů, cementů bez smrštění, rychle tvrdnoucích cementů a cementů majících vysoké počáteční pevnosti. Obsah ettringitu v cementu se zvyšuje se zvyšujícím se přídatkem sádrovce [16]. Morfologicky jsou ettringitové fáze přítomné jako hranolové nebo jehlicové krystaly šestihrného nebo hexagonálního průřezu. Studování ettringitových minerálů poskytuje důkazy kompozičních změn v umístění Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} a OH^- iontů. Polovina z obsahu sulfátů může být nahrazena anionty, jako jsou OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} a SiO_4^{4-} . Fe^{3+} nebo čtyřmocné kationty Si^{4+} mohou nahradit Al^{3+} . Možné náhrady Ca^{2+} a Al^{3+} jinými kationty a SO_4^{2-} jinými anionty v ettringitu jsou uvedeny v tab. 2. Ettringit vykazuje velký potenciál pro imobilizaci Cr iontů. Může dojít k nahrazení Cr^{3+} za Al^{3+} a CrO_4^{2-} za SO_4^{2-} [17], [18]. Struktury AFt a AFm mohou přijmout široké množství sloučenin včetně uhličitanů, hydroxidů a silikátů. Tashiro a spol. studovali vliv oxidů těžkých kovů jako je Cr_2O_3 , PbO a taky $Cu(OH)_2$ na formaci ettringitu v cementových maltách. Objevili, že Cr_2O_3 a $Cu(OH)_2$ podporuje krystalový růst ettringitu. Růst ettringitu ovlivňuje celkový objem pórů, velikost pórů a také pevnost v tlaku, která je nižší ve srovnání se vzorky bez přísad. Avšak $Pb_2O(OH)_2$, který je svým chováním odlišný od ostatních sloučenin, nepodporuje růst krystalů ettringitu, ale zvyšuje celkovou pórovitost tvrdnoucích past [19], [20].

Tab. 2 Známé substituce iontů v ettringitu [14].

Ca ²⁺	Al ²⁺	SO ₄ ²⁻
Si ²⁺	Cr ³⁺	CO ₃ ²⁻
Ba ²⁺	Si ⁴⁺	Cl ⁻
Pb ²⁺	Fe ³⁺	OH ⁻
Cd ²⁺	Mn ³⁺	Cr ₄ ²⁻
Co ²⁺	Ni ³⁺	AsO ₄ ³⁻
Ni ²⁺	Co ³⁺	NO ₃ ⁻
Zn ²⁺	Ti ³⁺	SO ₃ ²⁻

2.2.4 Celit

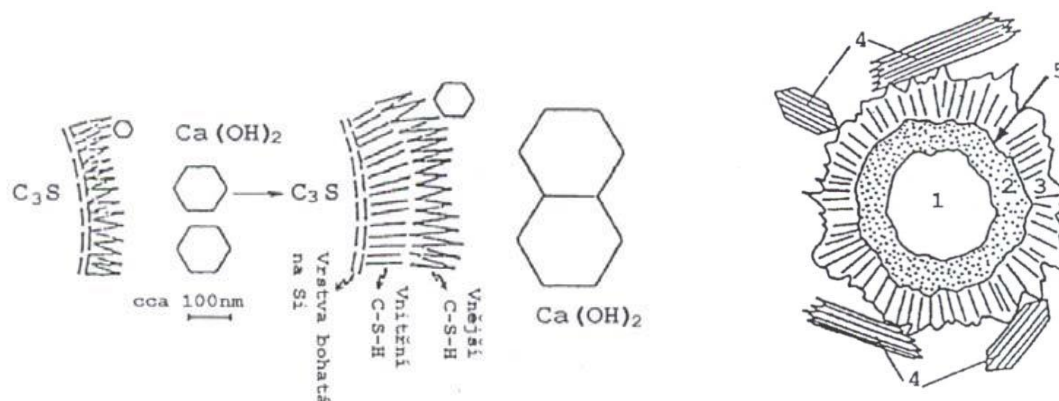
Tetrakalciumaluminátferit, C₄AF, Ca₂AlFeO₅, bývá v cementu významně modifikován začleněním Si⁴⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Mn⁴⁺, Cr³⁺, Na⁺ a K⁺ iontů a různými poměry Al/Fe. Reaktivita feritu s vodou je variabilní. Hydratační produkty feritu jsou podobné jako od C₃A, ale vznikají daleko pomaleji a s podstatnou substitucí Fe³⁺ za Al³⁺. Při hydrataci vznikají C₄(A,F)H₁₃, C₄(A,F)H₁₉ a C₂(A,F)H₈, které se postupně přeměňují na C₃(A,F)H₆ (rovnice 11 a 12). Podobně jako C₃A, celit reaguje se sírany za vzniku ettringitu a příbuzných fází, které se nakonec přemění na monosulfáty (rovnice 13 a 14). Lze tedy očekávat určitou konkurenci v reakcích síranů s C₃A a C₄AF.



2.3 Struktura C-S-H gelu a jeho pojivá kapacita s těžkými kovy

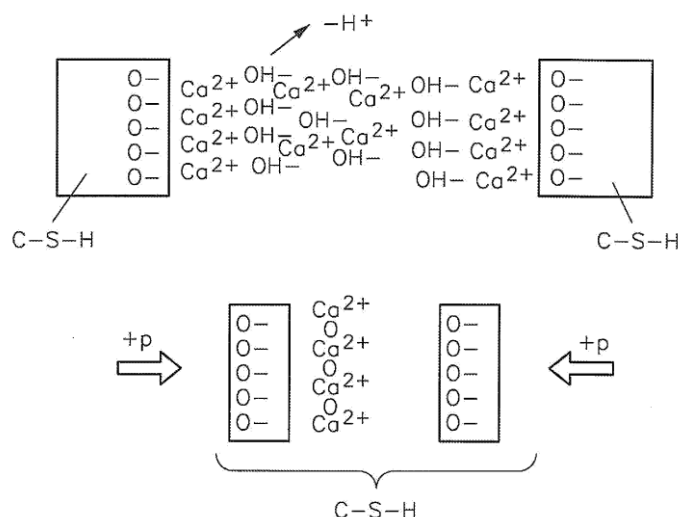
Hlavní produkt hydratace silikátových fází, hydratovaný křemičitan vápenatý (C-S-H gel), je směs nedostatečně zkrystalizovaných částic s rozdílnou morfologií. Existují 4 typy C-S-H gelu podle morfologie: vlákna (1), retikulární síť (2), zrna (3) a vnitřní C-S-H gel (4). Typ 1 je hlavní produkt v počáteční fázi hydratace a vyrůstá až do délky

2 μ m. Typ 2 se tvoří také v počátečních fázích hydratace a připomíná medové plástve, typy 3 a 4 jsou oba poměrně masivní a objevují se ve starších cementových pastách [11]. C-S-H gel s vysokou hustotou (HD C-S-H) tvoří tzv. vnitřní C-S-H gel na hranicích původních zrn cementu, C-S-H gel s nízkou hustotou (LD C-S-H), vzniká při vyplňování prostoru pórů (obr. 1) [21]. Poměr HD C-S-H a LD C-S-H je ovlivněn složením fází, přísadami a podmínkami hydratace a ošetřování. Neexistuje žádný zřejmý rozdíl ve složení mezi HD C-S-H a LD C-S-H [22].



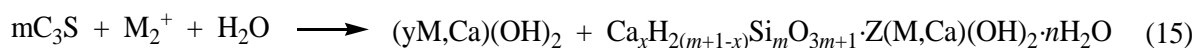
Obr. 1. Pokročilá stádia hydratace C_3S (vlevo – růst hydratačních produktů v průběhu hydratace a zhuštění částic C-S-H gelu, vpravo – schematické znázornění hydratovaného zrna cementu, 1 – nehydratovaný zbytek, 2 – vnitřní C-S-H gel, 3 - vnější C-S-H gel, 4 – krystalky portlanditu, 5 – hranice zrna na počátku hydratace) [3].

C-S-H gel obsahuje převážně mikropóry, které mají vysoký měrný povrch a do značné míry řídí sorpční vlastnosti C-S-H gelu. C-S-H gel má silnou kapacitu vázat kovy [23]. Karbonátce C_3S má za následek zvýšenou schopnost akumulovat kationty těžkých kovů a hydroxylových iontů těžkých kovů kvůli velkému povrchu a metastabilitě odvápněného C-S-H gelu a uhličitanu vápenatého. Existuje několik modelů pro adsorpci těžkých kovů, například model elektrostatické dvojvrstvy, model elektrostatické trojvrstvy a model s rozptýleným nábojem. V modelu elektrostatické trojvrstvy (obr. 2) jsou Ca^{2+} ionty od počátku hydratace pevně spojeny se záporně nabitým C-S-H povrchem. Následně se kationty těžkých kovů a hydroxylové anionty ihned orientují do dvojvrstev a tvoří třetí vrstvu [6]. V modelu rozptýleného náboje Ca^{2+} ionty obklopují negativně nabitý C-S-H povrch a tvoří kladně nabitou vrstvu, ve které jsou rozptýleny i ostatní komplexní kationty.



Obr. 2. Model elektrostatické trojvrstvy pro adsorpci těžkých kovů C-S-H gelem (ionty Ca^{2+} mohou být substituovány kationty těžkých kovů) [24]

Adsorpce těžkých kovů inhibuje homogenní i heterogenní nukleaci a nárůst hydratačních produktů a v některých případech zvyšuje silikátovou polymerizaci [13] [17] [23]. C-S-H gel může obsahovat Al, Fe a Mg díky sorpci nebo spolusrážení [8]. Bylo zjištěno, že minoritní komponenty mohou modifikovat růst krystalů hydrátu křemičitanu vápenatého substitucí v krystalové mřížce. Téměř všechnen vápník v přírodní krystalické fázi hydrátu křemičitanu vápenatého ve formě tobermoritu ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$) a xonotlitu ($\text{C}_5\text{S}_5\text{H}$) může být nahrazen těžkými kovy, například kobaltem nebo niklem [25], [26]. Chrom může být chemicky začleněn do všech produktů cementové hydratace, především nahrazením vápníku a křemíku v C-S-H gelu [27]. Imobilizace těžkých kovů C-S-H gelem byla popsána Richardson-Grovesovým modelem [28]. Během hydratace dochází k nárůstu pH pórového roztoku až na hodnotu 12,5, v přítomnosti těžkých kovů dochází ke spolusrážení těžkých kovů a vápníku tvorbou amorfních hydroxidů (rovnice 15). V C-S-H gelu pak dochází k náhradě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ těmito podvojnými hydroxidy.



$$m = 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots; n > 0; z > 1$$

3 TĚŽKÉ KOVY

Těžkými kovy se nazývají chemické prvky, mezi které patří zejména přechodné kovy, lanthanoidy, aktinoidy a některé nepřechodné kovy (obr. 3). Existuje mnoho různých definic těžkých kovů. Některé vyčleňují těžké kovy podle hustoty, jiné podle toxicity nebo atomové hmotnosti či protonového čísla. Mezi těžké kovy, které jsou pro lidský organismus velmi jedovaté, lze zařadit beryllium a také nejtypičtější těžké kovy jako měď, kadmium, rtuť, olovo a mnohé další. Těžké kovy se ukládají v organismech (bioakumulace) a potravním řetězcem se mohou rozšířit do dalších živočichů a ohrozit jejich zdraví. Některé těžké kovy patří naopak mezi esenciální prvky, bez kterých by organismy nemohly existovat. Většinou se účastní katalyzačních a aktivačních dějů biochemických procesů nebo jsou součástí enzymů. Mezi esenciální prvky patří zejména zinek, měď, nikl, kobalt, chrom a molybden [29]. Imobilizace oxidů těžkých kovů do cementových past probíhá dvěma způsoby, a to přidáním oxidu do surovinové směsi před slinováním nebo přidáním oxidu do záměsové vody při výrobě cementových past.

1 H 1.0079																	18 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (264)	108 Hs (265)	109 Mt (268)	110 Uun (269)	111 Uuu (272)	112 Uub (269)	114 Uuq ‡	116 Uuh ‡	118 Uuo ‡			
* Lanthanide series			57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
# Actinide series			89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

Obr. 3. Periodická tabulka prvků s označením nejběžnějších těžkých kovů

3.1 Vliv těžkých kovů při výrobě portlandského slínku

Těžké kovy se do slínku mohou dostat ze surovin nebo z paliva při spalování [30]. Do surovin se těžké kovy mohou vyluhovat ze spodních vod, které jsou kontaminovány zejména Cd, Cr, Cu a Pb [31]. Paliva dělíme na dva typy, a to fosilní paliva a druhotná paliva. Mnoho cementářských pecí využívá uhlí a koks jako primární paliva. S vhodnou výhřevností se může použít jako palivo vybraný odpad a vedlejší produkty (sekundární paliva). Sekundární paliva mají významné důsledky na slínek a potažmo i na portlandský cement. Nespalitelná složka se při výrobě cementářského slínku stává součástí surovinové směsi a nahrazuje jiné surovinové složky. Cementárny spotřebovávají 3-6 GJ paliva na výrobu 1 tuny slínku v závislosti na surovinách a použitém procesu spalování [32].

