



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI VÁZÁNÍ CHLORIDOVÝCH IONTŮ V
PROSTŘEDÍ ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY**

POSSIBILITIES OF CHLORIDE IONS BINDING IN ALKALI-ACTIVATED SLAG SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Chadima

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1328/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Jan Chadima**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Možnosti vázání chloridových iontů v prostředí alkalicky aktivované strusky

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše
- 2) Posouzení míry vázání chloridů do hydratačních produktů alkalicky aktivované strusky a přítomnosti chloridů v pórovém roztoku
- 3) Snaha o vyšší záchyt chloridů v hydratačních produktech změnami ve složení systému.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

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

Jan Chadima
student(ka)

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vázáním chloridů v alkalicky aktivované strusce a podpoře záchytu chloridů ve formě Friedlovy soli v alkalicky aktivovaném systému příměsí aluminu, metakaolinu a cementářských bypassových odprašků. Tyto příměsi byly voleny jako potenciální zdroje hlinitanových iontů nezbytných pro tvorbu této soli. Množství chloridů v pevných vzorcích a ve výluzích bylo stanoveno titrací dle Volharda. Pro zjištění fázového složení vzorků byla použita rentgenová difrakční analýza doplněná termogravimetrickou a diferenční termickou analýzou. Zdaleka nejvíce chloridů bylo zachyceno v systému obsahujícím cementářské odprašky, neboť pouze v tomto systému došlo ke tvorbě Friedlovy soli. U příměsí aluminu a metakaolinu se chloridové ionty vázaly patrně pouze adsorpcí na C-S-H fázi.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with chloride binding in alkali activated slag and tries to bind chlorides by adding metakaolin, alumina and cement bypass kiln dust to form Friedel's salt in alkali activated system. These admixtures were selected as a potential sources of aluminate ions that are necessary for the formation of this salt. The amount of chlorides in solid samples and in leachates was determined by Volhard titration. To find out phase composition X-ray diffraction and thermogravimetric and differential thermal analysis were used. Chloride ions were bound in by far the greatest extent in the pastes containing cement bypass dust because only in this case Friedel's salt was formed. In the case of alumina and metakaolin chlorides were bound likely via adsorption on C-S-H phase.

KLÍČOVÁ SLOVA

Friedlova sůl, cementářské odprašky, metakaolin, alumina

KEYWORDS

Friedel's salt, cement kiln dust, metakaolin, alumina

CHADIMA, J. Možnosti vázání chloridových iontů v prostředí alkalicky aktivované strusky. Brno, 2019. 51 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská 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.

podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D. za cenné rady, ochotu při vypracování bakalářské práce a čas, který mi věnoval při konzultacích a v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D. za změření vzorků metodou TG-DTA a Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. a Ing. Lucii Galvánkové za měření na práškovém difraktometru a vyhodnocení získaných spekter. V neposlední řadě chci poděkovat členům mé rodiny, kteří mě podporovali a motivovali během bakalářského studia.

OBSAH

| | |
|--|----|
| 1 Úvod | 7 |
| 2 Teoretická část..... | 8 |
| 2.1 Alkalicky aktivované materiály | 8 |
| 2.2 Alkalické aktivátory | 8 |
| 2.3 Vysokopecní struska..... | 9 |
| 2.3.1 Produkce vysokopecní strusky | 9 |
| 2.3.2 Chemické a mineralogické složení vysokopecní strusky..... | 10 |
| 2.3.3 Fyzikální vlastnosti vysokopecní strusky..... | 11 |
| 2.3.4 Hydratace vysokopecní strusky..... | 11 |
| 2.4 Cementářské bypassové odprašky | 13 |
| 2.4.1 Vlastnosti cementářských odprašků | 13 |
| 2.5 Vodní sklo..... | 14 |
| 2.5.1 Výroba vodního skla | 15 |
| 2.6 Vázání chloridů v betonu..... | 16 |
| 2.6.1 Friedlova sůl..... | 17 |
| 3 Experimentální část | 18 |
| 3.1 Přehled použitých materiálů | 18 |
| 3.1.1 Čisté chemikálie | 18 |
| 3.1.2 Vysokopecní granulovaná struska..... | 18 |
| 3.1.3 Cementářské odprašky | 18 |
| 3.1.4 Vodní sodné sklo | 18 |
| 3.1.5 Metakaolin..... | 18 |
| 3.1.6 Alumina..... | 19 |
| 3.2 Příprava vzorků..... | 19 |
| 3.3 Stanovení chloridů titrací..... | 20 |
| 3.3.1 Titrace dle Volharda..... | 21 |
| 3.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD) | 22 |
| 3.5 Termogravimetrická a diferenční termická analýza (TG-DTA)..... | 23 |
| 4 Výsledky..... | 24 |
| 4.1 Sledování vyluhování chloridů v čase. | 24 |
| 4.1.1 Fázové složení vzorku vysokopecní strusky bez příměsí..... | 25 |
| 4.2 Posouzení míry záchytu chloridů ve vzorcích s příměsí | 25 |
| 4.2.1 Vysokopecní struska s příměsí metakaolinu | 26 |
| 4.2.2 Vysokopecní struska s příměsí aluminu..... | 28 |
| 4.2.3 Vysokopecní struska s příměsí cementářských odprašků | 29 |
| 5 Závěr..... | 34 |

| | |
|-----------------------|----|
| 6 Reference..... | 35 |
| 7 Seznam zkratek..... | 39 |
| 8 Přílohy | 40 |

1 ÚVOD

Hlavním důvodem, proč bylo téma této práce zvoleno, je snaha uplatnit cementářské bypassové odprašky, které se přidávají do systému alkalicky aktivované strusky. Konkrétně tuto problematiku aktuálně řeší evropský projekt 734833 „GeoDust“, kde je Centrum materiálového výzkumu na Fakultě chemické hlavním koordinátorem. Nicméně cementářské odprašky obsahují snadno rozpustné chloridy, které zvyšují pravděpodobnost koroze ocelové výztuže, a proto je třeba tyto chloridy pevně vázat v podobě hydratačních produktů.

Cílem této práce, která vznikla v návaznosti na zmiňovaný projekt, je tedy snaha co nejvíce zachytit chloridy, které jsou obsažené v alkalicky aktivovaném systému, a tím snížit jejich koncentraci ve vodných výluzích. Jako prekurzor bude zvolena vysokopecní granulovaná struska a jako alkalický aktivátor bude zvoleno sodné vodní sklo. Vysokopecní granulovaná struska neobsahuje chloridy, proto budou chloridy přidány do systému ve formě chloridu draselného. Záchyt chloridů bude podpořen příměsmi, kterými budou alumina, metakaolin a cementářské odprašky.

Budou vytvořeny vzorky, které budou po námi zvolenou dobu ve vodě, kde budou vyluhovány. Pevné vzorky a vodní výluhy budou podrobeny titraci dle Volharda, a bude stanoveno, ve kterém systému se chloridy zachytí nejvíce. Vybrané pevné vzorky budou dále podrobeny rentgenové difrakční analýze (RXD), termogravimetrické a diferenční termické analýze (TG-DTA). Pomocí instrumentálních analytických metod bude zkoumáno, jestli se vytvoří hydratační produkt hydrocalumit (Friedlova sůl).

První část práce představuje teoretický úvod k dané problematice. Základem teoretické části je vysokopecní struska, kde jsou shrnuty základní informace, vlastnosti a mineralogické složení. Dále jsou zde zmíněny hlavně cementářské bypassové odprašky, kvůli kterým je tato práce dělána, vodní sklo a Friedlovy soli, které jsou hlavním hydratačním produktem obsahujícím pevně vázané chloridy. Po teoretickém úvodu následuje experimentální část, která začíná výčtem použitých materiálů, po kterém následuje podrobný popis tvorby a zpracování vzorků. Jsou zde shrnuty metody, kterými byly vzorky podrobeny. Důraz je kladen na titraci dle Volharda, které sloužila pro přesné stanovení chloridů v pevném práškovém vzorku a ve výluzích. Výsledky jsou přehledně graficky prezentovány a okomentovány v závěrečné části práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Alkalicky aktivované materiály

Alkalicky aktivované materiály jsou považovány jako potencionální alternativy k portlandskému cementu. Jedním z účelů je snaha snížit koncentraci CO₂ v ovzduší, ke které výroba portlandského cementu přispívá. Jedná se o hodnotu 8 % z celkové sumy, které člověk do atmosféry vypustí. Nicméně samotný proces alkalické aktivace zahrnuje manipulaci s vodnými alkalickými roztoky, které jsou korozivní, viskózní a škodlivé pro uživatele [1].

Alkalicky aktivované materiály jsou výsledkem reakce mezi aluminosilikátovými prekurzory a alkalickými aktivátory, které tvoří vytvrzený produkt. Tyto materiály mohou být využívány ve vysoce kvalitních betonech a keramice. Nejpoužívanějšími prekurzory pro výrobu alkalicky aktivovaných materiálů jsou průmyslové druhotné suroviny, jako je granulovaná vysokopecní struska a popílek. Dále se využívá také metakaolin, přírodní pucolán a škvára [2–4].

2.2 Alkalické aktivátory

Nejčastěji se k alkalické aktivaci materiálů používají hydroxidy nebo soli alkalických kovů. Glukhovskij rozdělil alkalické aktivátory do šesti skupin (tab. 1) [3].

Tab. 1: Dělení alkalických aktivátorů, kde $M = Na, K, Li$ [3].

| Skupina | Chemické složení |
|----------------------------|---|
| Hydroxidy alkalických kovů | MOH |
| Soli slabých kyselin | M ₂ CO ₃ , M ₂ SO ₃ , M ₃ PO ₄ , MF |
| Křemičitany | M ₂ O·nSiO ₂ |
| Hlinitany | M ₂ O·nAl ₂ O ₃ |
| Hlinitokřemičitany | M ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(2–6)SiO ₂ |
| Soli silných kyselin | M ₂ SO ₄ |

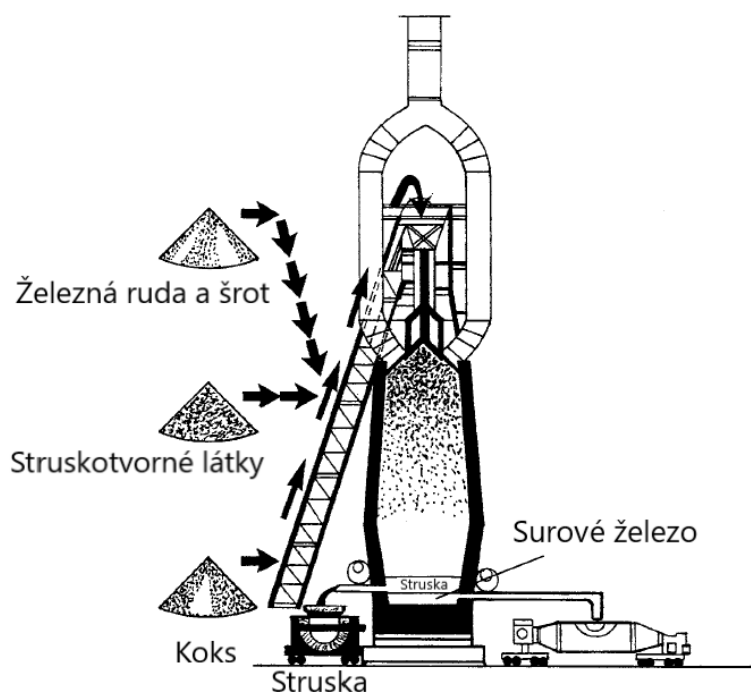
Z výše uvedených alkalických aktivátorů jsou NaOH, Na₂CO₃, Na₂O·nSiO₂ a Na₂SO₄ využívány nejvíce, a to hlavně díky své finanční dostupnosti. Mnohé lithné sloučeniny byly testovány v laboratořích, nicméně jejich využití je limitováno nedostupností a vysokou cenou. Vlastnosti sodných a draselných sloučenin jsou velmi podobné [3]. K alkalické aktivaci vysokopecní granulované strusky v této práci bylo použito sodné vodní sklo.