Cu, Ni, a Sn jsou často přítomny ve velkém množství v prachu, galvanických kalech, odpadu z železářského průmyslu, železné rudě a popílku. Jejich teplota tání je přibližně stejná (cca 1235°C), bývají začleněny do slínkových fází. Cu snižuje teplotu taveniny, koncentruje se spíše ve feritových fázích. Při obsahu 0,25 % hm. snižuje melitelnost. Zn nalezneme v druhotných palivech, jako jsou pneumatiky, pryž a hutní struska [33].

Těžké kovy začleněné v surovinové směsi cementu obecně způsobují zpoždění hydratace zejména v průběhu prvních dvou dnů. Poté se však hydratace urychlí. Těžké kovy se upevňují sorpcí, začleněním do krystalické mřížky a tvorbou sraženin během hydratace. Většina nečistot je koncentrována v hlinitanech a aluminoferitových sloučeninách, protože jejich krystalová mřížka obsahuje díry v oktaedrických a tetraedrických polohách a ty mohou být obsazeny cizími ionty. Nb, Mo, Ta, Ti, Co, Ni a Mn se přednostně začleňují v tavenině. Cr a Sr se nacházejí hlavně v silikátech, zatímco W a V se rovnoměrně rozdělí do slínkových sloučenin. Cu, Ni a Sn se začleňují do tuhých roztoků s CaO. Li a Sr tvoří texturu alitu a belitu se silným vlivem na růst krystalů křemičitanu vápenatého [34]. Křemičitan vápenatý je méně schopný přijmout těžké kovy díky své husté struktuře. Pouze pokud bylo přidáno velké množství těžkých kovů do binárních směsí (obvykle CaO-SiO₂ nebo CaO-Al₂O₃), byly identifikovány nové sloučeniny s těžkými kovy. V případě malého množství těžkých kovů, dochází pouze k jejich začlenění do krystalových mřížek hlavních fází slínku. Na základě těkavosti lze rozdělit těžké kovy do tří skupin [29].

Vysoká těkavost prvků: Cd^{2+} , Pb^{2+} (< 20 % zůstatku ve slínku)

Střední těkavost prvků: Cr^{6+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+} . Tyto prvky způsobují mírné zpoždění v prvních dnech a po 28 dnech vykazují obvyklý stupeň hydratace.

Nízká těkavost prvků: Ti^{4+} , Cu^{2+} , Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Ba^{2+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} (téměř 100 % zůstatku ve slínku)

3.1.1 Kationty I. skupiny

Malé množství oxidu lithného zlepšuje reaktivitu surovinové směsi snížením teploty na počátku tvorby taveniny. Avšak pokud koncentrace Li_2O v surovinové směsi překročí 1 %, dochází k utlumení přeměny C_2S na C_3S [35].

Protože sodík (Na) a draslík (K) se vyskytují společně v surovinové směsi, musí se jejich obsah monitorovat. Zavedení SO_3 společně s K_2O a Na_2O do taveniny slínku vede k fázové separaci. V přítomnosti síranů zvyšuje K_2O reaktivitu C_3A . Díky alkáliím se snižuje teplota taveniny a rychlost tvorby C_3S je úměrná množství kapalné fáze. V případě nepřítomnosti SO_3 , je Na_2O přednostně začleněn v C_3A nahrazením CaO , tím snižuje jeho reaktivitu a následně snižuje palitelnost slínek bohatých na volné vápno a hlinitany. Draslík (K) je začleněn v C_2S , celková reakce slínku je snížena kvůli pomalejší reakci s CaO za vzniku C_3S při výpalu.

Rubidium a cesium bývá nalezeno pouze ve stopovém množství v cementové surovinové směsi nebo v palivu. Jejich koncentrace je příliš nízká ($\text{Rb} < 0,01\%$), aby účinně ovlivňovaly vznik slínku nebo vlastnosti cementu [36].

3.1.2 Kationty II. Skupiny

Berilium (Be^{2+}) se ve stopovém množství nachází v surovině a palivu. Bylo nalezeno též v jemné frakci popílku. Díky nevýznamnému množství nemá měřitelné účinky na vznik slínku nebo vlastnosti v cementu [36].

Volný periklas, MgO , je nežádoucí složka slínku. Hydratuje spíše pomalu v zatvrdlých produktech za získání brucitu, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, což má za následek lokalizované zvýšení objemu, které může způsobit, že tvrzené cementové výrobky zvýší svůj objem a popraskají/potrhnou se. Pokud je MgO , rovnoměrně rozložený například v belitu a celitu nebo když je obsažen ve sklovité strusce, je v tomto zastoupení neškodný a za normálních okolností nezpůsobuje problémy [37].

Stroncium (Sr^{2+}) je ve slínku nalezeno jako SrO pocházející z vápence a aragonitu. V alitech dopovaných Sr je vývoj hydraulicity a pevností výrazně nižší než v normálních alitech. To můžeme přisuzovat malým velikostem dutin v mřížce alitu se začleněním stroncia [37].

U oxidu barnatého bylo objeveno snížení slinovací teploty, urychlení příslušných reakcí a stabilizace $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [35]. Když je BaO přidán v malém množství, neměl by výrazně ovlivňovat vlastnosti kapalné fáze ani míru asimilace vápna. Ba nahrazuje Ca, ve všech fázích slínku, kromě feritové fáze. Baryum se také zdá být účinným aktivátorem hydraulicity a pevnosti. Nadměrné množství v surovinové směsi může způsobit expanze v betonu [37].

3.1.3 Kationty IV. skupiny

Vliv oxidu titaničitého je silně závislý na jeho koncentraci ve směsi. Mírný přírůstek Ti oxidů podporuje dekarbonataci surovinové směsi a zvyšuje pojivost vápna. Obsah TiO_2 kolem 1 % snižuje teplotu taveniny o 50–100°C, ale nad tuto mez byl pozorován opačný trend [35]. Při přidání většího množství TiO_2 do surovinové směsi se výrazně sníží obsah alitu a zvýší se obsah belitové fáze. Změna nemá vliv na celit a trikalciualuminát [36].

Oxid zirkoničitý nemění významně reakce při zahřívání nebo ochlazování cementové surovinové směsi, ačkoli upravuje tvar a velikost krystalů křemičitanu vápenatého. Nápadná barevná změna je pozorována v portlandském cementu a hlinitano-belitových slíncích, které obsahují malé množství Zr sloučenin. Zpomalující vliv na počáteční hydrataci cementu byl pozorován ve slíncích obsahujících 1–1,5 % ZrO_2 [35]. Při přidavku malého množství ZrO_2 dochází ke zvýšení počátečních pevností v tlaku [36].

3.1.4 Kationty V. skupiny

Ionty vanadu jsou vázány v slínku jako V_2O_5 . Množství 1 % V_2O_5 může významně snížit obsah volného vápna ve slínku při 1400°C. To snižuje viskozitu taveniny, podporuje tvorbu velkých krystalů alitu a stabilitu $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Přesně se neví, zda se koncentruje přednostně v alitu nebo v belitu [35].

Kationty niobu a tantalu mohou být zastoupeny ve stopovém množství v surovinové směsi cementu ve formě Nb_2O_5 a Ta_2O_5 a mají zanedbatelný vliv na tvorbu slínku. Žádné zajímavé změny nebyly pozorovány ve struktuře slínku obsahující až do 1 %

Nb₂O₅. Cementové pasty vyrobené z těchto slínek nevykazují žádné změny v době tuhnutí nebo ve vývoji pevnosti [36].

3.1.5 Kationty VI. skupiny

Kationty chromu mohou existovat ve slínku jako Cr³⁺ a Cr⁶⁺. Chrom a vanad jsou jediné prvky přednostně se koncentrující v belitu [35]. Chrom stabilizuje tvorbu β-C₂S a býval používán jako přísada v aktivovaném belitovém cementu. Přídavek Cr až do 0,5 % snižuje obsah volného vápna, zatímco vyšší koncentrace a přidání dalších kovů způsobuje zvýšení volného CaO. Chrom potlačuje reakci mezi belitem a CaO vedoucí k tvorbě alitu, ale není jasné, zda je to způsobené destabilizací alitu nebo stabilizací belitu [36].

Molybden je účinný reduktor viskozity a povrchového napětí taveniny, a proto působí jako mineralizátor. Molybden je většinou rozpustný v intersticiálních fázích a jen velmi malé množství bylo zjištěno v silikátových fázích. Byla také pozorována lepší palitelnost slínku. Nemá žádný významný vliv na hydrataci cementu [35].

Velmi málo prací bylo zaměřeno na vliv wolframu při tvorbě slínku. Bylo zjištěno, že přidáním 1,5 % WO₃ k surovinové směsi se mění tvar a velikost krystalů alitu, a byl učiněn závěr, že rozpuštěné W⁶⁺ ionty v tavenině ovlivňují její vlastnosti [36].

3.1.6 Kationty VII. skupiny

Kationty Mn se mohou ve slínku vyskytovat v mnoha oxidačních stavech v závislosti na podmínkách výpalu. MnO₂ zvyšuje obsah alitu ve slínku, ale Mn⁴⁺ ionty jsou přednostněji začleňovány do feritových fází, snižují obsah C₃A a zvyšují obsah volného vápna [35].

3.1.7 Kationty VIII., IX. A X. skupiny

Železo (Fe³⁺) je získáváno z železných rud, okují a přidává se odděleně, pokud je ve směsi nedostatek železa. Fe³⁺ je silné tavivo – snižuje teplotu slinování.

Co³⁺ se nachází ve stopových množstvích v cementové surovinové směsi a je hlavně koncentrován ve feritových fázích nahrazením Fe³⁺ iontů. Bylo zjištěno zvýšení tvorby alitu a snížení obsahu volného vápna přidávkem Co.

Nikl je přednostně koncentrován ve feritových fázích, následně v alitu, hlinitanu a belitu. I vysoký přídavek Ni má pouze okrajový vliv na tvorbu a hydrataci slínku a jeho hlavní sloučeniny [35].

3.1.8 Kationty XI. skupiny

CuO působí jako mineralizátor a tavidlo, snižuje teplotu taveniny nejméně o 50°C i při 0,5 % přídavku v surovinové moučce. Přidání 1 % CuO způsobí snížení obsahu volného vápna přibližně o 60 %. Oxid měďnatý urychluje tvorbu C₃S, zatímco oxid měďný ji díky redukčním schopnostem tlumí [29].

3.1.9 Kationty XII. Skupiny

Přidání ZnO zlepšuje chování vypalované surovinové směsi a urychluje tvorbu slínku. ZnO působí jako mineralizátor a tavidlo, vede k podpoře tvorby alitu zvýšením množství kapalně fáze [35]. Zn snižuje obsah C₃A tvorbou Ca₆Zn₃Al₄O₁₅, pokud je obsah zinku vyšší než 0,7 % hm. Tato hodnota odpovídá jeho meznímu limitu. Pro slínky dopované více než 2 % Zn, C₃A zcela zmizí a je nahrazen novou fází, Ca₆Zn₃Al₄O₁₅ [33].

Pro CdO bylo zjištěno, že obecně zlepšuje výpal slínku snížením teploty taveniny. Zpomaluje dobu tuhnutí, trochu snižuje pevnost v tlaku. Podíl kadmia v hlinitanových cementech je dvakrát větší než v portlandských cementech [38].

Vliv kationtů rtuti na vlastnosti slínku a cementu není znám. Ovšem z důvodu nízkých teplot varu rtuťných a rtuťnatých sloučenin lze předpokládat, že se tyto kationty nebudou vyskytovat ve slínku.

3.1.10 Kationty XIII. skupiny

Bor potlačuje tvorbu C₃S a ovlivňuje stabilitu dalších hlavních slínkových fází a zvyšuje obsah volného vápna. Je nutné poznamenat, že ačkoli sloučeniny boru nejsou vhodnou přísadou v aktivních slínkách, může se jednat o mineralizátor belitových slínků, protože stabilizují β-C₂S a zvyšují jeho reaktivitu [38].

3.1.11 Kationty XIV. skupiny

Sloučeniny olova jsou značně těkavé v podmínkách výpalu, ale jejich malé množství se může stále zachovávat ve slínku. Oxidy Pb mají vliv na nižší obsah volného vápna a usnadňují slinovací procesy při výpalu surovinové směsi [38]. Hlavním vlivem Pb se zdá být zpomalení hydratace a zlepšuje zpracovatelnost. Počáteční doba tuhnutí je urychlena za ztráty rané pevnosti, ale po 28 dnech jsou pevnosti stejné nebo vyšší než kontrolní vzorky [36].

Cín je stopový prvek v surovině a palivu. Stopové množství cínu ve slínku by nemělo mít vliv na vlastnosti cementu [36].