2.3 Vysokopeční struska

Struska, jako sekundární surovina při výrobě železa, je často chybně klasifikována jako materiál průmyslového odpadu. Ve skutečnosti je tento produkt cenný a extrémně všestranný materiál. Historie využití strusky, která se používala jako materiál na stavbu cest, sahá až do doby Římské říše (přibližně před 2000 lety). Jiné využití bylo ojedinělé až tedy do minulého století, kdy se velké množství strusky začalo používat na mnohé účely, například podkladové vrstvy kolejišť. V posledních letech je snaha co možná maximálně využít a recyklovat druhotné suroviny a odpad, a to hlavně z ekonomického a ekologického hlediska. To je hlavní důvod proč se struska v poslední době tak využívá [5].

2.3.1 Produkce vysokopeční strusky

Vysokopeční struska se produkuje při výrobě železa ve vysokých pecích (obr. 1). Do ústí vysoké pece (kychty) se naveze železná ruda, kterou bývá buď hematit (Fe_2O_3) anebo magnetit (Fe_3O_4), železný šrot, struskotvorné látky (vápenec a dolomit) a koks, který slouží jako palivo a redukovač. Poté, co je vysoká pec naplněna vsázkou, dochází k oxidačně-redukčním chemickým procesům a produkty reakcí sestupují do spodní části vysoké pece (nístěji). Struska má ve vysoké peci funkci ochranné vrstvy, která zabraňuje zpětné oxidaci surového železa a koncentruje v sobě nečistoty. Díky své nižší hustotě se udržuje struska nad hladinou surového železa. V nístěji se poté surové železo a struska čas od času odpichuje. Čím větší je poměr mezi CaO a SiO_2 , tím více je odsířování strusky efektivnější. Operátor procesu výroby železa může do strusky přidat jiné a další druhy vápence a tím měnit chemické vlastnosti strusky, jako je teplota tavení a fluidita [3; 5].



Obr. 1: Schématické znázornění vysoké pece. Převzato z [6] a upraveno.

2.3.2 Chemické a mineralogické složení vysokopecní strusky

Chemické složení vysokopecní strusky je závislé na složení železné rudy, koksu a na použití struskotvorných přísad. Chemické analýzy vysokopecních strusek ukazují, že jsou zastoupeny čtyřmi hlavními oxidy (CaO, MgO, SiO₂ a Al₂O₃), které většinou tvoří 95 % hmotnosti celku (tab. 2) [5].

Tab. 2: Průměrné chemické složení vysokopecních strusek [5].

| Složka | Zastoupení [%] |
|--------------------------------|----------------|
| CaO | 32–45 |
| MgO | 5–15 |
| SiO ₂ | 32–42 |
| Al ₂ O ₃ | 7–16 |
| S | 1–2 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1–1,5 |
| MnO | 0,2–1,0 |

Struska, která je po výstupu z vysoké pece rychle chlazená, má tendenci tvořit sklovitý nekystalický materiál. Pomalejší chlazení vede k větší krystalinitě materiálu a tvorbě mnohých minerálů (tab. 3). Nejčastěji se tvoří akermanit a gehlenit, který spolu tvoří sloučeninu melilitu. Další minerály jsou přítomny v závislosti na zastoupení hlavních oxidů ve strusce. Například minerál dikalciumsilikát se tvoří ve struskách s vyšším obsahem CaO, který způsobí postupný nárůst objemu a následný rozpad strusky na prášek [5].

Tab. 3: Minerály ve strusce chlazené vzduchem [1; 3].

| Minerál | Chemický vzorec | Zkratka |
|------------------|---|--------------------------------|
| Akermanit | 2CaO·MgO·2SiO ₂ | C ₂ AS ₂ |
| Gehlenit | 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ | C ₂ AS |
| Wollastonit | CaO·SiO ₂ | CS ₂ |
| Dikalciumsilikát | 2CaO·SiO ₂ | C ₂ S |
| Diopsid | CaO·MgO·2SiO ₂ | CMS ₂ |
| Spinel | MgO·Al ₂ O ₃ | MA |
| Magnesiumsilikát | 2MgO·SiO ₂ | M ₂ S |
| Monticellit | CaO·MgO·SiO ₂ | CMS |
| Merwinit | 3CaO·MgO·2SiO ₂ | C ₃ MS ₂ |
| Anorthit | CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ | CAS ₂ |
| Sulfidy | CaS, MnS, FeS | – |
| Jiné | FeO, Fe ₂ O ₃ | – |

2.3.3 Fyzikální vlastnosti vysokopecní strusky

Struska je z vysoké pece odpichována jako tavenina, která v sobě obsahuje rozpuštěné plyny. Podmínkami, při kterých chladíme, kontrolujeme jak růst krystalů minerálů, tak množství a velikost bublin, které mohou uniknout, než dojde k zatuhnutí strusky. Chlazením tedy rozhodujeme o krystalinitě struktury, hustotě a porozitě strusky. Podle toho, jakou technologii chlazení zvolíme, lze rozlišit tři základní typy vysokopecní strusky [5]:

- vzduchem chlazená vysokopecní struska,
- granulovaná vysokopecní struska,
- expandovaná vysokopecní struska.

Vzduchem chlazená vysokopecní struska se nechává ztuhnout za převládajících atmosférických podmínek. Prostorem pro chlazení strusky bývá jáma, která je poblíž vysoké pece. Proces chlazení lze zrychlit tím, že se na strusku postříkuje voda. Dochází k praskání strusky, a to usnadňuje manipulaci s materiálem. Po ochlazení je struska vykopána a rozdrčena na požadovanou velikost. Zbytky železa ve strusce jsou odstraněny magnetickými separátory. Nejvíce se používá do podkladových vrstev silnic, jako kamenivo do betonů a asfaltů a jako štěrk u železničních kolejí [5].

Granulovaná vysokopecní struska je produkována rychlým ochlazením roztavené strusky. Struska se nejčastěji chladí vodou, ale chlazení vzduchem nebo její kombinací je možno také využít. Dochází k tvorbě produktu s vysokým podílem skelné fáze. Podíl mezi skelnou a krystalickou fází je dán rychlosti chlazení. Skelný podíl strusky obsahuje stejné hlavní oxidy, které obsahuje portlandský cement, liší se však hmotnostním zastoupením CaO a SiO₂. Dá se alkalicky aktivovat a podobně jako portlandský cement má excelentní hydraulické schopnosti [5].

Expandovaná vysokopecní struska je výsledkem zpracování roztavené strusky s kontrolovaným množstvím vody. Výsledný produkt je mnohem lehčí než vzduchem chlazená vysokopecní struska. Podle toho, jak velkým množstvím vody a jak rychle strusku chladíme ovlivňujeme vlastnosti produktu. Rychlejším chlazením se přibližujeme k vlastnostem granulované vysokopecní strusky a produkt obsahuje vyšší podíl skelné fáze. Pomalejším chlazením se přibližujeme k vlastnostem vzduchem chlazené vysokopecní strusky, který obsahuje značné množství fáze krystalické [5].

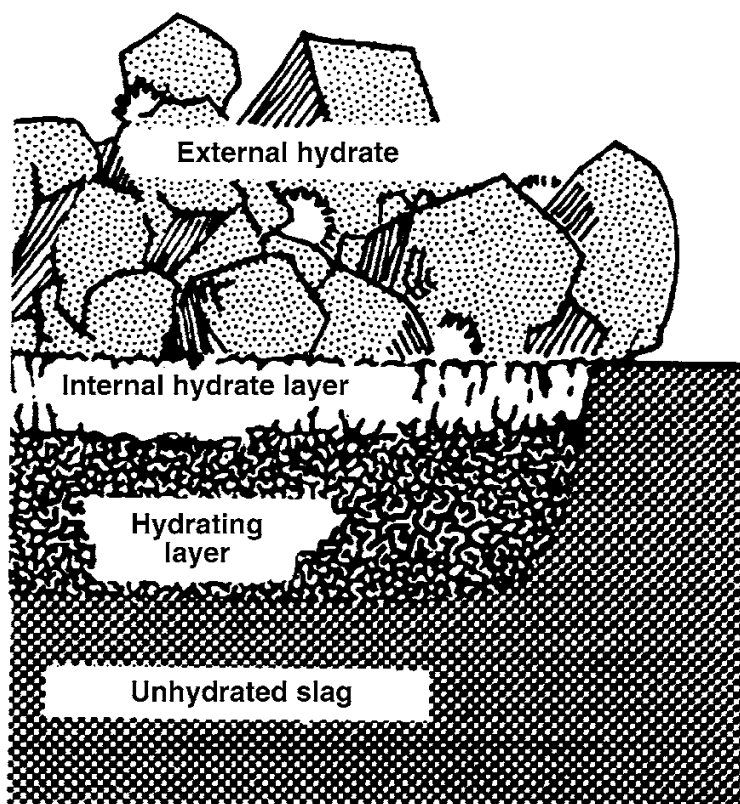
2.3.4 Hydratace vysokopecní strusky

Struska bývá označována jako latentně hydraulická látka, neboť sama rozdělena s vodou hydratuje velmi pomalu, ovšem v přítomnosti byť jen malého množství Ca(OH)₂ se její hydratace výrazně urychlí a rozvinou se její hydraulické vlastnosti [7].

Když je jemně nadrcená struska smíchána s vodou, uvolní se do roztoku malé množství vápenatých iontů. Dochází k tvorbě nepropustné gelové vrstvy kolem částic strusky. Tento gel dočasně brání k rozpuštění strusky. Nicméně v případě, kdy je v systému přítomný například i

portlandský cement, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uvolněný hydratací trikalciumpilíkátu (C_3S) a dikalciumsilikátu (C_2S) reaguje s gelovou vrstvou za vzniku kalcium-silikát-hydrátu (C-S-H) a tetrakalcium-aluminium-hydrátu (C_4AH_{13}). Pokud je struska aktivována síranem vápenatým, vytváří se C-S-H fáze a ettringit [6].

Portlandský cement je velmi dobrý katalyzátor pro alkalickou aktivaci, protože obsahuje tři hlavní komponenty, které strusku aktivují. Vápno, síran vápenatý a alkálie. Síranové ionty rozpouštějí první vrstvu hydrátů vytvořených kolem částic strusky poté, co vstoupí do kontaktu s vodou. Výsledkem této reakce je tvorba hrubé vrstvy hydrátů, které jsou propustnější než původní gel, a tak nebrání vodě v další penetraci. Pokud jsou částice strusky v přítomnosti roztoku nasyceného vápenatými ionty, hydratace strusky se zrychlí a dochází k tvorbě krystalických hydratačních produktů (obr. 2) [6].



Obr. 2: Schématické zobrazení hydratace strusky [6].

2.4 Cementářské bypassové odprašky

Cementářské odprašky jsou vedlejším produktem výroby portlandského cementu. Jedná se o práškovitý materiál vzhledově podobný portlandskému cementu. Během celé technologie výroby mohou vznikat odprašky různého typu. Tato práce se zabývá použitím tzv. cementářských bypassových odprašků (CBPD). Protože jsou alkalické chloridy při 800 °C těkavé, jsou unášeny proudem vzduchu od hořáku až k předehřívacím cyklonám, kde kondenzují. Koncentrace alkalických chloridů je závislá na volbě topného paliva. Tato kondenzace je nežádoucí, a proto je na začátku rotační pece zaveden bypass, který zamezuje transportu alkalických chloridů k předehřívacím cyklonám. Zavedením bypassu se zvýší spotřeba energie, a proto je pouze část vzduchu obsahujícím odprašky odstraněna. Prachové částice hrají roly sorbentu a sorbují na sebe plyny, které jsou vedeny do bypassového systému, kde se CBPD tvoří [8–12].

2.4.1 Vlastnosti cementářských odprašků

Cementářské odprašky jsou heterogenní jak po stránce chemické, tak po stránce velikosti částic. Chemické vlastnosti záleží na vstupních surovinách, použitém palivu, typu pece a místě odběru. Chemické složení CBPD se výrazně liší od obyčejných odprašků. Koncentrace vápence, síranů a alkálií v cementářských odpraškách je závislá i na velikosti částic. Hrubší částice obsahují vysoký podíl vápence. Jemnější částice jsou charakterističtější vyšší koncentrací sulfátů a alkálií. Dle rentgenové difrakční fluorescence jsou v CBPD zastoupeny tyto složky: CaO, K₂O, SiO₂, Cl⁻, SO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O a TiO₃ [13–15].