3.2 Vliv oxidů těžkých kovů na vlastnosti cementových past

V poslední době se pro zneškodňování odpadů rozvíjí technologie solidifikace řízena zvyšujícími se požadavky na ochranu životního prostředí. Pojem solidifikace se obecně označuje přeměna sypkého nebo kapalného materiálu na pevný materiál. Dochází k tvorbě bariéry mezi částicemi a prostředím, kdy se kontaminanty vážou na danou matici tvořenou anorganickou inertní maticí. V odborné literatuře se používá termín „stabilization/solidification“ a označuje se jako technologie s/s. Nás z technologie s/s zajímá metoda cementace. Cementace je založená na fixování odpadů do silikátové matrice a je vhodná pro fixaci anorganických odpadů. Tento proces je levnější ve srovnání s ostatními technologiemi náročnými na energii (např. spalování) [39]. Fixace těžkých kovů nastává sorpcí, začleněním do krystalové mřížky a srážením během hydratace cementu.

Metoda s/s se využívá v praxi také při výrobě samočisticích stavebních kompozitů, kde se využívají fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého (viz kap. 3.1.1). TiO_2 se kvůli praktickému využití začleňuje do vhodného substrátu. Jde především o anorganické substráty, například: jíly, křemen a grafit. Tyto substráty jsou odolné vůči aktivním formám kyslíku ($\cdot\text{OH}$ nebo O_2^-) [40]. Nanočástice anatasu se zachytí na povrchu kaolinitu. Tvorba metakaolinitu dehydroxylací kaolinitu dodává kompozitu latentně hydraulické vlastnosti. V průběhu hydratace portlandského cementu poté dojde k pucolánové reakci. Po zatvrdnutí obsahuje výsledný produkt nižší množství portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), zatímco TiO_2 zůstává ve formě anatasu se svými fotodegradačními účinky [41].

Pro ZnO je metoda s/s limitována kvůli silnému zpoždění nebo úplnému zastavení hydratace portlandského cementu. Bylo provedeno několik hypotéz, proč dochází ke zpoždění po přidání ZnO . První hypotéza se zabývá tvorbou hydroxidů těžkých kovů na povrchu anhydritových zrn cementu, mohou tak pozměnit hydrataci cementu a jeho pH. Druhá hypotéza se zakládá na převodu hydroxidů na hydroxyly. Tato reakce spotřebovává vápník, ionty hydroxidů a snižuje přesycení roztoku s ohledem na C-S-H a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, proto nastává zpoždění hydratace [42].

3.3 Sledované oxidy těžkých kovů

V experimentální části této práce je sledován vliv přídavku vybraných oxidů těžkých kovů na vlastnosti cementové pasty. Vybrány byly dostupné oxidy kovů z různých skupin s variabilními oxidačními stavy kovů (CrO_3 , CuO , PbO , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2).

3.3.1 Oxid titaničitý

Vyskytuje se v přírodě v několika minerálních formách, a to jako anatas (tetragonální minerál), rutil (tetragonální minerál) a brookit (ortorombický minerál). Uměle vyráběný TiO_2 se označuje názvem titanová běloba. Všechny tři minerály jsou chemicky naprosto totožné, liší se uspořádáním krystalů titanu a oxidu v krystalické mřížce [43], [44].



Obr. 4 Anatas [45]



Obr. 5 Rutil [46]

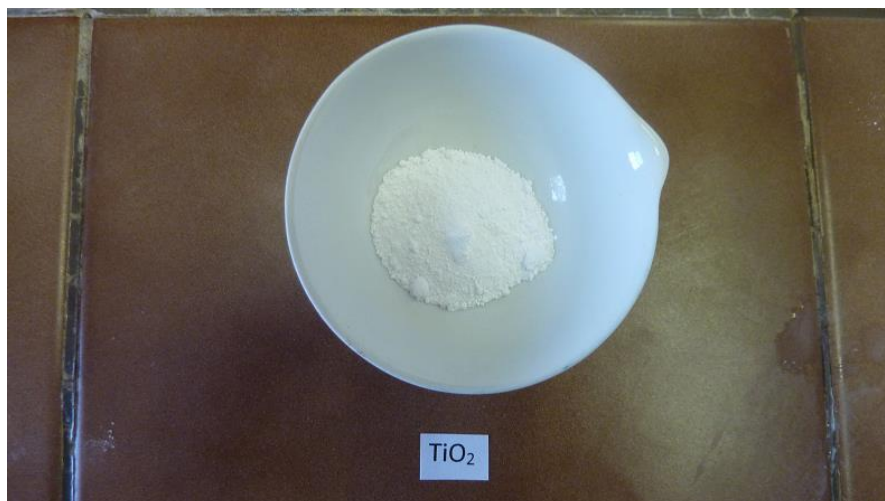


Obr. 6 Brookit [45]

Anatas (obr. 4) je černý, šedý, modrý, hnědočervený silně lesklý minerál. Obvykle jen několikamilimetrový. Štěpnost dokonalá podle roviny 101. V České republice tmavomodrý anatas nalezen ve výkopech na Pradědu, řídké nálezy i v Písku a Kutné Hoře [46].

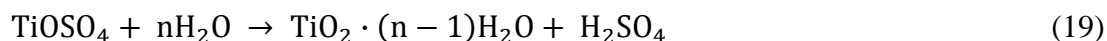
Rutil (obr. 5) je černý nebo červenohnědý s kovovým leskem, štěpnost podle roviny 110. Výskyt v České republice v Písku a Mirošově (alpská parageneze).

Brookit (obr. 6) má barvu žlutohnědou, černou. Diamantový lesk, štěpnost dle roviny 120 nezřetelná. Výskyt v ČR v Bobrůvce (pegmatit) a Kutné Hoře (alpská parageneze) [47].



Obr. 4 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (obr. 7) má široké použití jako pigment do nátěrových hmot či jako barvivo v potravinářství a kosmetice [47]. Oxid titaničitý se vyrábí dvěma technologickými postupy – chloridovým a sulfátovým. Pomocí chloridového postupu je surová ruda, která obsahuje alespoň 90 % TiO_2 , redukována uhlíkem a následně oxidována chlorem na kapalný chlorid titaničitý TiCl_4 (rovnice 16). Poté je přečištěn destilací a pomocí kyslíku při 1000–1400°C je přeměněn zpět na oxid titaničitý (rovnice 17). Chloridový postup vyžaduje surovinu s vysokým obsahem titanu, proto se zpracovává pouze přírodní rutil. Sulfátový postup se používá pro rudy s nízkým obsahem titanu a rudy znečištěné železem, neboli ilmenit. Ilmenit je vyluhován v kyselině sírové (rovnice 18). Poté probíhá redukce síranu železitého na síran železnatý, který se odfiltruje. TiOSO_4 je hydrolyzován (rovnice 19) a amorfni sraženina se kalcinuje v kalcinační peci [48].



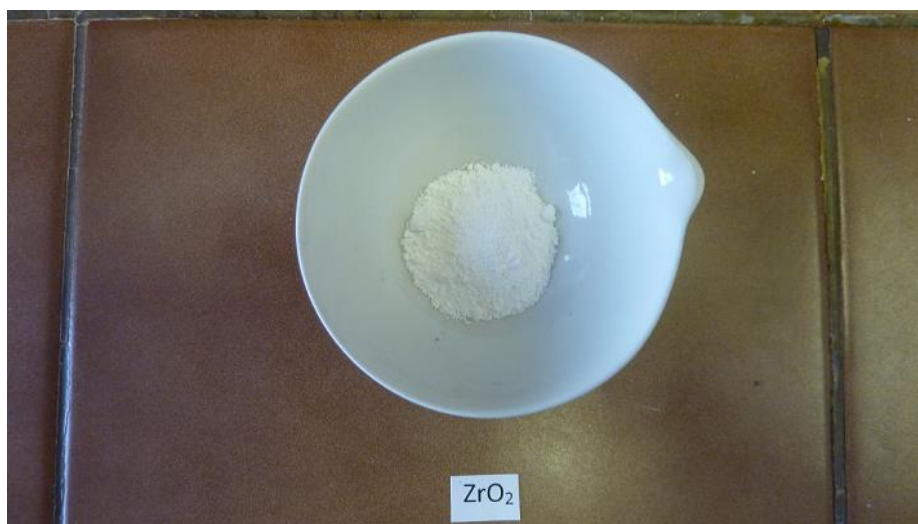
Nanočástice oxidu titaničitého v krystalické formě anatasu vykazují za působení UV záření fotokatalytické účinky. Díky těmto účinkům TiO_2 efektivně odbourává chemické sloučeniny, například organické a anorganické polutanty nebo mikroorganismy. Proces se nazývá fotokatalytická oxidace. Principem systému reakcí je polovodič, u kterého po ozáření světlem o vlnové délce 360–380 nm (UVA)

dochází k absorpci fotonu a přechodu elektronu z nevodivostního do vodivostního pásu. Tento proces se nazývá fotogenerace páru elektron-díra. Kladně nabitá díra poté reaguje s molekulou vody (např. ze vzdušné vlhkosti) a dochází tak ke vzniku hydroxylového radikálu a protonu. Druhý z páru, elektron, reaguje s molekulou kyslíku a protonem. Produktem této druhé reakce je peroxo-radikál. Radikály jsou vysoce reaktivní částice a reagují s látkami obsaženými ve vzduchu. Organické látky se v ideálním případě rozkládají až na oxid uhličitý a vodu. Produktem reakce s oxidy dusíku jsou aktivní kyslík a voda. Aktivní kyslík rozkládá organické a anorganické látky na stabilní látky, které se snadno smyjí deštěm. Fotokatalytických vlastností TiO_2 se využívá k čištění ovzduší v místech s vysokou koncentrací škodlivin (průmyslové haly, chovy zemědělských zvířat). Používají se k tomu disperzní nátěry titanovou bělobou s nanočásticemi anatasu [48], [49], [50].

Podle ČSN EN 197-1 je maximální přípustná dávka fotokatalyzátoru z celkového množství slínku 5 %. Materiál je směřován před mletím slínku. Produkty fotokatalýzy v betonu jsou neutralizovány cementovou matricí, která obsahuje volné vápno.

3.3.2 Oxid zirkoničitý

Zirkonium je vzácný prvek, vyskytující se v přírodě jako křemičitan ZrSiO_4 , minerál zirkon a jako oxid ZrO_2 , minerál baddekid. Zirkonium je kov s ocelovým vzhledem a jeho slitiny mají velmi podobné vlastnosti jako titan[51].



Obrázek 5 Oxid zirkoničitý

ZrO₂ (obr. 8), někdy také označován jako zirkonia, je bílý krystalický prášek a při laboratorní teplotě, pokud neobsahuje příliš příměsí, má jednoklonnou (monoklinickou) krystalovou strukturu.

ZrO₂ patří do skupiny oxidové keramiky. Výchozí minerál je zirkon, tedy křemičitan zirkoničitý ZrSiO₄. Postup výroby spočívá v odkřemičnění (desilikatizace) zirkonu uhlíkem žháním se směsí CaO/MgO při cca 1 500°C (rovnice 20, 21).



V cementu obecně oxid zirkoničitý způsobuje barevné změny a značně ovlivňuje dobu tuhnutí nezávisle na koncentraci ZrO₂ v surovinové směsi (zpoždění je přičítáno malými přírůstky přechodných prvků). Jakmile cement přijde do kontaktu s vodou, vápenaté a zirkoničité ionty přechází do roztoku a způsobují vznik amfoterního zirkoničitanu vápenatého, který smáčí zrna slínku a izoluje je z roztoku, tudíž kontroluje indukcii a rychlost hydratace. Přítomnost ZrO₂ nemění konečné hydratační produkty. Také ovlivňuje hydrataci během prvních dnů. Vývoj pevnosti je zpomalen po dobu 28 dní oproti cementu bez ZrO₂. Rozdíl mezi vývojem pevností má později tendenci slábnout [51], [52].

3.3.3 Oxid chromový

Chrom je prvek, který se vyskytuje v přírodě. V životním prostředí se vyskytuje v několika formách. Nejčastější formou je chrom Cr⁰, trojmocný chrom Cr³⁺ a šestimocný chrom Cr⁶⁺, který je zdraví škodlivý (prokázaný karcinogen). CrO₃ (obr. 9) je temně červená až hnědá pevná krystalická látka, která má silné oxidační schopnosti. V přírodě se vyskytuje chrom v chromitu spolu s železem, jako podvojný železnato-chromitý oxid. Získává se metalurgicky při redukci chromitu uhlíkem ve vysoké peci (rovnice 22). Oxid chromový vzniká z chromanů a dichromanů a kyseliny sírové [51].



Největší spotřeba oxidu chromového je v ocelářství při výrobě slitin nebo při galvanickém pokování. Oxid chromový reaguje s kadmíem a zinkem za vytvoření tenké vrstvy oxidu chromitého Cr₂O₃ a působí proti korozi [52].



Obr. 6 Oxid chromový

Chrom se do cementu dostává různými cestami, hlavně v důsledku lidské činnosti. Do surovin se může dostat kontaminací spodních vod odpadními vodami z kožedělného průmyslu, ze závodů zabývajících se pochromováním nebo v důsledku úniku chladicích vod z elektráren. Pokud jsou nástroje drtičů vyrobené ze slitin chromu, také přispívají k obsahu chromu v cementu, ale tato varianta je již méně pravděpodobná díky ústupu používání těchto materiálů. Chrom se také uvolňuje z paliv. Nejvíce z druhotných paliv (pneumatiky), zatím co fosilní paliva přispívají k obsahu chromu v cementu minimálně. Použití žáruvzdorných cihel s vysokým obsahem chromu v peci může vést k oxidaci velkého množství trojmocného chromu na šestimocný. Také sádra, pucolány a regulátory mohou být potenciálním zdrojem chromu [52].