CBPD je práškovitý materiál šedé barvy s relativně nízkou polydisperzitou velikostí částic. Polydisperzita velikosti částic závisí na samotném technologickém procesu, technice sběru cementářských odprašků, chemickém složení cementářských odprašků a obsahu alkálií. Maximální velikost částice je 0,300 mm. Přestože jsou cementářské odprašky produkovány ze stejných surovin jako portlandský slínek, a navzdory tomu že mají cementářské odprašky podobné chemické složení jako portlandský cement, bylo vyzorováno, že fyzikální a chemické složení cementářských odprašků se liší cementárna od cementárny [14].

2.5 Vodní sklo

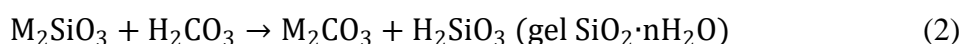
Vodní sklo je vodný koloidní roztok alkalického křemičitanu (sodného, draselného a lithného), vznikající rozpuštěním příslušného alkalicko-křemičitého skla ve vodě. Vodní sklo má obecný vzorec $M_2O \cdot nSiO_2$ ($M = Na, K, Li$). Teoreticky hodnota koeficientu n může být jakékoliv kladné číslo, proto bývá složení vodního skla nejčastěji charakterizováno molárním poměrem SiO_2 a M_2O , který se nazývá křemičitý modul M_s (1) [3; 16].

$$M_s = \frac{SiO_2}{M_2O} \quad (1)$$

Hodnota křemičitého modulu komerčně vyráběných typů vodního skla se pohybuje v rozmezí od 1,60 až do 3,85. Mimo křemičitého modulu se k charakterizaci vodního skla nejčastěji používá jeho hustota, která poskytuje informaci o koncentraci roztoku i o složení výchozího skla, dále viskozita a hodnota pH. Viskozita vodního skla závisí na jeho koncentraci a na hodnotě křemičitého modulu výchozího skla. Při porovnání údajů o viskozitě je třeba brát v potaz, že vodní sklo se chová jako neneutonská kapalina a hodnota viskozity tedy závisí na způsobu měření. Hodnota pH je také funkcí chemického složení a koncentrace vodního skla. Vodní skla, jakožto roztoky soli silné zásady a slabé kyseliny, jsou značně alkalická [3; 16].

Vodní sklo se používá jako lepidlo v papírenském průmyslu, jako přísada do odmašťovacích, pracích a čisticích prostředků a dalších detergentů a jako pojivo při výrobě pískových forem ve slévárnách. Pro tyto účely se používá především sodné vodní sklo. Pro výrobu nátěrových hmot a tmelů ve stavebnictví se používá draselné sklo. Samozřejmě se používá jako aktivátor, a to při výrobě alkalicky aktivovaných materiálů. Pro náročné aplikace, jako jsou průmyslové podlahy, speciální protipožární materiály, barvy atd., se používají méně známá vodní skla lithná, sodno-lithná a draselnolithná [16–18].

Vytvrzování vodního skla je způsobeno tvorbou gelu kyseliny křemičité, nejčastěji v důsledku reakce alkalického křemičitanu s oxidem uhličitým ve vzduchu (resp. kyselinou uhličitou) dle rovnice (2) [16].

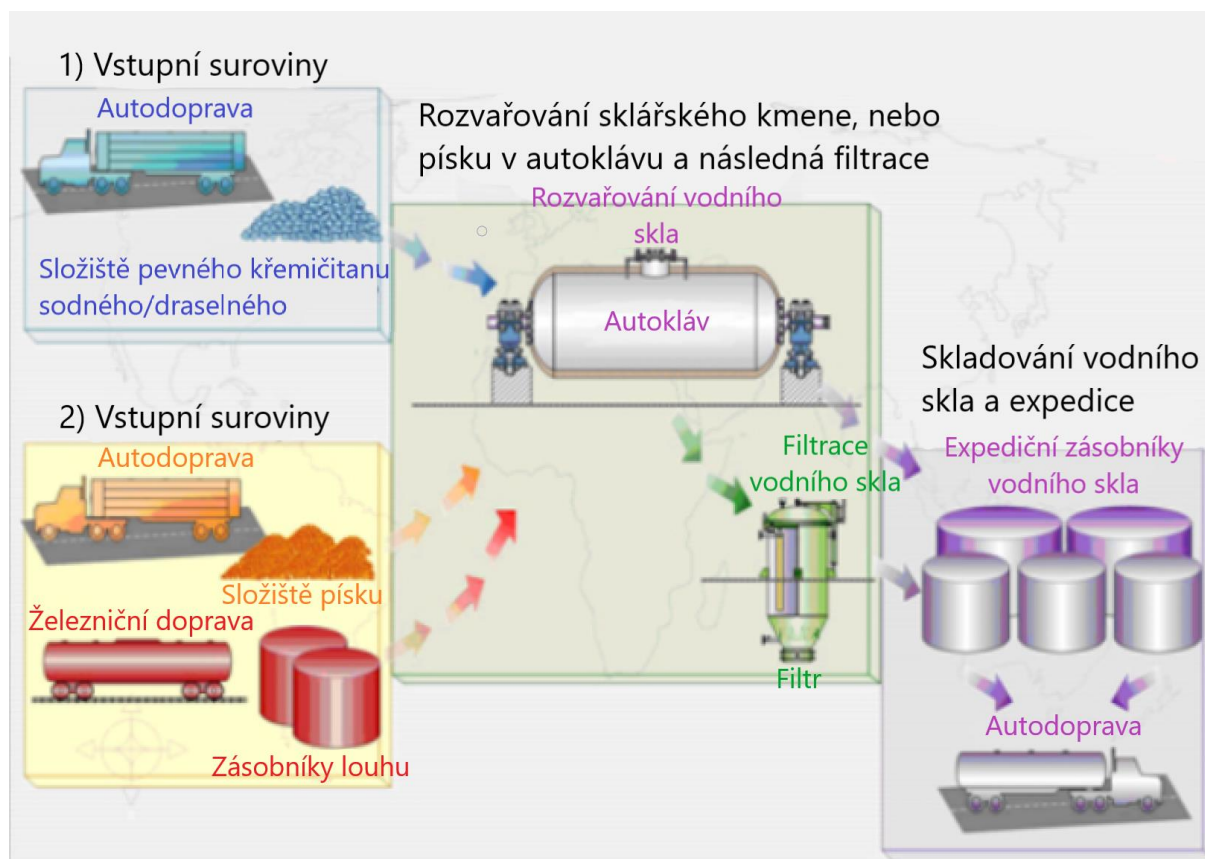


Vedlejším produktem vytvrzovací reakce je tedy podle typu vodního skla buď soda nebo potaš [16].

2.5.1 Výroba vodního skla

Existují dva základní způsoby výroby vodního skla (obr. 3). Prvním typem je výroba vodního skla z pevného křemičitanu sodného nebo draselného. Pevný křemičitan sodný (draselný) se vyrábí ze sklářského písku ve vanové peci při teplotě 1400–1600 °C za pomoci alkalických tavidel, kterým může být soda (Na_2CO_3) nebo potaš (K_2CO_3). Roztavená sklovina se prudce zchladí, aby došlo k popraskání na malé části, které se následně rozpouští. Takto připravený materiál se pomocí hydroxidu sodného/draselného, vody, teploty a tlaku rozpouští v autoklávu na tekuté vodní sklo [17].

Druhým typem je výroba vodního skla hydrotermální reakcí. Ten je velmi podobný prvnímu typu, ale místo toho, aby se nejdříve vytvořil křemičitan sodný nebo draselný, tak se sklářský písek přímo dávkuje do autoklávu. V autoklávu za přítomnosti příslušného hydroxidu, vody, teploty a tlaku poté vzniká tekuté vodní sklo [17].



Obr. 3: Blokové schéma výroby vodního skla. Převzato z [17] a upraveno.

2.6 Vázání chloridů v betonu

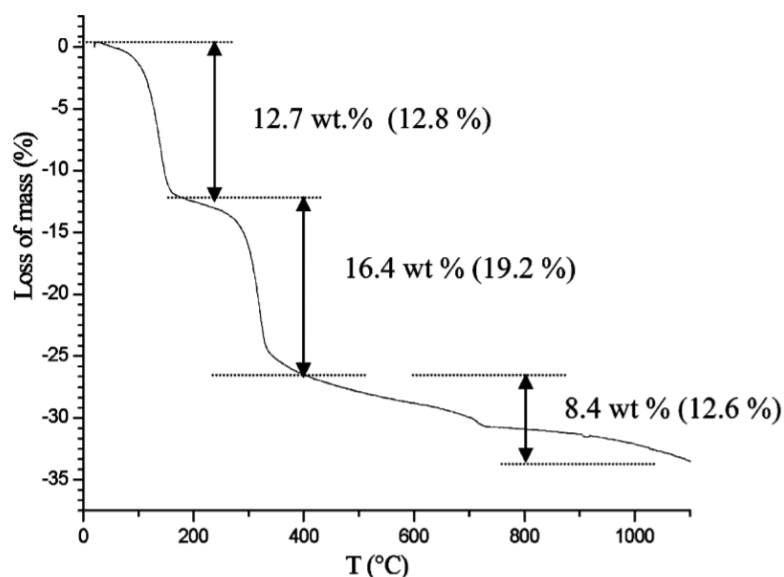
Schopnost chloridů tvořit hydratační produkty a tím snížit výskyt volně vázaných iontů je hlavním tématem této práce. Volné chloridy v pórovém roztoku zvyšují pravděpodobnost koroze ocelové výztuže a snižují odolnost betonové struktury. Ke korozi dochází, když volné chloridy naruší tzv. pasivační vrstvu ocelové výztuže. Pasivační vrstva je v podstatě ochranná vrstva na povrchu materiálu, která se tvoří oxidací daného materiálu. Z toho důvodu se zavedl pojem „chloride threshold level“ (CTL), který by se dal přeložit jako mezní obsah chloridů, který je potřeba k tomu, aby započal proces koroze. Při korozi vzniká Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , což vede objemové expanzi a katastrofálnímu praskání betonu. Dále může být CTL posouzen jako hodnota molárního poměru Cl^-/OH^- . Dle hodnoty CTL daného materiálu můžeme posoudit a v podstatě i předpovědět, jak nám dlouhou bude konstrukce nebo stavba sloužit, po dobu, co bude neustále vystavována chloridům. Abychom zvýšili hodnotu CTL lze používat korozní inhibitory, jako je dusitan vápenatý [19–22].

Vázání chloridů je dosaženo jak fyzikálními, tak chemickými procesy. Fyzikální proces je, když chloridové ionty jsou absorbovány na povrch C-S-H fáze, nebo na jiné fáze hydratovaného systému. Chemický proces zahrnuje reakci chloridových iontů s trikalciomaluminátem (C_3A) a tetrakalciomaluminoferitem (C_4AF). Chemickým procesem vzniká nejčastěji Friedlova sůl neboli hydrocalumit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a méně častěji Kuzelova sůl ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) neboli kuzelit. Vázání chloridů může být ovlivněno několika faktory. Jedním z faktorů může být interakce chloridových iontů s jinými ionty, které jsou v okolí přítomny. Je prokázáno, že síranové ionty snižují schopnosti vázání chloridů, dokonce destabilizují již vázané chloridy. Bylo také zjištěno, že teplota má také zásadní vliv na vázání chloridů. Vázání chloridů bylo nejúspěšnější v intervalu od 20 °C do 38 °C. Nicméně novější studie ukazují, že mluvíme-li o teplotě, je také důležité brát v potaz i koncentraci chloridů. S rostoucí teplotou se snižuje vázání chloridů při nízkých koncentracích chloridů, naopak při vysokých koncentracích chloridů se vázání chloridů zvyšuje. Další studie ukázaly, že rozdílné kationty (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), které jsou přítomny, mají také vliv na vázání chloridů v cementových materiálech a mění pH roztoku [23; 24].

2.6.1 Friedlova sůl

Friedlova sůl byla poprvé zmíněna G. Friedlem roku 1897, když Friedl studoval reaktivitu vápence s chloridem hlinitým. Jak bylo zmíněno, Friedlově soli se také někdy říká hydrocalumit a bývá to nejzastoupenější hydratační produkt s obsahem chloridů v alkalicky aktivovaných materiálech. Aby byl zachycen všechny podíl chloridů, volí se molární poměr $Cl^-/Al = 1$. Friedlova sůl má spoustu aplikací. Je známo, že Friedlova sůl se celosvětově používá pro likvidaci radioaktivního a hazardního odpadu. Shigeo Miyata ve své práci zjistil, že Friedlova sůl by mohla být schopna akumulovat anionty výměnou iontů [25]. Alain Walcarius použil Friedlovu sůl jako modifikátor elektrod pro akumulaci jodidu [26]. V nynějších letech Friedlova sůl zaujala svou schopností vypořádáním se s těžkými kovy v odpadních vodách. Friedlova sůl má vysokou adsorpční účinnost a relativně nízkou cenu s porovnáním s ostatními adsorbenty. Například Friedlovy soli, které byly syntetizovány při nízkých teplotách, byly velice efektivní, co se týče adsorpce arsenu, zinku a kadmia z odpadních vod [27].

Friedlovy soli jsou zástupcem třídy materiálů, která se nazývá „Layered double hydroxides“ (LDH). Této třídě materiálů se nyní dostává značné pozornosti díky své široké škále aplikací v životním prostředí. Friedlovy soli, jako většina LDH, při zahřívání podstupuje třístupňovému rozkladu, jak je patrné z termogravimetrické křivky (TGA) na obr. 4. Prvním stupněm rozkladu, který se vyskytuje v teplotním rozmezí 25–280 °C, je dehydratace. Druhým stupněm, který se vyskytuje v teplotním rozmezí 280–400 °C, je dehydroxylace. Posledním stupněm je vyloučení aniontů (v angličtině „anion expulsion“), který se vyskytuje nad hranicí teploty 400 °C [28].



Obr. 4: TGA křivka Friedlovi soli [28].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část obsahuje přehled použitých materiálů, které byly použity jak na tvorbu alkalicky aktivovaného systému, tak na titraci dle Volharda. V další části je popsána tvorba jednotlivých vzorků a jejich následné zpracování. V poslední části jsou popsány analytické metody, které byly použity.

3.1 Přehled použitých materiálů

Chlorid draselný byl použit jako příměs do alkalicky aktivované strusky. Zbylé uvedené čisté chemikálie byly použity na titraci dle Volharda.

3.1.1 Čisté chemikálie

- chlorid draselný p.a. – výrobce: Penta s.r.o.
- dusičnan stříbrný p.a. – výrobce: Penta s.r.o.
- thiokyanatan amonný p.a – výrobce: Penta s.r.o.
- síran železitoamonný dodekahydrát p.a. – výrobce: Penta s.r.o.
- chroman draselný p.a. – výrobce: Penta s.r.o.
- kyselina dusičná p.a. – výrobce Penta s.r.o.

3.1.2 Vysokopeční granulovaná struska

Vysokopeční granulovaná struska byla mleta společností Kotouč Štramberk, spol. s.r.o. Měrný povrch dle Blaina byl přibližně $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Hodnota střední velikosti částic (d_{50}) je kolem 11 μm . Distribuce velikosti částic je graficky znázorněna na obr. 18 v příloze.

3.1.3 Cementářské odprašky

Cementářské odprašky byly dodávány společností Cemmac, a.s., Horné Srnie. Hodnota střední velikosti částic (d_{50}) je přibližně 12 μm . Distribuce velikosti částic je graficky znázorněna na obr. 19 v příloze. Nejvíce zastoupenou fází je fáze amorfní (45,9 %), poté následuje sylvit (19,7 %), CaO (15,3 %), larnit (9,7 %) a arcanit (8,5 %). Ve stopovém množství se zde nachází alunit a křemen.

3.1.4 Vodní sodné sklo

Výrobce vodního sodného skla byla společnost Vodní sklo, a.s. Hodnota křemičitého modulu vodního skla byla přibližně 2. Obsah Na_2O byl 16,65 %, obsah SiO_2 byl 34,66 % a obsah vody byl 51,69 %.

3.1.5 Metakaolin

V této práci byl použit metakaolin s označením K05. Střední velikost částic (d_{50}) bývá kolem 4 μm . Distribuce velikosti částic je graficky znázorněna na obr. 20 v příloze. Nejvíce zastoupenou složkou je SiO_2 (50 %), Al_2O_3 (23 %) a illit (18 %). Méně zastoupeny zde byl kaolinit (5 %), Ti_2O (3 %) a Fe_2O_3 (1 %). Složení metakaolinu je graficky znázorněno na obr. 22 v příloze.

3.1.6 Alumina

Výrobce hydratovatelná Aluminy s označením Alphabond 300 byla společnost Almatiss. Střední velikost částic (d_{50}) je přibližně 5 μm . Distribuce velikosti částic je graficky znázorněna na obr. 21 v příloze Nejvíce zastoupenou složkou je Al_2O_3 a $\text{AlO}(\text{OH})$. Složení aluminy je graficky znázorněno na obr. 23 v příloze.

3.2 Příprava vzorků

Pro alkalickou aktivaci vysokopecní strusky bylo použito sodné vodní sklo. Byly připraveny vzorky, které byly formovány v plastových vialkách o výšce 7,5 cm a průměru 3 cm. Procentuální podíl Na_2O z celkové sumy vysokopecní strusky byl stanoven na 4 %. Vodní součinitel, v této práci definovaný jako hmotnost celkové vody ku hmotnosti strusky, byl stanoven na 0,35. Na základě prvotních experimentů byl procentuální podíl chloridových iontů z celkové sumy vysokopecní strusky stanoven na 2,5 %. Chloridové ionty se do alkalicky aktivovaného systému přidávaly ve formě KCl. Zastoupení chloridových iontů bylo zvoleno tak, aby se rozpustil všechny KCl ve vodě. Zároveň se také přihlíželo na obsah chloridů v cementářských odprašcích. Konkrétní navážky jsou uvedeny v tab. 4.

Voda a sodné vodní sklo byly naváženy do míchací misky míchačky. Do misky byl nasypán KCl a složky byly míchány do rozpuštění KCl. Po dokonalém rozpuštění KCl byla navážka strusky nasypána do míchací misky. Směs byla míchána po dobu 60 sekund, poté bylo míchání na 90 sekund pozastaveno, aby se seškrabal materiál ze stěn misky. Po uplynulé době byla směs míchána dalších 60 sekund. Vzniklá pasta byla dávkována do plastových vialek, které byly uchovány v sušárně při teplotě 25 °C.

Tab. 4: Konkrétní navážky pro přípravu 7 vzorků pasty.

| Složka | Navážka [g] |
|------------|-------------|
| Struska | 500,00 |
| Vodní sklo | 120,12 |
| Voda | 112,91 |
| KCl | 26,28 |

Dále byly připraveny vzorky, které obsahovaly příměsi metakaolinu, cementářských odprašků a aluminy. Způsob přípravy vzorků byl principiálně stejný jako výše popsany, nicméně obsahoval jisté úpravy. Ve všech případech byla část strusky nahrazována příměsmi v požadovaném procentuálním zastoupení. V případě, kdy část strusky byla nahrazena cementářskými odpraškami, se do alkalicky aktivovaného systému nepřidával KCl, neboť cementářské odprašky již chloridy zejména v této formě obsahují. Jaké množství chloridů cementářské odprašky obsahují, bylo zjištěno pomocí titrace.

Pro prvotní vyzkoušení titračních metod a pozorování vyluhování chloridů v čase byly připraveny sady vzorků, které přísady neobsahovaly. Dále byly připraveny sady vzorků s příměsmi 5 %, 10 %, 20 % a 50 % metakaolinu, vzorky s příměsmi 10 %, 20 % a 50 % cementářských odprašků a vzorky s příměsmi 5 % a 10 % aluminy.

Vzorky byly požadovanou dobu v sušárně, kde docházelo ke zrání vzorků. Po vymezené době (1 den, 7 dní, 28 dní) byly vzorky ve formě válečků vyjmuty z vialek a umístěny do větších plastových nádob o výšce 11 cm a průměru 6,5 cm. Válečky byly zalaty destilovanou vodou tak, aby hmotnost vody byla 1,5× větší než hmotnost válečku. Válečky byly vyluhovány po námi vymezenou dobu. Pro porovnání byly vzorky vyluhovány v klidu a na třepačce (obr. 5) Po uplynulé době výluhu byl povrch válečku opláchnut destilovanou vodou. Válečky byly sušeny v sušárně při teplotě 120 °C po dobu 24 hod. Válečky poté byly pomlety na prášek. Výluhy a pevné práškové vzorky byly následně podrobeny titračnímu stanovení obsahu chloridů (kap. 3.3.1).



Obr. 5: Třepačka Wisd WiseShake SHR-2D.

3.3 Stanovení chloridů titrací

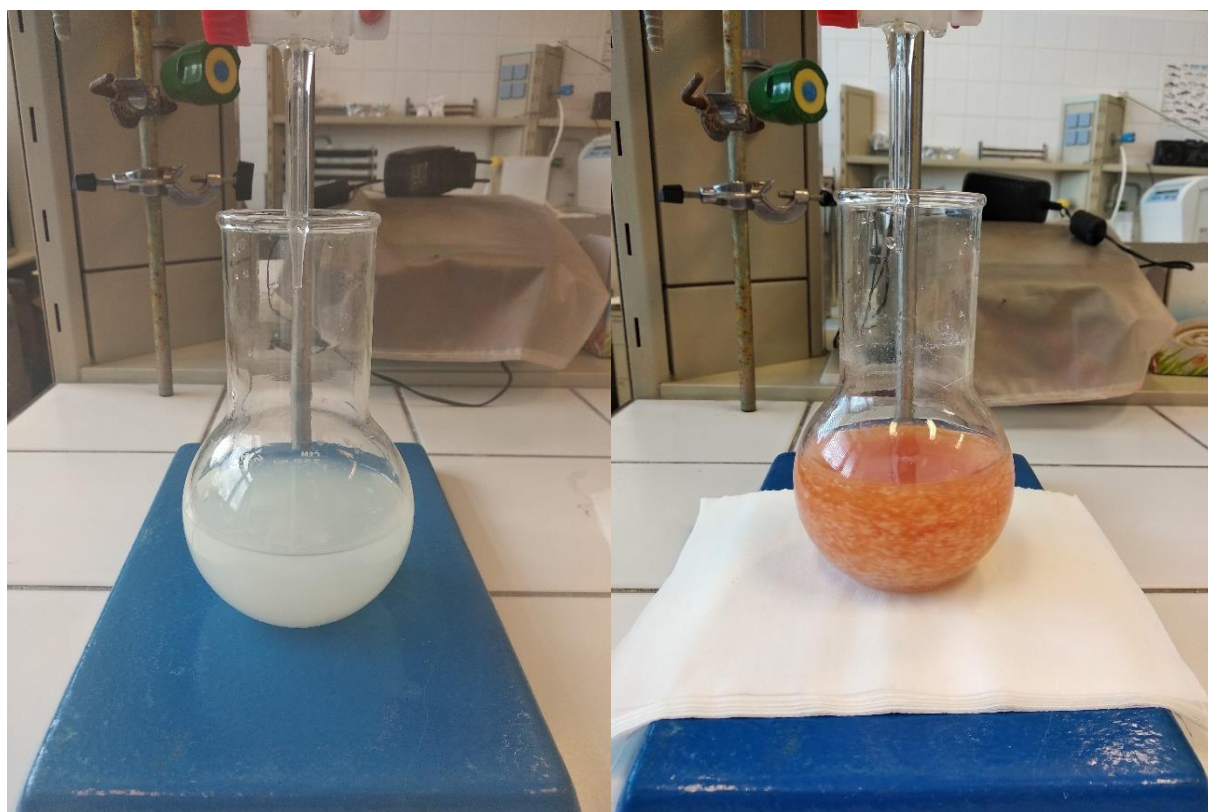
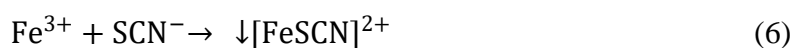
V této práci byla snaha stanovit chloridy dvěma způsoby. Jak titrací dle Mohra tak titrací dle Volharda. Titrace dle Mohra se zprvu zdála jednodušší, méně náročná na čas i chemikálie. Odměrným roztokem je AgNO_3 , který dle rovnice (3) tvoří s chloridovými ionty bílou sraženinu AgCl . Jako indikátor je použit K_2CrO_4 , který v bodu ekvivalence reaguje se stříbrnými ionty a tvoří červenohnědou sraženinu Ag_2CrO_4 dle rovnice (4). Nevýhodou této metody je, že ji lze použít pouze v oblasti $\text{pH} = 6,5\text{--}10$ [29].