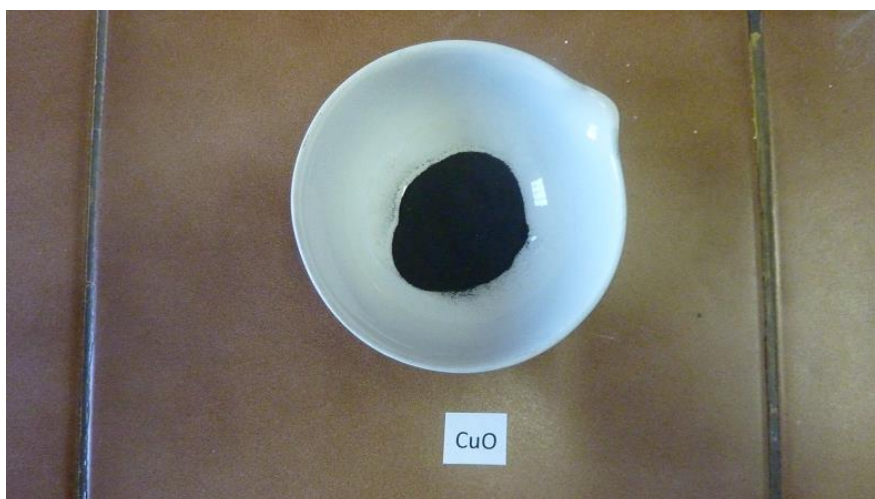
3.3.4 Oxid měďnatý

Měď je červený, houževnatý, měkký kov. V přírodě se měď nachází v nerostech. Nejdůležitější rudou je chalkopyrit CuFeS_2 , dále chalkosin Cu_2S . Vykazuje se velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. Vyrábí se nejčastěji pražením chalkopyritu. Měď je třetí nejvyráběnějším kovem na světě.

Na vzduchu se pokrývá zelenou vrstvou zásaditých uhličitánů. Využívá se jako elektrický vodič v elektrotechnice a pro průmyslové aplikace, ve stavebnictví pro klempířství, v potravinářství pro výrobu kotlů a kuchyňských nádob. Velké využití mají slitiny mědi jako je bronz a mosaz.

Bronzy jsou slévatelné slitiny mědi a cínu (s přísadami Zn, Pb, P), využívané pro výrobu armatur, strojních součástí a ložisek [51].

Mosazi jsou slitiny mědi se zinkem. Vyrábějí se z nich trubky, plechy, tyče.



Obr. 7 Oxid měďnatý

CuO (obr. 10) je černá látka s iontovou strukturou. Taví se při 1200°C, minerál je znám jako tenorit. Rozpouští se v minerálních kyselinách. Vyrábí se žiháním uhličitanu měďnatého (rovnice 23).



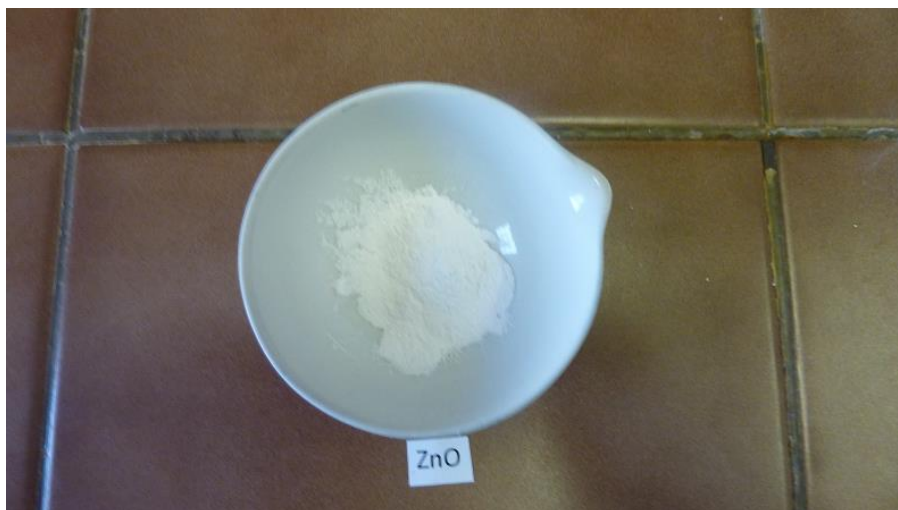
Zdrojem je prach, galvanické kaly, železářské průmyslové odpady, železná ruda a popílek.

Ve slinování je CuO znám jako mineralizér, protože snižuje teplotu taveniny (alespoň o 50°C) a podporuje sloučení s volným vápnem. Začleněním Cu do slínku ovlivňuje melitelnost. Zpožďuje hydrataci a tím snižuje počáteční pevnosti v tlaku během prvních dnů [33].

3.3.5 Oxid zinečnatý

Zinek se v přírodě nachází jen ve sloučeninách, nejvíce v zinkitu ZnO a sfaleritu ZnS. Při výrobě se jeho rudy koncentrují selektivní sedimentací nebo flotací. Zinek se převede pražením na oxid, který se redukuje koksem při teplotě kolem 1150°C. Zinek je vyráběn elektrolyticky ze síranových roztoků.

Zinek je modrobílý křehký kov. Je tvárný v rozmezí teplot 100–150°C, při vyšších teplotách křehne. Je chráněn před oxidací tenkou vrstvou oxidů. Díky této pasivaci se používá k pozinkování železných drátů a plechů, další použití je při výrobě galvanických článků. Velký význam mají také slitiny zinku, například s mědí, mosazí anebo hliníkem [51].



Obr. 8 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý ZnO (obr. 11) je bílá, ve vodě nerozpustná sloučenina. Je to amfoterní oxid, který se rozpouští v kyselinách a zásadách. Používá se pro výrobu nejedovatých barev, zinkové běloby. Dále se využívá k výrobě speciálních skel, smaltu, glazur. ZnO je používán do léčivých mastí a zásypů kvůli svým antiseptickým účinkům [51]. Vyrábí se termickým rozkladem hydroxidu zinečnatého (rovnice 24), uhličitanu zinečnatého (rovnice 25) nebo dusičnanu zinečnatého (rovnice 26). Průmyslová výroba probíhá spalováním zinku (rovnice 27).



Zdrojem oxidu zinečnatého ve slínku mohou být druhotná paliva (pneumatiky, pryž) a hutní struska. ZnO se snadno začleňuje do slínku, snižuje slinovací teplotu, podporuje sloučení s volným vápnem mezi 1000–1100°C. Rozpustné soli zinku mají zpomalující vliv na cementovou hydrataci [33].

ZnO má velmi podobné vlastnosti jako oxid titaničitý. Používá se jako netoxický bílý pigment při výrobě barviv známých jako zinková běloba. Silně zpomaluje počáteční hydrataci C₃A. Čím je ho více v cementových pastách, tím více zabraňuje tvorbě C₃AH₆. Hexagonální hydráty rostou s odstupem doby tvrdnutí, současně stoupá pevnost v tlaku [53].

3.3.6 Oxid cíničitý

Nejznámější rudy cínu jsou SnO_2 kassiterit (cínovec) a $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ stannit (kyz cínový). Cín je vyráběn redukcí kasiteritu uhlíkem. Cín je neušlechtilý kov, který se snadno pasivuje. Má dobrou odolnost proti působení vzduchu, vody i zředěných kyselin a zásad. Velké množství cínu se spotřebuje na výrobu bronzu (Cu+Sn), pájek a ložiskových kovů [51].

Ve stopovém množství je obsažen v popílku, plastech a pesticidech.



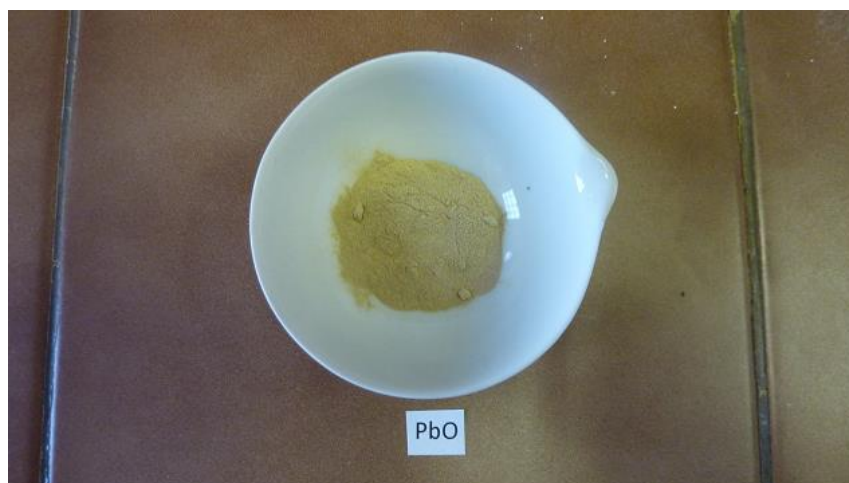
Obr. 9 Oxid cíničitý

Oxid cíničitý (obr. 12), vyskytující se jako přírodní minerál kasiterit, má hlavní využití pro výrobu cínu, v keramice jako bílé barvivo v glazurách a dále díky své dobré tvrdosti je využíván k leštění drahých kamenů. Významné množství Sn je ve slínku portlandského cementu začleněno hlavně do intersticiální fáze. Je-li obsah intersticiální fáze nízký, je více cínu k dispozici k tvorbě Ca_2SnO_4 [33].

3.3.7 Oxid olovnatý

Galenit (leštěnec olovený) PbS je nejvýznamnější minerál. Dále se olovo vyskytuje ve formě rozpustného uhličitanu nebo síranu. Olovo je měkký, málo pevný kov. Na druhou stranu je to kov kujný a tažný, dá se dobře válcovat a odlévat. Olovo se rozpouští v kyselinách. Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.

Olovo slouží k výrobě akumulátorových desek, výrobě odpadních trubek a také slouží jako ochranná vrstva proti ionizujícímu záření. Dříve se využívalo ke zvýšení oktánového čísla pohonných hmot ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) [51].



Obr. 10 Oxid olovnatý

Hlavní využití má oxid olovnatý (obr. 13) při výrobě skla. Dodává sklu vyšší hustotu a index lomu, větší houževnatost a nižší tepelnou vodivost. Další použití je v keramických glazurách a výroba elektrických akumulátorů. Vyrábí se oxidací roztaveného železa, kdy na hladinu kovu je vháněn vzduch, vzniklý PbO pokrývá kov. Dále se PbO získává jako kyprý žlutý prášek (masikot) opatrným zahříváním a tepelným rozkladem uhličitanu olovnatého PbCO_3 (rovnice 28) nebo dusičnanu olovnatého $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (rovnice 39).



PbO ihned po smíchání cementu s vodou zpomaluje počáteční hydrataci, ale po pár minutách má tendenci ji urychlovat. Ztvrdlé pasty s přítomností PbO jsou většinou složené z C_3AH_6 a počáteční pevnost v tlaku výrazně klesá [54], [55]. Pevnosti po 28 dnech jsou v porovnání s referenčními vzorky stejné nebo i vyšší [36].

4 PRAKTICKÁ ČÁST

4.1 Cíl praktické části

Cílem praktické části je vyrobit zkušební tělesa cementových past s přidavkem oxidů těžkých kovů (CuO, ZnO, PbO, SnO₂, TiO₂, ZrO₂ a CrO₃) a stanovit jejich mechanické vlastnosti a jejich vliv na průběh hydratace cementu.

4.2 Použité suroviny

Cement

Pro všechny receptury byl použit cement CEM I 42,5 R s rychlým nárůstem počátečních pevností od společnosti Českomoravský cement a.s., závod Mokrá.

Tab. 3 Chemické složení a fyzikální vlastnosti použitého cementu

Materiál	Portlandský cement	
Chemické složení (hm. %)	CaO	61,48
	SiO ₂	21,26
	Al ₂ O ₃	5,08
	Fe ₂ O ₃	3,64
	SO ₃	2,42
	MgO	0,86
	Na ₂ O	0,12
	K ₂ O	0,91
	MnO	0,07
	TiO ₂	0,29
	ZŽ	4,17
Fyzikální vlastnosti	měrný povrch [m ² ·kg]	360
	měrná hmotnost [kg·m ⁻³]	3120

Oxidy těžkých kovů

K experimentům byly použity oxidy těžkých kovů o laboratorní čistotě.



Obr. 11 Použité oxidy kovů

Záměsová voda

Na přípravu vzorků byla použita pitná voda z městského vodovodního řadu.

4.3 Postup při výrobě cementových past

K výrobě těles o velikosti $20 \times 20 \times 100$ mm byl použit vodní součinitel $v/c = 0,4$. V záměsové vodě byly důkladně rozmíchány oxidy těžkých kovů v množství 1 % z hmotnosti cementu. Tělesa byla ponechána jeden den ve formách. Poté byla zkušební tělesa odformována a uložena na 27 dní do vodní lázně na rošty tak daleko od sebe, aby voda měla přístup ke všem plochám těles.