Bohužel výluhy a pevné práškové vzorky obsahují sulfidy, které působí rušivě. Abychom se zbavili sulfidů, bylo nutné výluhy a pevné práškové vzorky povařit ve zředěné kyselině dusičné. Tím se sulfidy oxidují na nerušivé sírany. Nicméně titraci dle Mohra lze provádět pouze v prostředí pH 6,5 – 10, proto bylo potřeba roztok zneutralizovat. Z tohoto důvodu byla nakonec použita titrace dle Volharda, kterou lze provádět v pH kyselém prostředí.

3.3.1 Titrace dle Volharda

Při titraci dle Volharda se k roztoku, který obsahuje chloridy, přidá známé množství AgNO_3 . Jako v předchozím případě, dle rovnice (3), AgNO_3 tvoří s chloridovými ionty bílou sraženinu AgCl . Nadbytek stříbrných iontů se titruje roztokem NH_4SCN dle rovnice (5). Poté, co se spotřebují všechny stříbrné ionty, reaguje SCN^- s indikátorem $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dle rovnice (6). Titruje se do trvale červeného zbarvení (obr. 6) [30].



Obr. 6: Vzorek před přidávkem NH_4SCN (vlevo), vzorek v bodu ekvivalence (vpravo).

Postup titrace byl proveden na základě normy ČSN EN 196-21. Jedná se o normu, která se používala ke stanovení chloridů v cementu, ale pro stanovení chloridů v připraveném alkalicky aktivovaném systému také fungovala. Titrován byl jak výluh, tak pevný práškový vzorek.

Postup pro titraci práškového vzorku byl následující. Do kádinky bylo naváženo $(1,0000 \pm 0,0001)$ g pevného práškového vzorku, který byl rozmíchán s 50 ml vody. Do kádinky bylo nalito 50 ml zředěné kyseliny dusičné (kyselina dusičná byla zředěna vodou v objemovém poměru 1:2). Obsah kádinky byl ohřát k varu a průběžně míchán. Kádinka byla ohřívána 1 minutu a poté zchlazena na laboratorní teplotu. Obsah kádinky byl přelit do titrační baňky, která obsahovala 20 ml 0,1M roztoku AgNO_3 a 5 ml nasyceného roztoku $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. Roztok byl titrován 0,1 M roztokem NH_4SCN do bodu ekvivalence.

Postup pro titraci výluhu byl velmi podobný. Celý objem výluhu byl převeden do odměrné baňky o objemu 500 ml, kde byl zředěn destilovanou vodou. Z odměrné baňky bylo odebráno 20 ml roztoku, který byl přidán do kádinky, která obsahovala 30 ml vody. Do kádinky bylo opět nalito 50 ml zředěné kyseliny dusičné. Dále je postup stejný jako pro titraci pevného práškového vzorku.

3.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pro vybrané vzorky byla použita analytická metoda rentgenové difrakční analýzy. Tato metoda se používá k identifikaci fází krystalického materiálu a poskytuje informace o krystalické mřížce. Rentgenová difrakční analýza je nyní běžnou metodou k určení krystalových struktur [31].

Byly vybrány vzorky, které zrály 28 dní. Jednotlivé vzorky byly rozmělněny v třecí misce. Rozmělněný vzorek byl v plastových vialkách zalit isopropanolem, za účelem zastavení hydratace. Po 3 hodinách byla směs přefiltrována za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce. Filtrační koláč byl sušen po dobu 24 hodin při teplotě 40 °C. Po uplynulé době byl vzorek namlet a podroben analýze.

V této práci byly porovnávány vybrané vzorky, které obsahovaly příměsi, s referenčním vzorkem, který příměsi neobsahoval. Také byly porovnány vzorky, které obsahovaly stejnou příměs, ale lišily se svým hmotnostním zastoupením v systému. Byly porovnány jednotlivé rentgenogramy vzorků. Speciální pozornost byla kladena na píky, které reprezentovaly produkty obsahující chloridy.

3.5 Termogravimetrická a diferenční termická analýza (TG-DTA)

Termogravimetrická analýza je základní metoda, která studuje změny hmotnosti, které probíhají v měřeném systému v závislosti na teplotě. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě (nebo na čase).

Principem diferenční termické analýzy je měření mezi dvěma vzorky. Jedním vzorkem je vzorek, který je námi studován, a druhý vzorek je referenční. Oba vzorky musí být zahřívány za stejných podmínek. Výsledkem je křivka přímého ohřevu. Křivka obsahuje lokální minima a maxima podle toho jaké je teplotní zabarvení reakcí. Lokální minimum reprezentuje endotermní reakci a lokální maximum reprezentuje exotermní reakci [32]. Pro tuto simultánní termickou analýzu byly vybrány ty vzorky, které byly stanovovány metodou XRD a obsahovaly hydrocalumit.

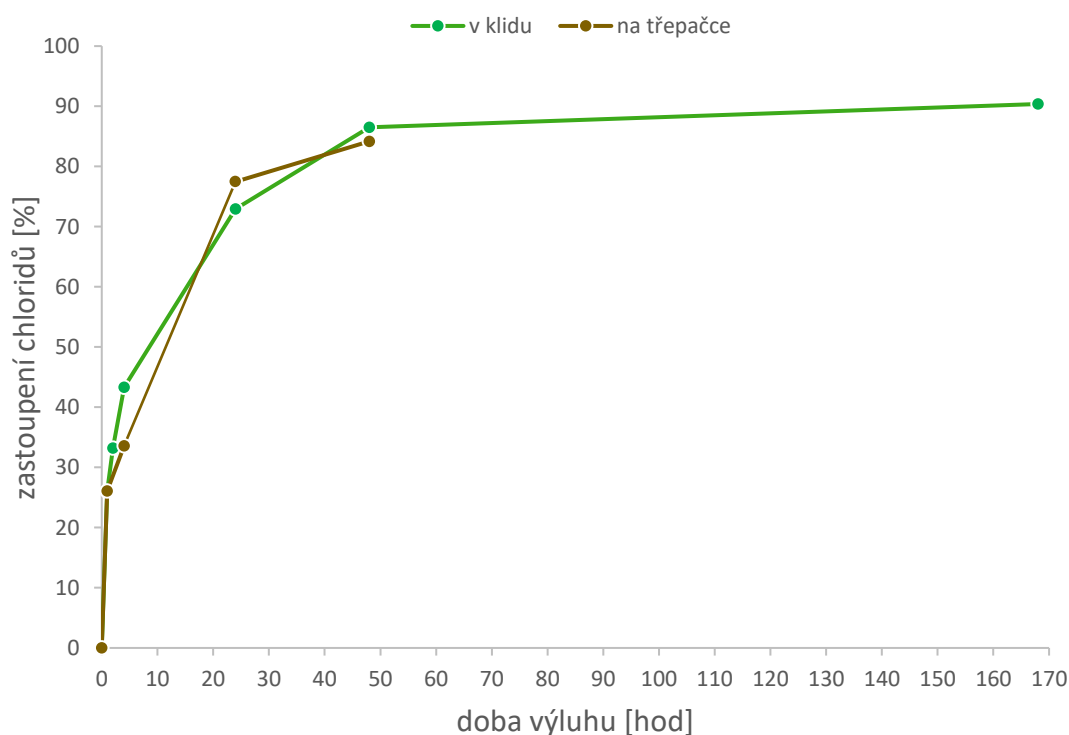
4 VÝSLEDKY

Tato kapitola je rozdělena na dvě hlavní části. V první části jsou výsledky titrací dle Volharda a XRD pro alkalicky aktivovaný systém bez příměsí. V druhé části jsou výsledky titrací dle Volharda a XRD pro alkalicky aktivované systémy obsahující příměsí aluminy, metakaolinu a cementářských odprašků. CBPD jsou doplněny o data z TG-DTA.

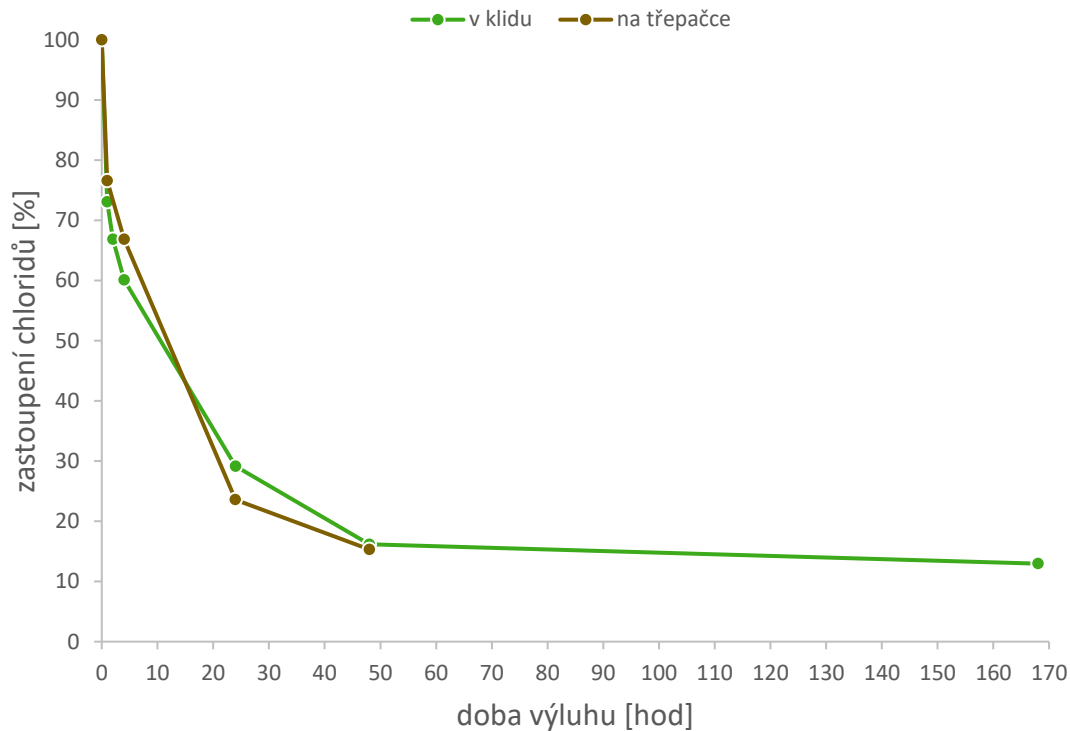
4.1 Sledování vyluhování chloridů v čase.

Vzorky bez příměsí byly vyluhovány po vymezený čas (1, 2, 4, 24, 48 a 168 hodin). Po vymezené době byly vzorky vyndány z výluhu, opláchnuty, usušeny a pomlety. Byla provedena titrace výluhu a pevného práškového vzorku (popsána v kapitole 3.3.1). Byly připraveny 2 sady vzorků, první sada zrála 1 den a byla vyluhována v klidu a druhá sada zrála 1 den a byla vyluhována na třepačce. Cílem bylo získat křivky, které reprezentují zastoupení chloridů ve výluzích a pevných práškových vzorcích v čase, a zjistit dobu potřebnou k vyluhování veškerého množství chloridů.

Výsledky titrací jsou graficky znázorněny na obr. 7 a obr. 8. Z grafů je zřejmé, že faktor třepačky je zanedbatelně malý, proto nemělo smysl vzorky s příměsí třepat. Nejrychleji se chloridy vyluhovávají během prvních hodin a do 48 jsou v podstatě všechny chloridy vyluhovány. Rozdíl mezi 48 a 168 hodinami je velice malý a k velkému výluhu chloridů v tomto intervalu již nedochází. Po 48 hodinách je vzorek považovaný za zcela vyluhovaný.



Obr. 7: Výsledky titrací dle Volharda pro výluhy.



Obr. 8: Výsledky titrací dle Volharda pro pevné vzorky.

4.1.1 Fázové složení vzorku vysokopecní strusky bez příměsí

Vzorek vysokopecní strusky bez příměsí byl podroben rentgenové difrakční analýze a bylo určeno kvalitativní složení vzorku. Historie vzorku je uvedena v kapitole 3.4. Detekovanými fázemi, které se ve vzorku vyskytovaly, byly akermanit, merwinit, melilit, kalcit, křemen a halit. Složení vzorku je graficky znázorněno na obr. 24 v příloze. Dle očekávání zde nebyly detekovány fáze hydrocalumitu. Z toho můžeme usoudit, že všechny zachycené chloridy byly adsorbovány na C-S-H fázi.

4.2 Posouzení míry záchytu chloridů ve vzorcích s příměsí

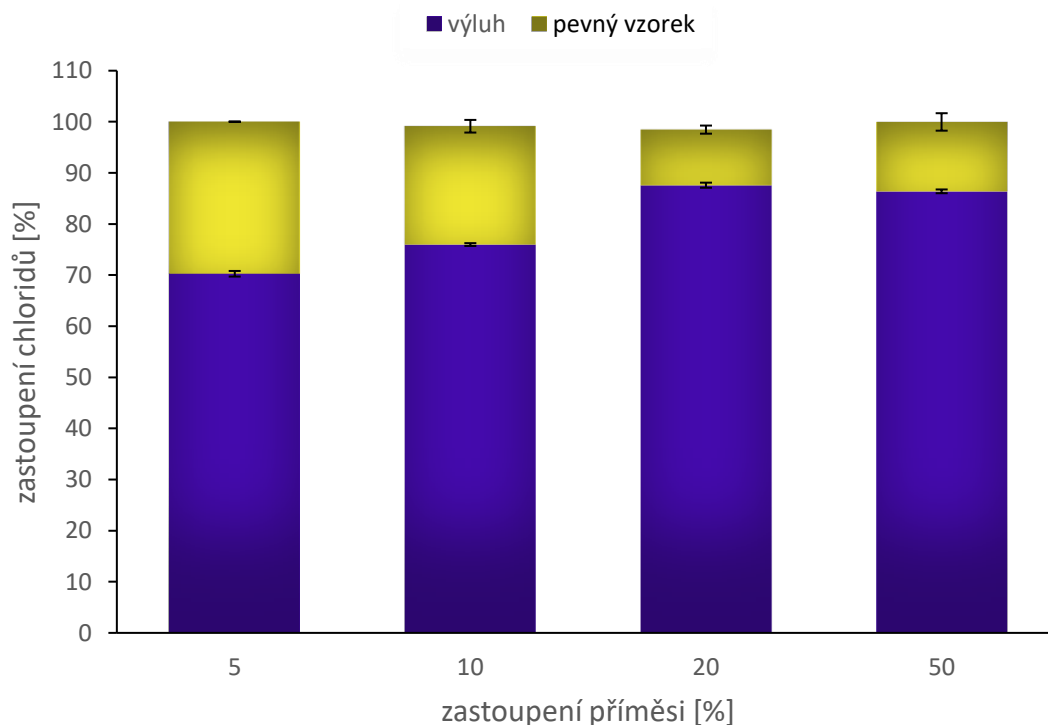
Pro každý systém byla provedena titrace dle Volharda podle postupu, který je popsán v kapitole 3.3.1. Byl titrován jak výluh, tak pevný práškový vzorek, kde titrace pevného vzorku představuje záchyt chloridů v daném systému. Dále byly vybrané vzorky podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD). Historie vzorků je uvedena v kapitole 3.4. Pouze u systému, kde byla část strusky nahrazena cementářskými odprašky, byla provedena termogravimetrická a diferenční termická analýza (TG-DTA).

4.2.1 Vysokopecní struska s příměsí metakaolinu

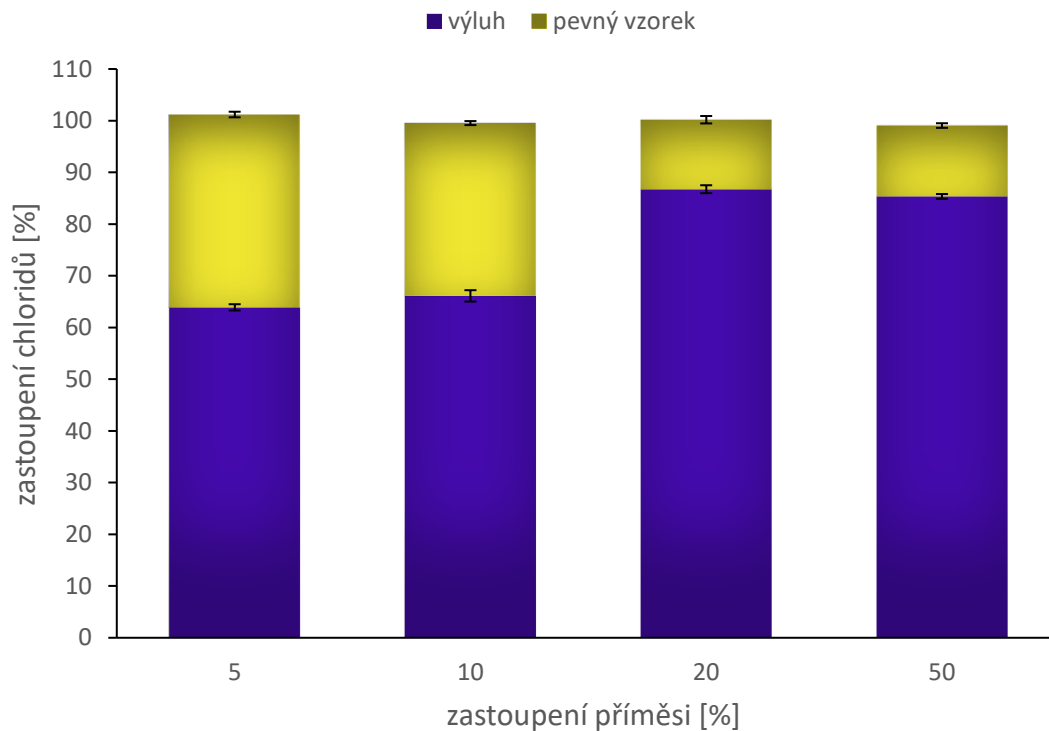
V systému byla vysokopecní struska z 5 %, 10 %, 20 % a 50 % nahrazena metakaolinem. Byly vytvořeny 2 sady vzorků, přičemž první sada zrála 7 dní a druhá sada zrála 28 dní. Obě sady byly dostatečně vyluhovány. Výluhy a pevné práškové vzorky byly podrobeny titraci dle Volharda.

Výsledky titrací pro vzorky, které zrály 7 dní, jsou graficky znázorněny na obr. 9. Z grafu lze vypočítat, že nejvíce chloridů se zachytilo v systému obsahujícím 5 % metakaolinu. Nejméně chloridů se zachytilo v systému obsahujícím 20 % metakaolinu. Nicméně v systému obsahujícím 50 % metakaolinu se chloridů zachytilo pouze o 2,7 % více. Rozdíl mezi systémy, které obsahují 5 % a 20 % metakaolinu, je 16,2 %. Výsledky měření doprovázejí i chybové úsečky, které reprezentují směrodatné odchylky.

Výsledky pro vzorky, které zrály 28 dní, jsou graficky znázorněny na obr. 10. Opět se nejvíce chloridů zachytilo v systému obsahujícím 5 % metakaolinu a nejméně chloridů se zachytilo v systému obsahující 20 % metakaolinu, kde rozdíl mezi systémy, které obsahují 20 % a 50 % metakaolinu, je menší než 1 %. Nicméně je patrné že záchyt chloridu v této sadě je větší než v sadě předešlé. Například v systémech obsahujících 5 % metakaolinu je nárůst záchytu chloridů o 7,5 %.



Obr. 9: Výsledky titrací vzorků, které obsahovaly metakaolin (doba zrání: 7 dní).



Obr. 10: Výsledky titrací vzorků, které obsahovaly metakaolin (doba zrání: 28 dní).

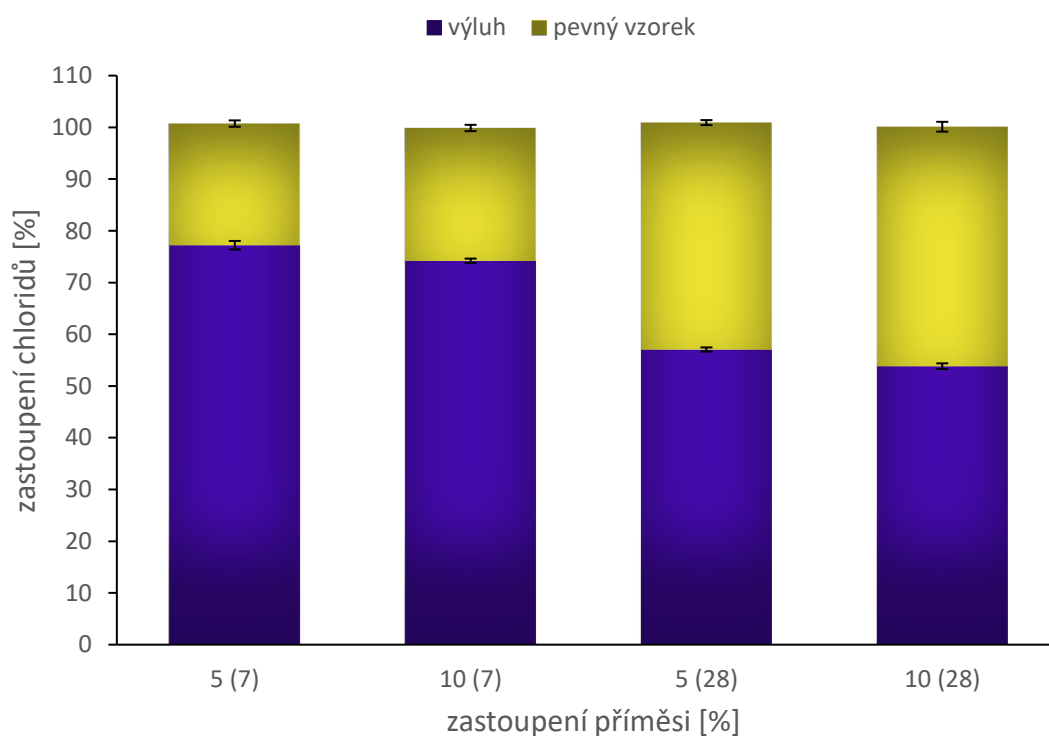
Vzorky, kde v systému byla vysokopecní struska z 5 %, 10 %, 20 % a 50 % nahrazena metakaolinem, byly podrobeny rentgenové difrakční analýze a bylo určeno kvalitativní složení vzorku. Fáze, které jednotlivé vzorky obsahovaly, si byly velmi podobné. Detekovanými fázemi v systému obsahujícím 5 % metakaolinu byly akermanit, merwinit, melilit, kalcit, křemen a halit. Stejně kvalitativní složení mají i systémy obsahující 10 % a 20 % metakaolinu. Ty obsahují stejné fáze jako systém obsahující 5 % metakaolinu, ale obsahují navíc i korund. Fázové složení pro systém obsahující 50 % metakaolinu je stejné jako systémy obsahující 10 % a 20 % metakaolinu, ale obsahuje navíc i illit a kaolinit. Složení vzorku obsahující 50 % metakaolinu je graficky znázorněno na obr. 25 v příloze.

V žádném ze vzorků obsahujících příměsi metakaolinu nebyly detekovány fáze hydrocalumitu. Chloridy tedy nebyly zachyceny v podobě hydratačních produktů, ale pravděpodobně byly adsorbovány na C-S-H fázi. Dále je patrné, že záchyt chloridů byl větší u vzorků, které zrály 28 dní. To může být dáno i permeabilitou matrice, kdy permeabilita matrice staršího vzorku je nižší a tím dochází k výluhu chloridů pomaleji.

4.2.2 Vysokopeční struska s příměsí aluminu

V systému byla vysokopeční struska z 5 % a 10 % nahrazena aluminou. Byly vytvořeny 2 sady vzorků, kdy první sada zrála 7 dní a druhá sada zrála 28 dní. Obě sady byly dostatečně vyluhovány. Výluhy a pevné práškové vzorky byly podrobeny titraci dle Volharda.

Výsledky titrací jsou graficky znázorněny na obr. 11. Z grafu lze vypočítat, že nejvíce chloridů se zachytilo v systému obsahujícím 10 % aluminu. Je to jediný systém s příměsí, kde zvyšováním příměsí se zvýšil záchyt chloridů. Jednalo se o nepatrně vyšší záchyt chloridů. Vzorky, které zrály 7 dní, se liší o 2,2 %. Vzorky, které zrály 28 dní, se liší o 2,4 %. Záchyt chloridů v sadě, která zrála 28 dní, je větší než v sadě, která zrála pouze 7 dní.