Po 28 dnech byla zkušební tělesa povrchově osušena, zvážena a změřena ke stanovení objemových hmotností. Ihned poté byly u vzorků stanoveny pevnosti v tahu za ohybu a tlaku. Na vzorcích byla též studována pórová struktura vysokotlakou rtuťovou pórozimetrií.

4.4 Provedené zkoušky

4.4.1 Stanovení dob tuhnutí

Stanovení počátku tuhnutí cementu bylo provedeno dle ČSN EN 196-3 [56]. Vicatův přístroj se nastaví na nulu tak, že se hrot jehly spustí na podkladní skleněnou destičku a stupnice se vynuluje. Vicatův prstenec se naplní cementovou pastou a povrch se zarovná. Nastavení jehly na dotyk s povrchem cementové pasty. Nato se pohyblivá část uvolní a jehla se nechá vnikat svisle do cementové kaše. Vpichy se provádějí po 10 minutách. Po každém vpichu se vždy prstenec pootočí. Zaznamená se doba

od okamžiku smísení cementu s vodou, „čas nula“, do okamžiku, kdy vzdálenost mezi jehlou a podložní destičkou je (6 ± 3) mm. Tato hodnota se označí jako počátek doby tuhnutí cementu s přesností 5 minut.

Pro stanovení doby tuhnutí se použije již naplněný Vicatův prstenc z stanovení počátku doby tuhnutí. Provádíme vpichy v prstenci na různých místech. Jako konec tuhnutí cementu označujeme dobu, která uběhla od zamíchání pasty do okamžiku, kdy jehla poprvé vnikla jen 0,5 mm do cementové pasty s přesností 15 minut.



Obr. 12 Vicatův přístroj pro stanovení dob tuhnutí

4.4.2 Kalorimetrie

Stanovení proběhlo na osmikanálovém izometrickém kalorimetru TAM air firmy TA Instruments. Měření spočívá v postupném zaznamenávání teploty uvnitř zkušebního a referenčního kanálu. Rozdíl současně odečtených hodnot se považuje za vzestup či pokles teploty vzorku. Tímto způsobem se zaznamenává tepelný tok ve vzorku

v reálném čase. Zkouška se provádí se vzorkem cementu a vody ($s/v/c = 0,4$). Oxidy kovů byly z důvodu techniky přípravy vzorku přidány a důkladně rozmíchány s cementem. Jako referenční vzorek byl použit jemný křemenný písek. Přístroj měří tepelný tok v rozsahu mW, odchylka měření se pohybuje $\pm 20 \mu\text{W}$ s detekčním limitem $4 \mu\text{W}$ [57].

4.4.3 Objemová hmotnost zatvrdlých těles

Objemová hmotnost cementových past byla zjištěna na zatvrdlých vzorcích dle ČSN EN 1015-10 [58]. Vzorky byly zváženy na váhách s přesností 0,1 g a změřeny posuvným měřidlem s přesností na 0,1 mm. Objemová hmotnost se určí jako poměr hmotnosti vzorku k jeho objemu, výsledek se zaokrouhlí na $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Výpočetní vztah pro objemovou hmotnost: $D = \frac{m}{V} [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$

Kde: m ...hmotnost vzorku [kg]

V ...objem vzorku, $V=b\times h\times l$ [m^3]

b ...šířka vzorku [mm]

h ...výška vzorku [mm]

l ...délka vzorku [mm]

4.4.4 Stanovení pevností

Pevnosti byly stanoveny dle ČSN EN 196-1 [59].

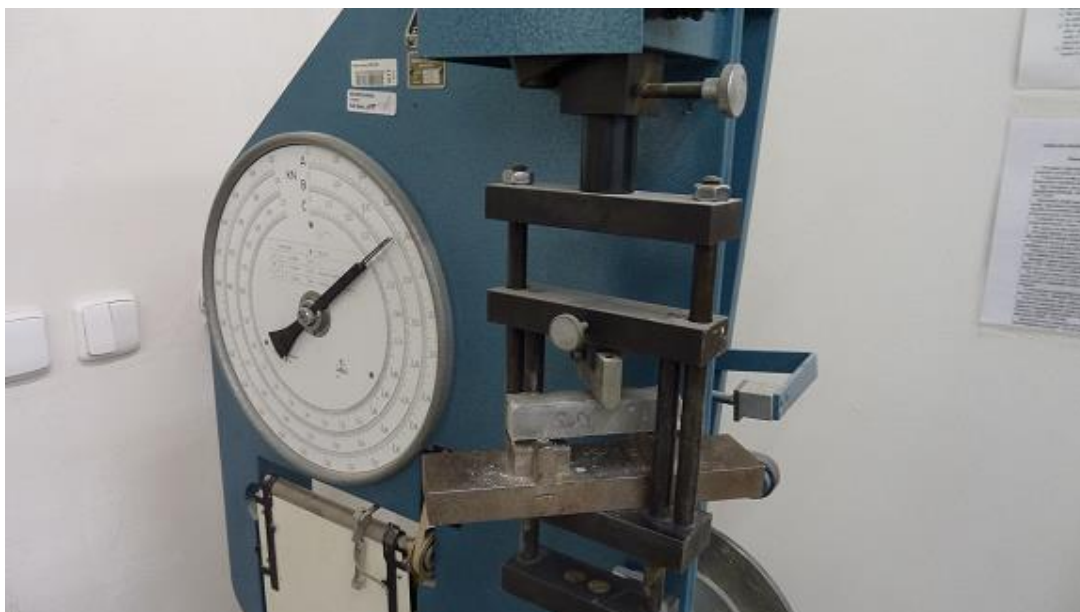
Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena na zatvrdlých vzorcích cementové pasty. Vzorek je vložen do zkušebního stroje na válcové podpory kolmo na směr plnění, kdy horní zatěžovací váleček působí uprostřed podpor (obr. 16). Zatěžuje se rovnoměrnou rychlostí $50 \pm 10 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ až do porušení vzorku. Zaznamená se síla při porušení v kN, přepočítá se s přesností 0,1 na MPa.

Výpočetní vztah pro pevnost v tahu za ohybu: $R_f = \frac{3\cdot F_f \cdot l}{b^3} [\text{MPa}]$

Kde: F_f ...lomové zatížení, vynaložené na střed trámečku [N]

l ...vzdálenost lomových podpěr [mm]

b ...délka boční strany průřezu trámečku [mm]



Obr. 13 Zkušební zařízení pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Stanovení pevnosti v tlaku bylo provedeno na zlomcích ze stanovení pevnosti tahu za ohybu. Očištěné zlomky se vystředí bočními plochami v rozmezí $\pm 0,5$ mm na destičkách zkušebního stroje (obr. 17). Koncové plochy by měly přesahovat o 10 mm destičky zkušebního stroje. Zatížení se zvyšuje během celé doby do porušení rychlostí $2400 \pm 200 \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}$. Zaznamená se síla nutná k porušení vzorku v kN, přepočte se s přesností 0,1 na MPa.

Výpočetní vztah pro pevnost v tlaku: $R_c = \frac{F_c}{A}$ [MPa]

Kde: F_c ...nejvyšší zatížení při porušení [N]

A ...plocha destiček [mm]



Obr. 14 Zkušební lis pro stanovení pevnosti v tlaku

4.4.5 Porozimetrie

Rtuťovou porozimetrií se stanovuje charakteristika pórů v pevných porézních vzorcích. Je založena na jevu kapilární deprese projevující se tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti, která nesmáčí, může rtuť díky účinku vnějšího tlaku vniknout do pórů. Tento tlak musí být o to větší, čím menší póry jsou zaplňovány. Princip měření rtuťovým porozimetrem spočívá ve sledování závislosti vložení tlaku na úbytku rtuti v nádobce, z níž je rtuť vytlačována do pórů měřeného vzorku. Úbytek rtuti, a tím zjištění tzv. infuzního objemu, se v moderních přístrojích (porozimetrech) určuje na základě změny kapacity v kondenzátoru, který je tvořen kovovou vrstvou nanesenou na skleněné kapiláře a rtutí, která kapiláru částečně zaplňuje. Vysokých tlaků okolo 200-400 MPa se docílí pomocí tlakových násobičů. Stanovení je rozděleno na dvě základní části. V rámci nízkotlaké analýzy probíhá evakuace vzorku a měření makropórů (poloměr pórů 100-4 μm) v tlakovém rozsahu 0,003-0,13 MPa. Ve vysokotlaké části probíhá měření převážně v oblasti mezopórů (poloměr pórů

4 μm až 3 nm) při tlaku 13-200 MPa. V průběhu analýzy dochází k postupnému zvyšování a zaznamenávání objemu rtuti vtlačené do pórů. Z odečtených údajů lze sestavit křivku kumulativního objemu pórů, která vyjadřuje závislost celkového objemu pórů na poloměru pórů. Záporně vzatou derivací této závislosti se získá diferenční křivka rozdělení pórů podle jejich poloměru ukazující, které póry přispívají k celkovému objemu póru nejvíce. Měření porozity vzorků bylo provedeno na přístroji Micromeritics PoreSizer 9310 (obr. 18).

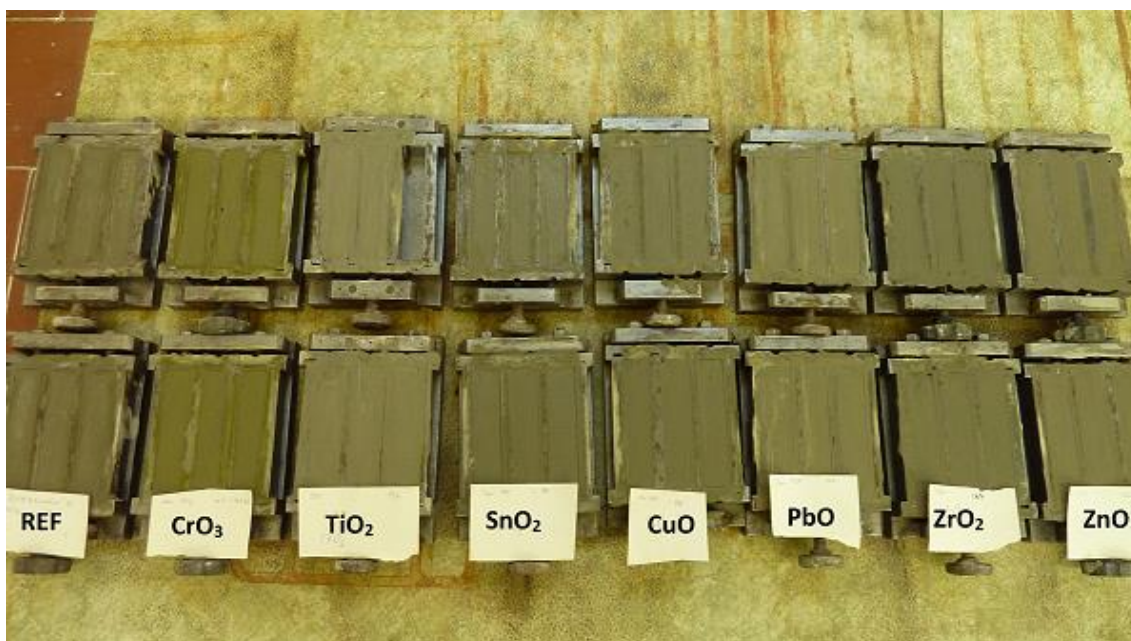


Obr. 15 Porozimetr Micromeritics PoreSizer 9310

4.5 Výsledky experimentální části

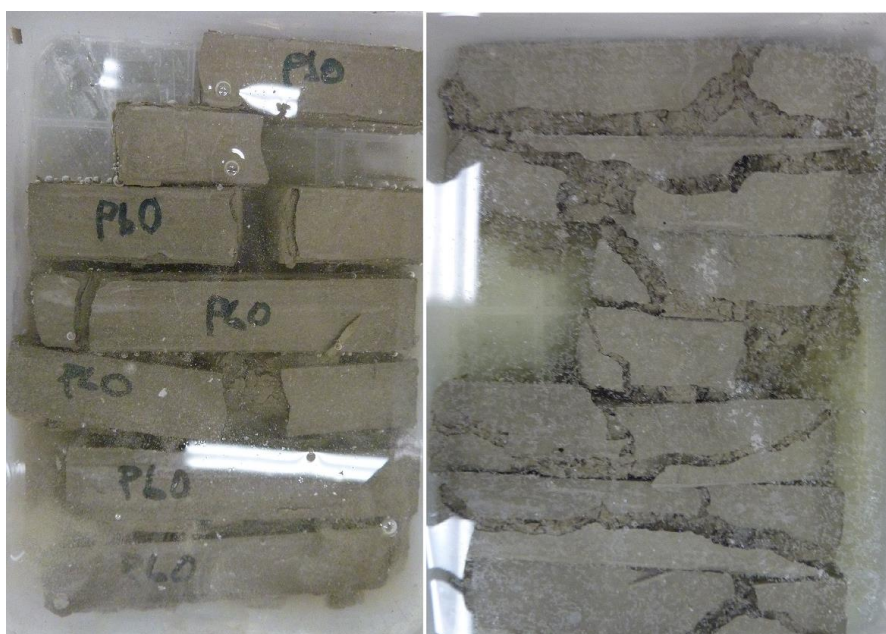
4.5.1 Vizuální posouzení čerstvé směsi cementových past

Vzorky cementových past po zamíchání se záměsovou vodou s oxidy těžkých kovů vykazovaly různou konzistenci a zabarvení (obr. 19). Cementové pasty s přísávkem oxidu titaničitého a zinečnatého měly plastičtější konzistenci a pasty s oxidem zirkoničitým se zdály při vizuálním zkoumání tekutější než ostatní cementové pasty. Barevná změna byla viditelná u oxidu chromového, kdy zabarvení směsi bylo žlutozelené, a u oxidu titaničitého, kdy směs byla výrazně bělejší než ostatní pasty.



Obr. 16 Zkušební vzorky ve formách v čerstvém stavu

Při ukládání odformovaných trámečků do vodní lázně (po 24 hodinách) se zkušební vzorky cementových past dopované oxidem olovnatým a zinečnatým rozpadly (obr. 20). Zkušební vzorky plněné oxidem olovnatým se rozpadly na jemná zrna velikosti písku, zatímco vzorky s oxidem zinečnatým se rozpadly na hrubší zrna. Přesto se tyto porušené vzorky nechaly 28 dní ve vodní lázni, kde takto rozpadlé ztvrdly.



Obr. 17 Rozpadlé zkušební vzorky (vlevo PbO, vpravo ZnO)

4.5.2 Výsledky stanovení dob tuhnutí

Tab. 4 Doby tuhnutí cementových past získané pomocí Vicatova přístroje

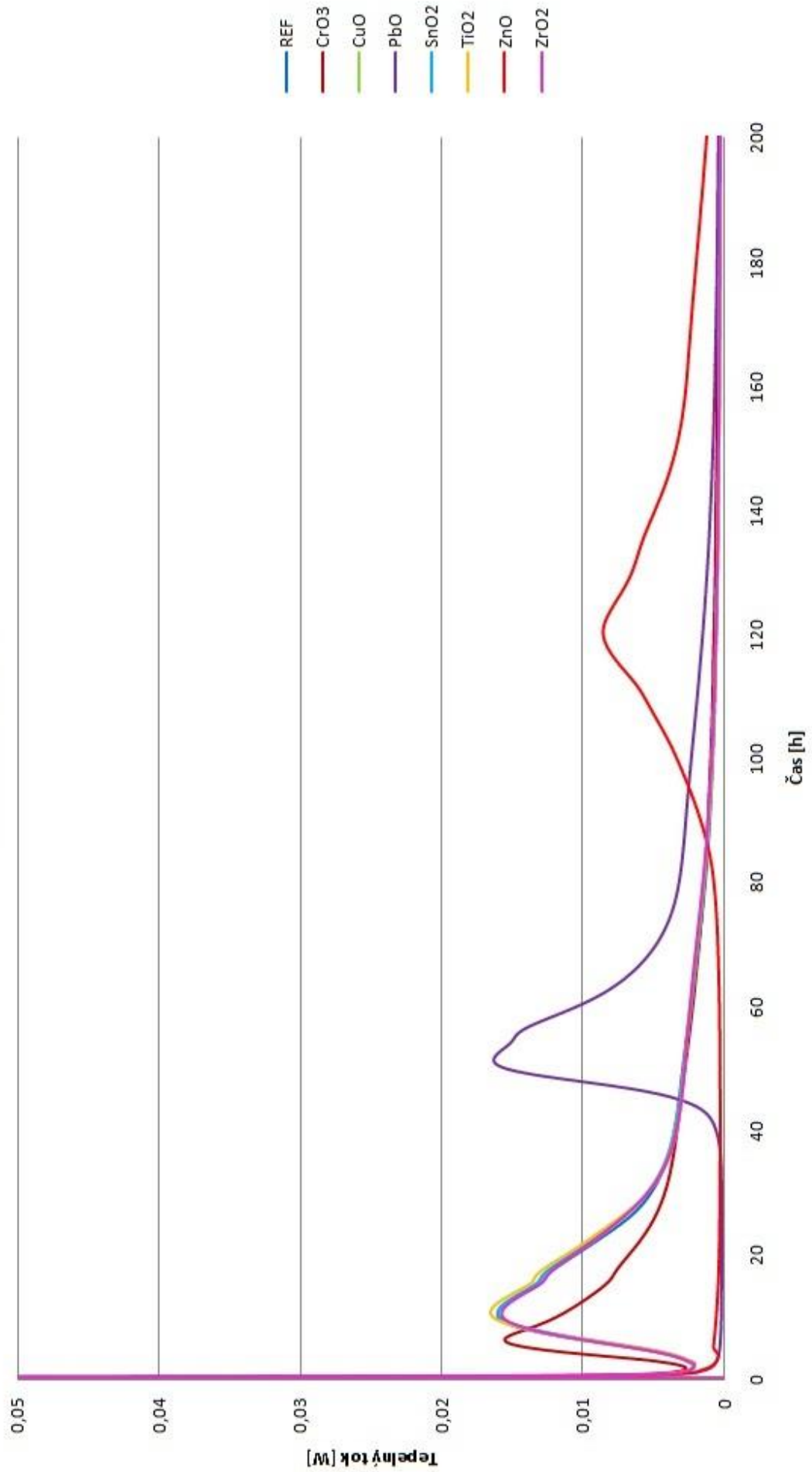
	REF	CrO ₃	CuO	PbO	SnO ₂	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂
počátek tuhnutí [min]	305	260	315	-	310	330	-	315
konec tuhnutí [min]	420	330	390	-	390	420	-	420

Cementové pasty s přidavkem PbO a ZnO nezačaly tuhnut ani po 8 hodinách po smíchání s vodou. Cement I CEM 42,5 R má podle technického listu výrobce Českomoravský cement a.s. požadavky na počátek doby tuhnutí 193 minut a konec tuhnutí 263 minut s vodním součinitelem 0,28.

4.5.3 Výsledky kalorimetrie

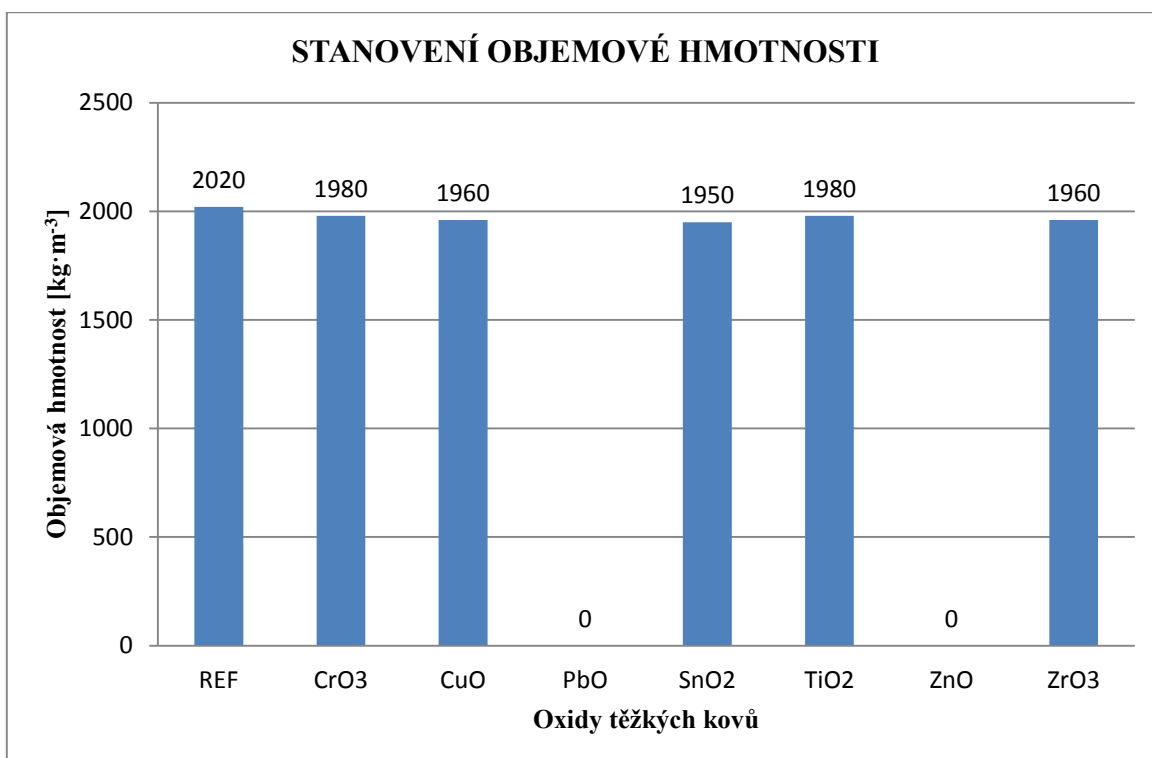
Z kalorimetrického měření (graf 1) vyplývá, že u oxidu chromového hydratace započala nejdříve a to po 5,30 hodinách, CrO₃ tak urychluje hydrataci. Cementová pasta dopovaná oxidem olovnatým hydratovala až po 51 hodinách a cementová pasta dopovaná oxidem zinečnatým hydratovala až po 120 hodinách. PbO a ZnO výrazně zpožďují hydrataci cementové pasty. Ostatní zkoušené oxidy nemají vliv na hydrataci cementové pasty, kdy počátek hydratace je přibližně 7 hodin.

Kalorimetrie

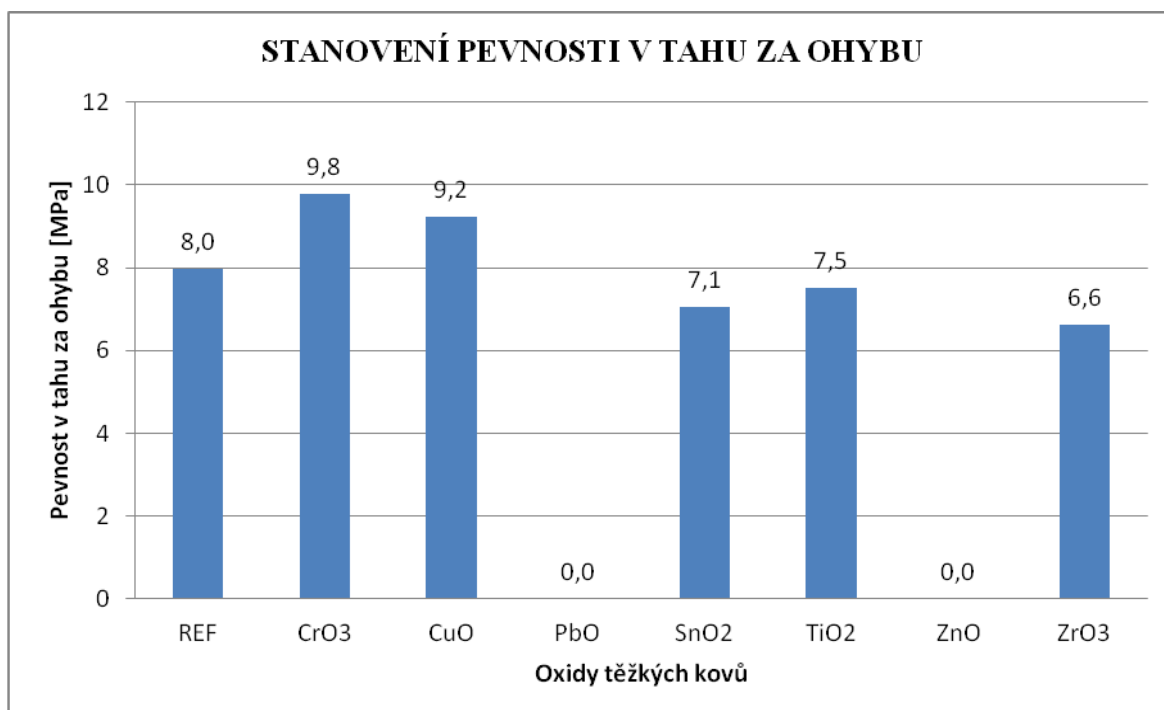


Graf 1 Srovnání vývoje hydratačního tepla cementových past s přidavkem oxidů těžkých kovů