Obr. 11: Výsledky titrací vzorků, které obsahovaly aluminu (v závorce uvedena doba zrání ve dnech).

Vzorky, kde v systému byla vysokopeční struska z 5 % a 10 % nahrazena aluminou, byly podrobeny rentgenové difrakční analýze a bylo určeno kvalitativní složení vzorku. Fáze, které jednotlivé vzorky obsahovaly, si byly totožné. Detekovanými fázemi byly akermanit, merwinit, melilit, kalcit, křemen a halit. Kvalitativně je to tedy stejné složení, jako složení vysokopeční strusky bez příměsí. Složení vzorku obsahujícího 10 % aluminu je graficky znázorněno na obr. 26 v příloze.

Podobně jako tomu bylo v systému s příměsí metakaolinu, i v tomto systému s rozdílným zastoupením příměsí aluminu nebyly detekovány fáze hydrocalumitu. Chloridy tedy nebyly zachyceny v podobě hydratačních produktů, ale byly adsorbovány na C-S-H fázi. I zde je patrné, že záchyt chloridů byl větší u vzorků, které zrály 28 dní. To je dáno permeabilitou matrice, kdy permeabilita matrice staršího vzorku je nižší a tím dochází k výluhu chloridů pomaleji.

4.2.3 Vysokopecní struska s příměsí cementářských odprašků

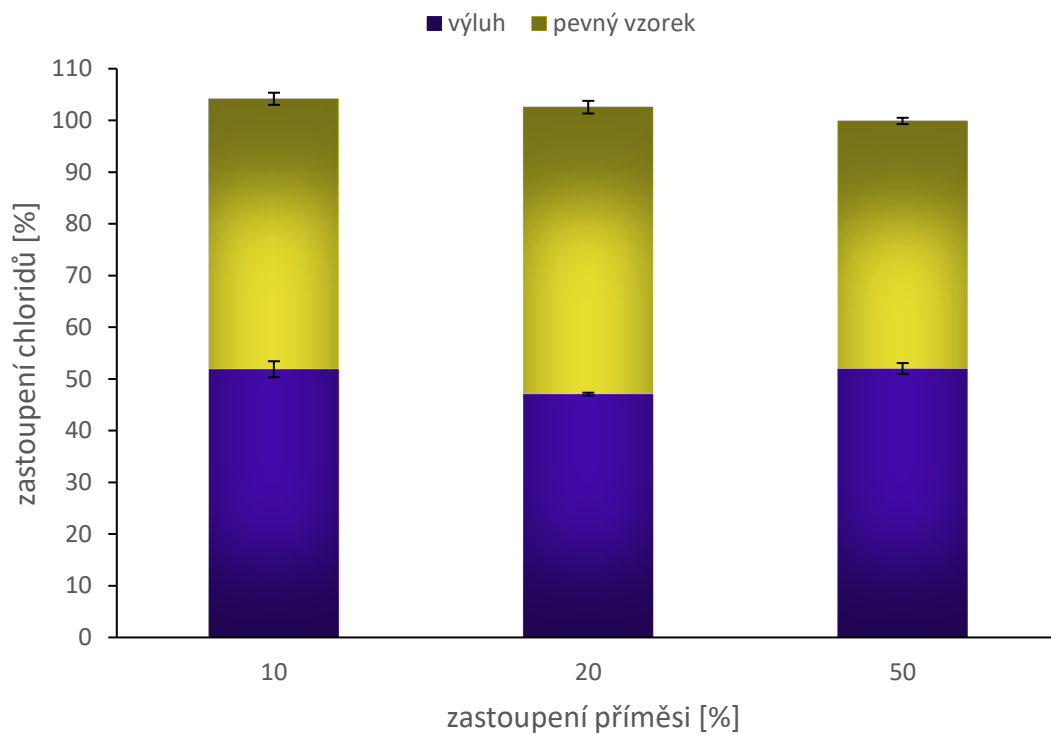
V systému byla vysokopecní struska z 10 %, 20 % a 50 % nahrazena cementářskými odpraškami. Byly vytvořeny 2 sady vzorků, kdy první sada zrála 7 dní a druhá sada zrála 28 dní. Obě sady byly dostatečně vyluhovány. Protože cementářské odprašky chloridy obsahují, do tohoto systému se chloridy ve formě KCl již nepřidávaly. Bylo nutné stanovit přesné procentuální množství chloridů v příměsí cementářských odprašků. Hodnota zastoupení chloridů v cementářských odpraškách byla titrací dle Volharda stanovena na $(9,49 \pm 0,05) \%$. Cementářské odprašky nejsou zcela homogenní systém, proto se zde v příslušných grafech vyskytují největší odchylky.

Výsledky titrací pro vzorky, které zrály 7 dní jsou graficky znázorněny na obr. 12. Z grafu lze vypočítat, že nejvíce chloridů se zachytilo v systému obsahujícím 20 % cementářských odprašků. Nejméně chloridů se zachytilo v systému obsahujícím 50 % cementářských odprašků. Hodnoty záchytů chloridů jsou si velmi podobné. Rozdíl mezi systémy, které obsahují 20 % a 50 % cementářských odprašků je 4,4 %. Tento systém je charakteristický největším záchytem chloridu ze všech v této práci.

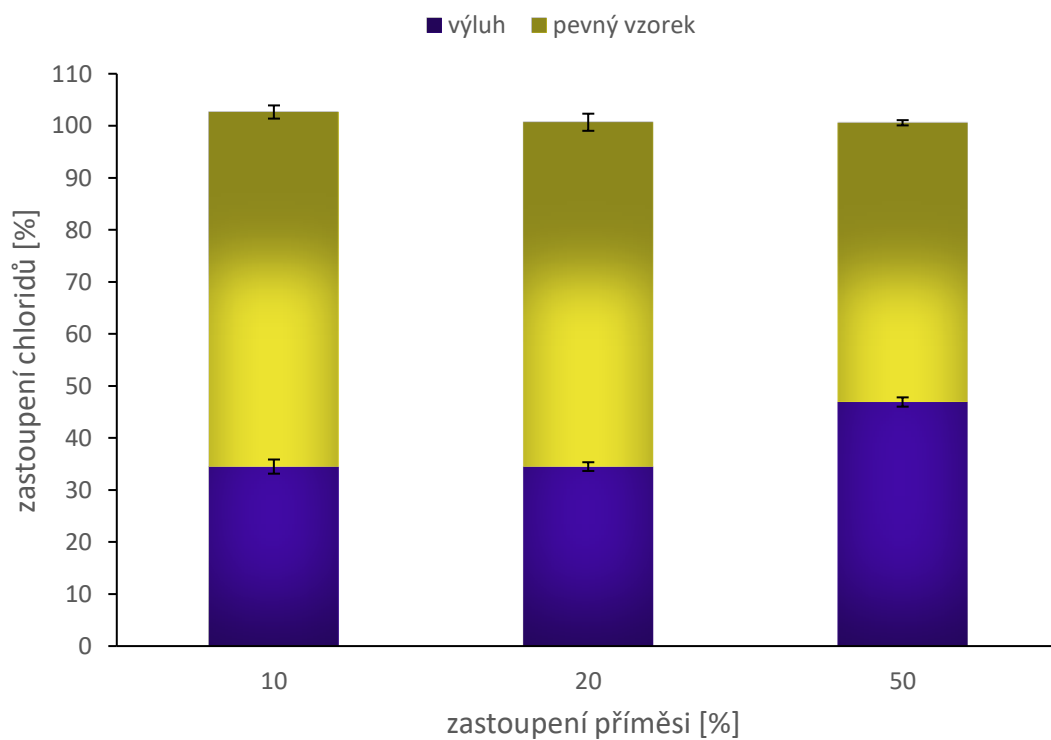
Výsledky pro vzorky, které zrály 28 dní, jsou graficky znázorněny na obr. 13. Na rozdíl od systému s přídavkem metakaolinu se trend v míře záchytu chloridů po 7 a 28 dnech lišil. Nejvíce množství chloridů se tentokrát zachytilo v systému obsahujícím 10 % cementářských odprašků. Nejméně je patrné že záchyt chloridu v této sadě je větší než v sadě předešlé. Protože obsah chloridů v systémech je díky různým navázkám cementářských odprašků jiný, byla hmotnost chloridů ve vyluzích a v pevných práškových vzorcích odlišná (tab. 5).

Tab. 5: Hmotnosti chloridů ve vyluzích a v pevných práškových vzorcích.

| Zastoupení odprašků [%] | Doba vyluhu: 7 dní | | | | Doba vyluhu: 28 dní | | | |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | Výluh | | Práškový vzorek | | Výluh | | Práškový vzorek | |
| | m Cl ⁻ [g] | Směrodatná odchylka | m Cl ⁻ [g] | Směrodatná odchylka | m Cl ⁻ [g] | Směrodatná odchylka | m Cl ⁻ [g] | Směrodatná odchylka |
| 10 | 0,273 | 0,009 | 0,28 | 0,01 | 0,183 | 0,008 | 0,36 | 0,01 |
| 20 | 0,465 | 0,007 | 0,55 | 0,02 | 0,341 | 0,009 | 0,65 | 0,02 |
| 50 | 1,23 | 0,02 | 1,13 | 0,04 | 1,124 | 0,009 | 1,29 | 0,03 |



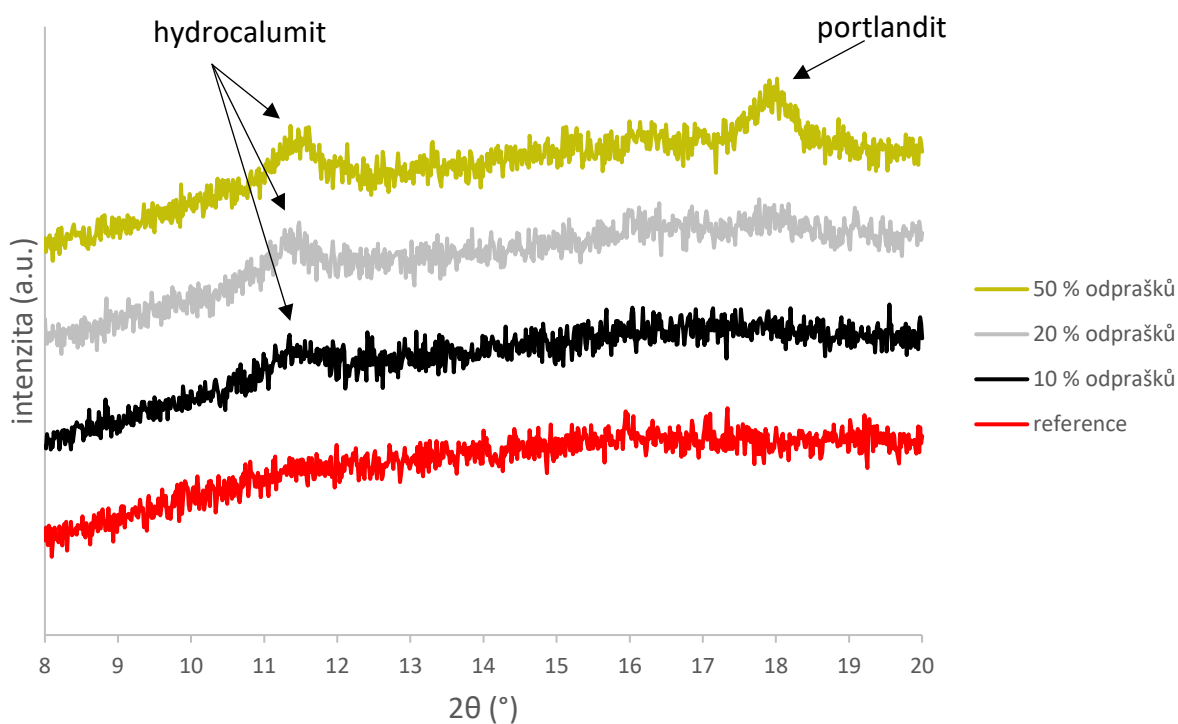
Obr. 12: Výsledky titrací vzorků, které obsahovaly cementářské odprašky (doba zrání: 7 dní).