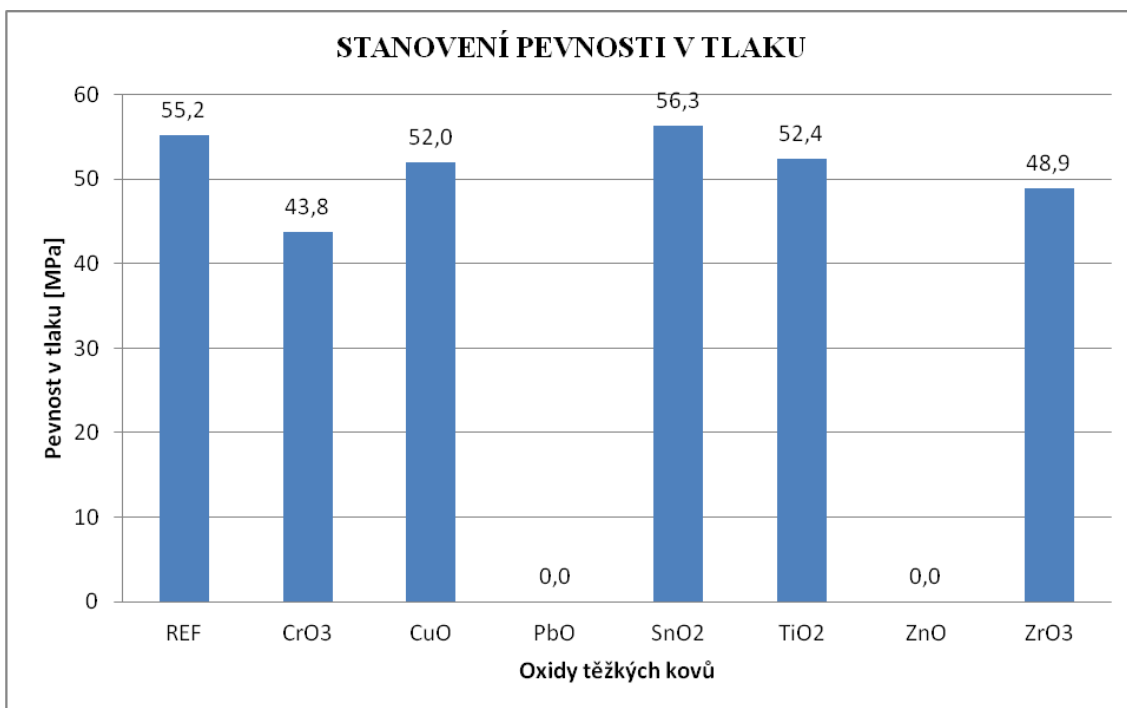
4.5.4 Výsledky stanovení objemové hmotnosti a pevností



Graf 2 Objemové hmotnosti vzorků cementových past

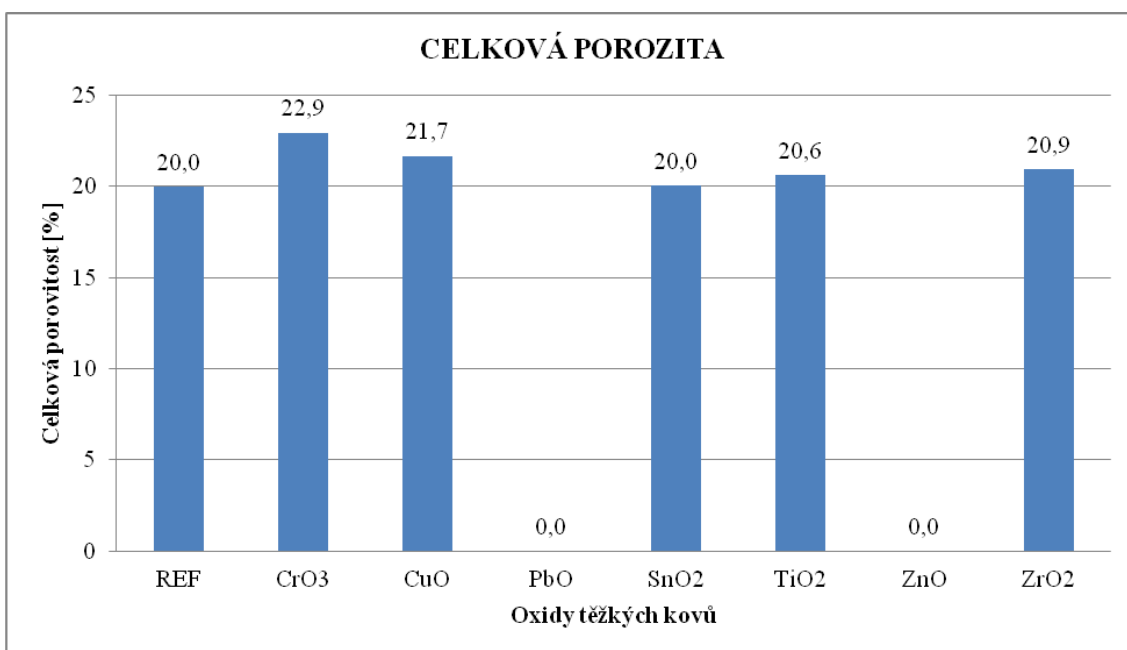


Graf 3 Pevnosti tahu za ohybu cementových past

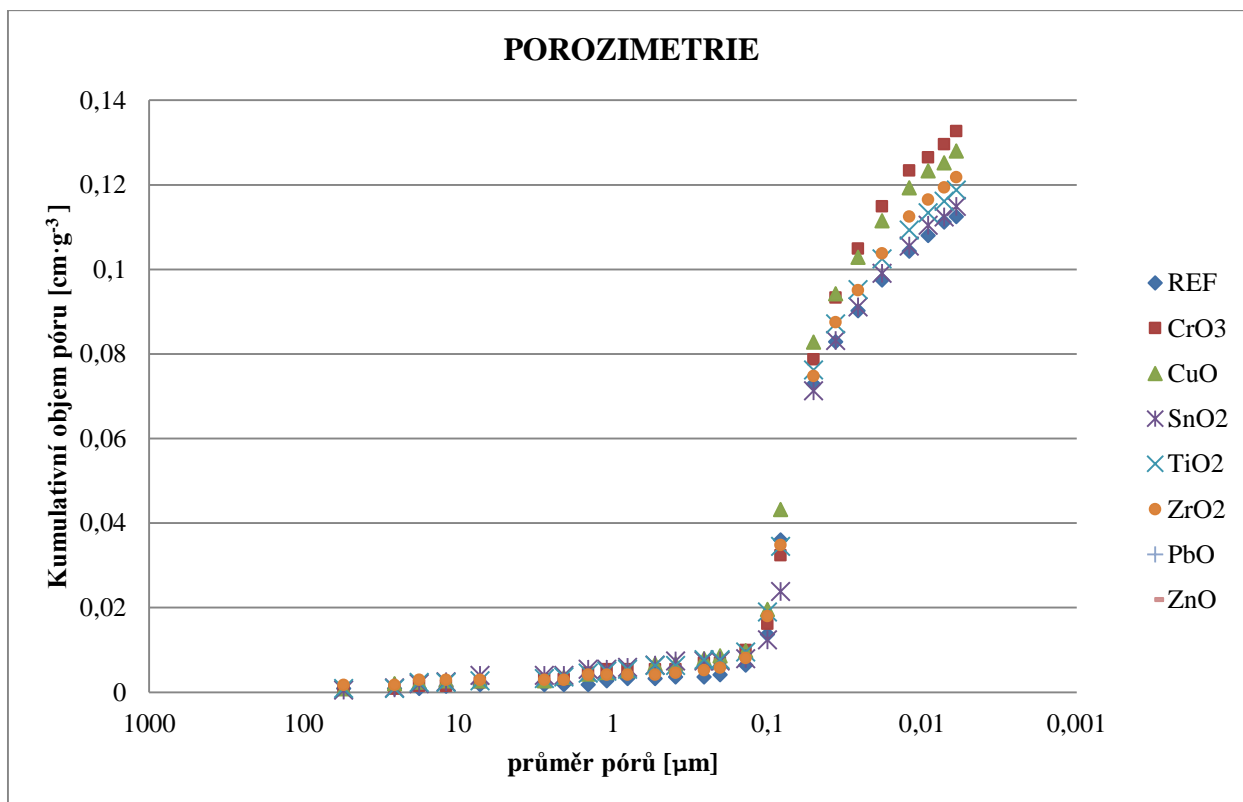


Graf 4 Pevnosti v tlaku cementových past

4.5.5 Výsledky porozimetrie



Graf 5 Celková porozita vzorků cementových past



Graf 6 Distribuce pórů ve vzorcích

Z důvodu rozpadu vzorků dopovaných oxidem olovnatým a zinečnatým při jejich ukládání do vodní lázně nejsou v grafech uvedeny hodnoty pro tyto cementové pasty. Objemová hmotnost vzorků s 1% přídatkem těžkých kovů se oproti referenčnímu vzorku změnila jen velmi málo (graf 2). Nejvyšší objemovou hmotnost vykazovaly referenční vzorky, a to $2020 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a nejnižší objemovou hmotnost měly vzorky s oxidem cíničtým, $1950 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Můžeme tedy říci, že SnO₂ v cementových pastách mírně snižuje objemovou hmotnost.

Pevnost v tahu za ohybu byla vyšší oproti referenčnímu vzorku pouze u vzorků dopovaných oxidem chromovým, 9,8 MPa a oxidem měďnatým, 9,2 MPa (graf 3). Naopak nejnižší pevnost pozorujeme u vzorků dopovaných oxidem zirkoničtým, 6,6 MPa. Výraznější vliv na pevnosti v tahu za ohybu cementových past tak přídatek sledovaných oxidů kovů nemá.

U pevností v tlaku (graf 4) pozorujeme nepatrně vyšší hodnotu u vzorků s oxidem cíničtým 56,3 MPa a kromě nízké hodnoty pevnosti u vzorků s oxidem chromovým, 43,8 MPa, nedochází při přídatku oxidů těžkých kovů ke změnám v pevnostech cementových past. Zajímavá je nízká pevnost v tlaku u vzorku s přídatkem CrO₃,

který zároveň vykazuje nejvyšší hodnotu pevnosti v tahu za ohybu ze sledovaných vzorků. Lze tedy konstatovat, že přidavkem oxidu chromového se stává cementová pasta pevnější v tahu, ovšem méně pevná v tlaku.

Při srovnání celkových porozit vzorků je evidentní, že přidavkem 1 % oxidů těžkých kovů k cementu nedochází k výrazným změnám jejich celkových porozit (graf 5). Nepatrně se celková porozita zvýšila u vzorků s přidavkem CrO_3 , což se projevilo i již zmíněnou nižší pevností v tlaku. Zastoupení pórů ve všech sledovaných cementových pastách je téměř identické (graf 6). Nejvíce jsou ve vzorcích zastoupeny póry o přibližné velikosti $0,07 \mu\text{m}$.

5 ZÁVĚR

V bakalářské práci je popsán vliv oxidů těžkých kovů na vlastnosti cementových past. Hlavní pozornost je věnována změnám v mechanických vlastnostech, počátku hydratace a dobám tuhnutí vzorků dopovaných oxidy těžkých kovů.

Z dostupné literatury bylo zjištěno, že oxidy těžkých kovů jsou přítomny v surovinách a palivech použitých pro výrobu cementu. Také se do cementu mohou přidávat záměrně pro ovlivnění výsledných vlastností (fotokatalytické účinky TiO_2). Těžké kovy při tvorbě slínku mohou působit jako taviva a tím snižovat teplotu tvorby taveniny. Dále mohou působit jako mineralizátory nebo zlepšovat palitelnost a melitelnost slínku. Ovlivňují vznik a reaktivitu slínkových minerálů. Těžké kovy mají vliv na počátek hydratace a rané pevnosti v cementové pastě.

Pro experimenty byla vytvořena zkušební tělesa z cementové pasty s 1% přídavkem oxidů těžkých kovů. Při vizuálním pozorování čerstvých směsí byl zjištěn vliv přídavku těžkých kovů na konzistenci, kdy pasty s přídavkem TiO_2 a ZnO vykazovaly plastičtější konzistenci a pasta s přídavkem ZrO_2 byla oproti ostatním pastám tekutější. Výrazná změna byla i v zabarvení past a to především u pasty dopované oxidem chromovým, která byla žlutozelená. Pasta s oxidem titaničitým byla bělejší než ostatní pasty.

Při ukládání vzorků do vodní lázně došlo k rozpadu vzorků cementových past dopovaných oxidem olovnatým a zinečnatým. Důvodem rozpadu vzorků je zpoždění počátku hydratace oproti ostatním vzorkům vlivem přídavku PbO a ZnO .

Stanovení počátku dob tuhnutí a vývin tepla stanovený kalorimetrií dokazuje, že cementové pasty s 1% přídavkem PbO a ZnO hydratují výrazně později a delší dobu než ostatní. Vývin tepla při hydrataci u pasty s oxidem olovnatým nastal až po 40 hodinách a u pasty s oxidem zinečnatým až po 80 hodinách oproti 5 hodinám u referenční cementové pasty. Můžeme tedy říci, že tyto oxidy zpomalují hydrataci cementu. Oproti tomu oxid chromový je urychlovač hydratace cementu. Počátek tuhnutí stanovený na Vicatově přístroji nastal již po 4,3 hodinách a vývin tepla stanovený kalorimetrií započal oproti ostatním vzorkům výrazně dříve.

Přídavek ostatních oxidů těžkých kovů k cementu má pouze nepatrný vliv na výsledné mechanické vlastnosti a porozitu cementových past. Ze sledovaných oxidů těžkých kovů (kromě PbO a ZnO) vykazoval největší vliv oxid cíničitý, a to snížením objemové

hmotnosti vzorků o 3,5 % a oxid chromový mírným zvýšením pevností v tahu za ohybu a zároveň snížením pevností v tlaku. Cementová pasta dopovaná CrO_3 vykazovala nejvyšší celkovou porozitu.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ČSN EN 197-1. *Cement-Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2001.
- [2] ADÁMEK, Jiří. *Stavební materiály*. Brno: Akademické vydavatelství CERM, 1997, 205 s. ISBN: 80-214-0631-3.
- [3] GREGEROVÁ, Miroslava. *Petrografie technických hmot*. Brno: VUT v Brně, 2000, 24 s. ISBN 80-214-1136-8.
- [4] FRIDRICHOVÁ, Marcela. *Maltoviny II: Cementy*. Přednáška. Brno: VUT FAST, 27. 3. 2014.
- [5] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. 1. české vyd. Bratislava: Jaga, 2004, 471 s, ISBN: 80-807-6007-1.
- [6] YOSUF, M.; MOLLAH, A. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Managment*, 1995, vol. 15, s. 137-148, ISSN: 0956-053X.
- [7] TAYLOR, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*. 1986, vol. 69, s. 464-467.
- [8] TAYLOR, H. F. W. Nanostructure of C-S-H: Current status. *Advanced Cement Based Materials*, 1993, Vol. 1, s. 38-46. ISSN 1065-7355.
- [9] COCKE, David. A model for lead retardation of cement setting. *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol. 19, s. 156-159, ISSN 0008-8846.
- [10] HILLS, C.D., C.J. SOLLARS a R. PERRY. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes -Part 2. *Waste Management*. 1994, vol. 14, issue 7, s. 601-612.
- [11] TAYLOR, Harry F. W. *Cement Chemistry*. 2. vydání. Londýn : Telford, 1997. 459 s, ISBN 07-277-2592-0.
- [12] CHAN, W. W. J. Durability of concrete with high cement replacement. *Cement and Concrete Research*, 2000, Vol. 30, s. 865-879, ISSN 0008-8846.
- [13] CHEN, Q. Y. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 147, s. 817-825, ISSN 0304-3894.
- [14] CHEN, Q. Y. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Managment*, 2009, Vol. 29, s. 390-403.
- [15] CHEN, Q. Y. The hydration and carbonation of tricalcium aluminate. *Journal of China's Refractories*, 2005, Vol. 14, s. 27-32.
- [16] GLASSER, F. P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, Vol. 52, s. 151-170, ISSN 0304-3894.

- [17] TASHIRO, C. The effects of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite. *Cement and Concrete Research*. 1979, Vol. 9, s. 303-308, ISSN 0008-8846.
- [18] POELLMANN, H. Solid solution of ettringites: Part II: Incorporation of $B(OH)_4^{2-}$ and CrO_4^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, *Cement and Concrete Research*, 1993, vol. 23, s. 422-430, ISSN 0008-8846.
- [19] GOUGAR, M. L. D. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Managment*, 1996, Vol. 16, s. 295-303, ISSN 0956-053X.
- [20] TASHIRO, C. The effect of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and microstructure of hardened ettringite. *Cement and Concrete Research*, 1979, Vol. 9, s. 303-308, ISSN 0008-8846.
- [21] JENNINGS, H. M. Morphological Development of Hydrating Tricalcium Silicate as Examined by Electron Microscopy Techniques. *Cement and Concrete Research*, 1981, Vol. 64, s. 567-572.
- [22] JENNINGS, H. M. A model of the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2000, Vol. 30, s. 101-116, ISSN 0008-8846.
- [23] HONG, S. Y. Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina. *Cement and Concrete Research*, 2002, Vol. 32, s. 1101-1111, ISSN 0008-8846.
- [24] STEMMERMANN, P. a KRASSIMIR, G. *Method for Producing Components. US20080093774 A1* [online]. 2008. [cit.: 14.10. 2013]. Dostupné z: <http://www.google.es/patents/US20080093774>.
- [25] VIEHLAND, D. Mesostructure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels in Portland Cement Paste: Short-Range Ordering, Nanocrystallinity and Local Compositional Order. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996, Vol. 79, s. 1731-1744.
- [26] VIEHLAND, D. Structural Studies of Jennite and 1.4 nm Tobermorite: Disordered Layering along the [100] of Jennite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, Vol. 80, s. 3021-3028.
- [27] LIN, Chiou-Kuo. An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C_3S . *Journal of Hazardous Materials*. 1997, Vol. 56, s. 21-34, ISSN 0304-3894.
- [28] RICHARDSON, I. G. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 1993, Vol. 23, s. 131-138, ISSN 0008-8846.
- [29] KOLOVOS, K.; LOUTSI, P.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. The effect of foreign ions on the reactivity of the $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system: Part I. Anions. *Cement and Concrete Research*. 2001, Vol. 31, s. 425-429, ISSN 0008-8846.

- [30] GINEYS, N. Managing trace elements in Portland cement - Part I.: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement and Concrete Composites*, 2010, Vol. 32, s 563-570, ISSN 0958-9465.
- [31] ZHANG, J. Comparison of fixation of heavy metals in raw material, clinker and mortar using a BCR sequential extraction procedure and NEN7341 test. *Cement and Concrete Research*, 2008, Vol. 38, s. 675-680, ISSN 0008-8846.
- [32] GEMRICH, Jan. *Odpadové forum*. Současná paliva v cementářském průmyslu. [Online]. 2009 [Cit.: 16. 11 2013.]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/soucasna-paliva.pdf>.
- [33] GINEYS, N. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Threshold limits for Cu, Ni, Sn and Zn. *Cement and Concrete Research*. 2011, Vol. 41, s. 1177-1184, ISSN 0008-8846.
- [34] KOLOVOS, K; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cement and Concrete Research*. 2005, Vol. 27, s. 163-170, ISSN 0958-9465.
- [35] KOLOVOS, K; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system: Part II. Cations. *Cement and Concrete Research*. 2001, Vol. 32, s. 463-469, ISSN 0008-8846.
- [36] BHATTY, J. I. *Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use*. Portland cement association. Illinois (USA): Skokie, 1995, s.48, ISBN 08-931-2131-2.
- [37] GLASSER, Fredrik, P. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Part 5: Burning of Portland Cement*. 2003, Vol. 5, s. 195-240, ISBN 978-0-7506-6256-7
- [38] MURAT, M; SORRENTINO, F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and Concrete Research*. 1996, Vol. 26, s. 377-385, ISSN 0008-8846.
- [39] KAFKA, Zdeněk a VOŠICKÝ, Josef. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy*. [online].1998 [cit.: 22. 11 2013.], Vol. 92, Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf.
- [40] MATSUZAWA, S. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Applied catalysis B: Environmental*. 2008, Vol. 83, s. 39-45, ISSN 0926-3373.
- [41] MATĚJKA, V.; MATĚJKOVÁ, P.; KOVÁŘ, P. Metakaolinite/TiO₂ composite: Photoactive admixture for building materials based on Portland cement binder. *Construction and Building Materials*. [online]. 2012. [cit.: 3. 12 2013.]. Vol. 35, s. 38-44. Dostupné z: <http://dx.doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.086>.
- [42] GINEYS, N., AOUAD, G. a DAMIDOT, D. Managing trace elements in Portland cement- Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in cement. *Cement and Concrete Composites*, 2011, Vol. 33, s. 629-636, ISSN 0958-9465.

- [43] PŘIKRYL, Jan. fce.vut. *Analýza vhodných receptur pastových omítkovin s aplikací fotokatalytické titanové běloby*. [online] 2008. [cit.: 12. 1 2014.] Dostupné z: http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/4_2/Prikryl_Jan_CL.pdf.
- [44] PŘIKRYL, JAN. Fotokatalyzátory na bázi TiO₂ pro cementářský průmysl. *Svaz výrobců cementu*. [online] [cit.: 12. 1 2014.]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/seminar-2011/14-fotokatalyzatory-na-bazi-tio2-pro-cementarsky-prumysl.pdf>.
- [45] SCHORN, STEFAN. Mineralienatlas. *Mineralienatlas*. [online] [Cit.: 28. 1 2014.] Dostupné z: <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/LokationMineralBilder?lokationid=11412&recurse=1>.
- [46] MATYÁŠEK, J. a SUK, M. Přehled minerálů a hornin. *is.muni*. [online] [Cit.: 28. 1 2014.] Dostupné z: http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/oxidy_rutil.html.
- [47] KORBEL, Petr. *Encyklopedie minerálů*. Čestlice (ČR): Rebo, 1999, 296 s. ISBN 80-7234-114-6.
- [48] PŘIKRYL, Jan. *Letní škola materiálového inženýrství*. Titanová běloba. Přednáška, Brno: VUT FAST, 20. 6 2012.
- [49] HOCHMANNOVÁ L.; VYTRÁSOVÁ J. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových minerálů. *Chemické listy*. [online].2010. [cit.: 27. 12. 2013.], vol. 104, s. 940-944. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf.
- [50] KUNDRÁT, L. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby*. [online]. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická, 2003. [cit.: 12. 1. 2014.]. Vedoucí: Prof. Ing. Miroslav Trojan, DrSc. Diplomová práce. Dostupné z: <http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/18645/1/D12369.pdf>
- [51] KULVEITOVÁ, H. Chemie II : Chemie prvků. *Skripta*. Ostrava : VŠB-TUO. [online] 2007. [cit.: 12. 1 2014.]. Dostupné z: <http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/ChemieII/ChemieII.pdf>
- [52] KAKALI, G; KASSELOURI, V.; PARISSAKIS, G.. Hydration and strenght development of cements produced from raw mixes containing MoO₃, Nb₂O₃, WO₃ a ZrO₂. *Cement and Concrete Research*. 1989, Vol. 19, s. 968-972, ISSN 0008-8846.
- [53] HAJDÚCHOVÁ, MIROSLAVA. *Možnosti redukce šestimocného chromu při hydrataci Portlandského cementu*. [online]. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012 [cit.: 12. 1. 2014]. Diplomová práce. Vedoucí: Ing. František Šoukal, Ph.D. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=41516
- [54] TASHIRO, C; OBA, J. The effect of Cr₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO a PbO on the compressive strenght and the hydrates of the hardened C₃A pastes. *Cement and Concrete Research*. 1979, Vol. 9, s. 253-258, ISSN 0008-8846.

[55] KAKALI, G; TSIVILIS, S., TSIALTAS, A. Hydration of Ordinary Portland Cements Made from Raw Mix Containing Transition Element Oxides. *Cement and Concrete Research*. 1998, Vol. 28, s. 335-340. ISSN 0008-8846.

[56] ČSN EN 196-3. *Metody zkoušení cementu - Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti*. Praha: Český normalizační institut, 2005.

[57] TA INSTRUMENTS. *TAM Air 2011*. [Online]. 2013. [cit.: 23. 4. 2014]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/TAM%20AIR%20brochure.pdf>.

[58] ČSN EN 1015-10. *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé matly*. Praha: Český normalizační institut, 2000.

[59] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevností cementu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005.

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Pokročilá stádia hydratace C₃S [3].</i>	19
<i>Obr. 2. Model elektrostatické trojvrstvy pro adsorpci těžkých kovů C-S-H gelem [24]</i>	20
<i>Obr. 3. Periodická tabulka prvků s označením nejběžnějších těžkých kovů [30]</i>	21
<i>Obr. 4 Rutil [59]</i>	28
<i>Obr. 5 Oxid titaničitý</i>	29
<i>Obrázek 6 Oxid zirkoničitý</i>	30
<i>Obr. 7 Oxid chromový</i>	32
<i>Obr. 8 Oxid měďnatý</i>	33
<i>Obr. 9 Oxid zinečnatý</i>	34
<i>Obr. 10 Oxid cíničitý</i>	35
<i>Obr. 11 Oxid olovnatý</i>	36
<i>Obr. 12 Použité oxidy kovů</i>	38
<i>Obr. 13 Vicatův přístroj pro stanovení dob tuhnutí</i>	39
<i>Obr. 14 Zkušební zařízení pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu</i>	41
<i>Obr. 15 Zkušební lis pro stanovení pevnosti v tlaku</i>	42
<i>Obr. 16 Porozimetr Micromeritics PoreSizer 9310</i>	43
<i>Obr. 17 Zkušební vzorky ve formách v čerstvém stavu</i>	44
<i>Obr. 18 Rozpadlé zkušební vzorky (vlevo PbO, vpravo ZnO)</i>	44

8 SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Chemické složení pordlanského cementu vyjádřené obsahem jednotlivých oxidů [2]</i>	13
<i>Tab. 2 Známé substituce iontů v ettringitu [13]</i>	18
<i>Tab. 3 Chemické složení cementu</i>	37
<i>Tab. 4 Doby tuhnutí</i>	45

9 SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1 Tepelný tok vyvolán hydratací</i>	46
<i>Graf 2 Stanovení objemové hmotnosti vzorků</i>	47
<i>Graf 3 Stanovení pevnosti tahu za ohybu</i>	47
<i>Graf 4 Stanovení pevnosti v tlaku</i>	48
<i>Graf 5 Celková pórovitost vzorků</i>	48
<i>Graf 6 Distribuce pórů ve vzorcích</i>	49