Obr. 13: Výsledky titrací vzorků, které obsahovaly cementářské odprašky (doba zrání: 28 dní).

Vzorky, kde v systému byla vysokopecní struska z 10 %, 20 % a 50 % nahrazena cementářskými odpraškami, byly podrobeny rentgenové difrakční analýze a bylo určeno kvalitativní složení vzorku. Tento systém je jediným, ve kterém se vyskytuje hydrocalumit. Detekovanými fázemi v systému obsahujícím 10 % cementářských odprašků byly akermanit, merwinit, melilit, kalcit, křemen, alunit, larnit a hydrocalumit. Stejné kvalitativní složení má i systém obsahující 20 % cementářských odprašků. Fázové složení pro systém obsahující 50 % cementářských odprašků obsahuje navíc arcanit, portlandit a chlorid draselný. Rentgenometry všech vzorků jsou uvedeny v příloze (obr. 27–obr. 29).

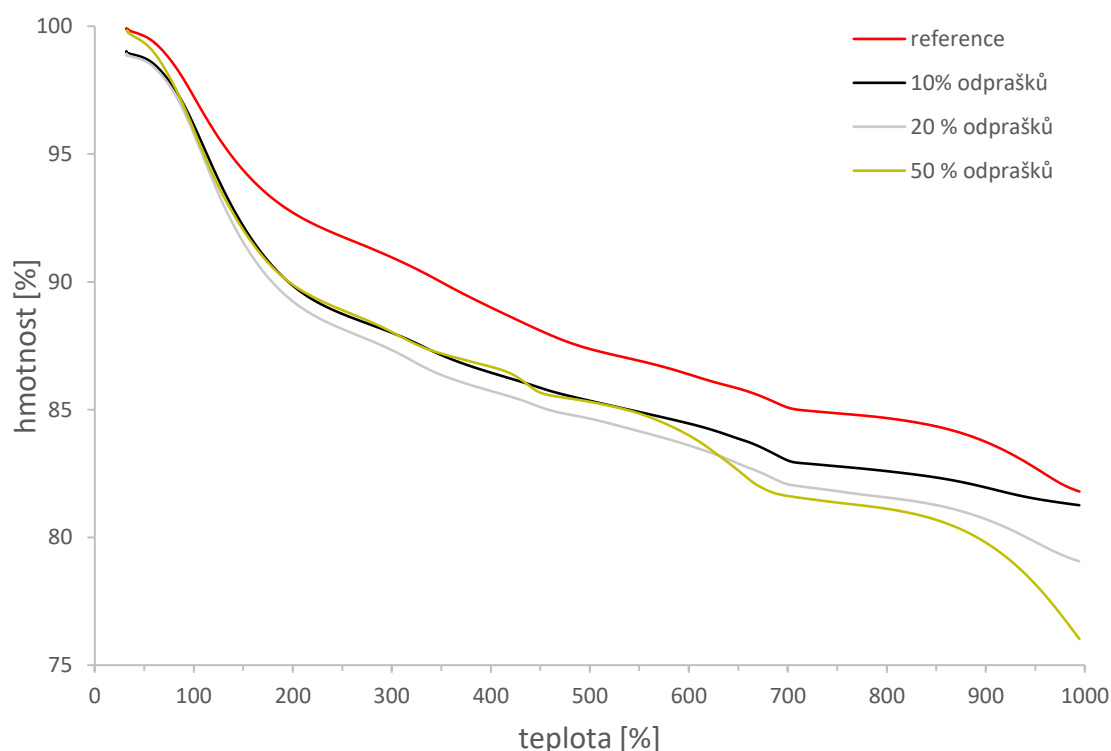
Tento systém je jediným, ve kterém se chloridy pevně vážou v hydratačním produktu. Hydrocalumit byl detekován u všech příměsí obsahujících cementářské odprašky. Porovnání vybrané části jednotlivých rentgenometrů je graficky znázorněno na obr. 14.



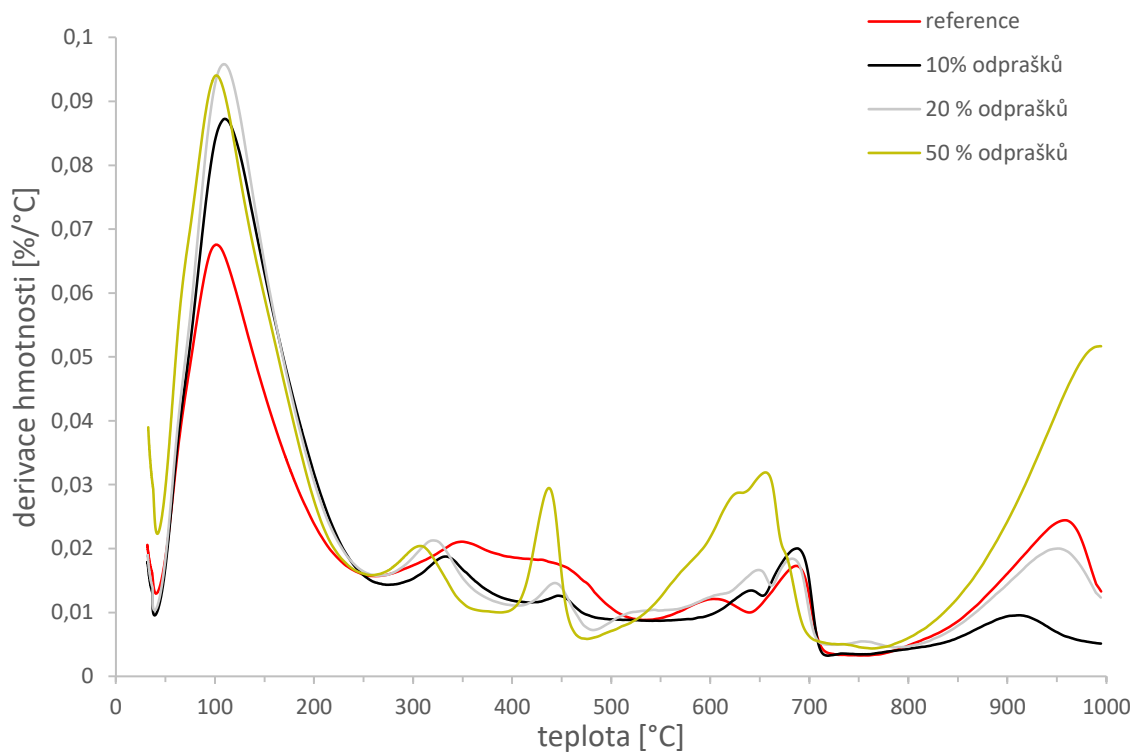
Obr. 14: Porovnání vybrané části jednotlivých rentgenometrů v systému, který obsahuje vysokopecní strusku s příměsí cementářských odprašků.

Pro přehlednost byly výsledky z TG-DTA rozděleny do 3 grafů. První graf, který je zobrazen na obr. 15, vyjadřuje úbytek hmotnosti systému v závislosti na teplotě. Druhý graf, který je zobrazen na obr. 16, vyjadřuje změnu hmotnosti, která probíhá v měřeném systému v závislosti na teplotě. Třetí graf, který je zobrazen na obr. 17, poskytuje informaci o tom, zda jsou jednotlivé reakce exotermní nebo endotermní.

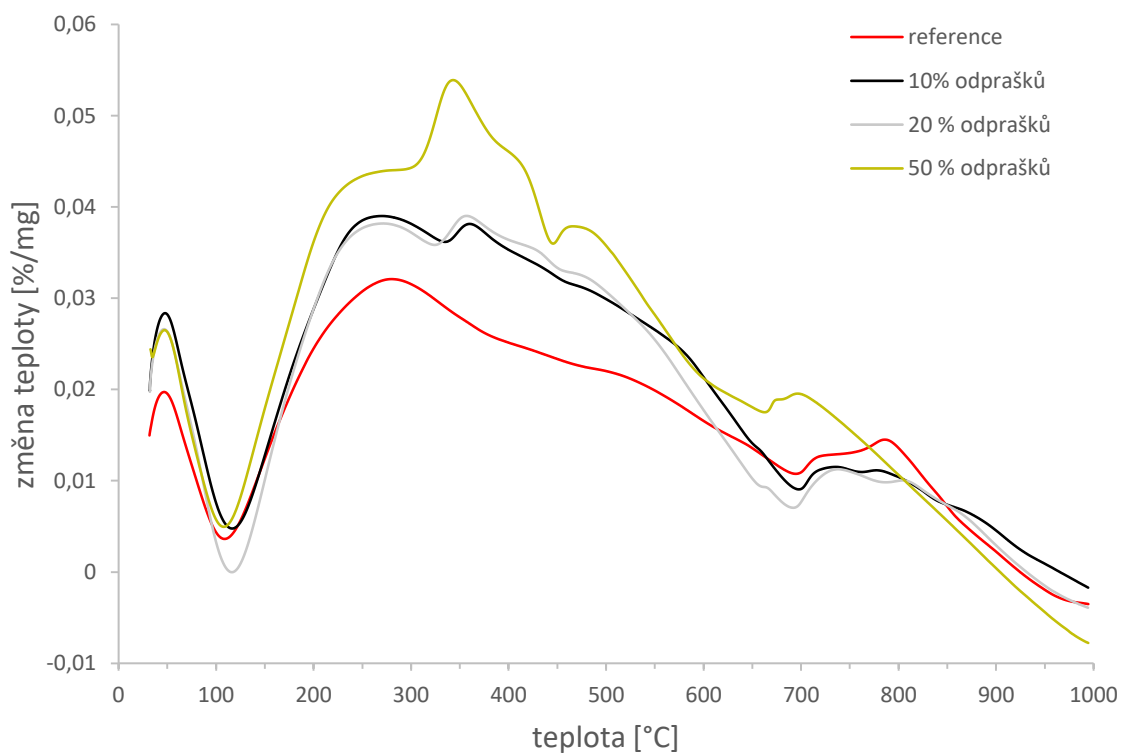
K největšímu poklesu hmotnosti (8–12 %) v systémech došlo v teplotním rozmezí 50–200 °C. Tato reakce je endotermní. Dle zdrojů [33; 34] se jedná zejména o uvolňování vody, která je fyzikálně adsorbovaná na C-S-H fázi. V tomto rozmezí by se teoreticky měl dehydratovat hydrocalumit [28]. Dále se zde vyskytuje i hydrotalcit, což je podobně jako hydrocalumit zástupce LDH materiálů a měl by dehydratovat a dehydroxylovat ve stejných teplotních rozmezích. K dalšímu poklesu hmotnosti v systémech došlo v teplotním rozmezí 250–350 °C. Tato reakce je endotermní. Jedná se o dehydroxylaci hydrotalcitu a hydrocalumitu [28]. Kolem teploty 450 °C v systému obsahujícím 50 % cementářských odprašků dochází k dalšímu výraznějšímu poklesu hmotnosti. Podle literárního zdroje [35] se jedná o dehydroxylaci portlanditu, což je endotermní reakce. Na obr. 16 lze pozorovat i ve zbylých systémech s příměsí cementářských odprašků náznak píku kolem 450 °C. Je tedy možné, že zmíněné systémy v malém množství portlanditu obsahují, nicméně na XRD nebyly detekovány. V teplotním rozmezí 500–730 °C dochází k rozkladu kalcitu, což je také endotermická reakce [35]. Od teploty 800 °C dochází k rozkladu alkálií.



Obr. 15: Výsledné TG křivky systému.



Obr. 16: Výsledné DTG křivky systému.



Obr. 17: Výsledné DTA křivky systému.

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo nejprve vyvinout metodiku pro posouzení míry záchytu chloridů v systému alkalicky aktivované strusky a následně podpořit tvorbu hydratačních produktů obsahujících chloridy tím, že byly do systému přidány příměsi aluminu, metakaolinu a cementářských bypassových odprašků. Tento alkalicky aktivovaný systém by mohl být využit v průmyslu jako matrice anorganického kompozitu s ocelovou výztuží. Snížením obsahu volných chloridů by se snížilo riziko započatí koroze ocelové výztuže a kompozit by disponoval větší dobou životnosti a tím pádem i lepšími mechanickými vlastnostmi. Snaha byla zaměřit se zejména na alkalicky aktivovaný systém obsahující cementářské odprašky, neboť ty chloridy obsahují.

Nejdříve byla stanovena doba výluhu veškerého volného chloridu ze vzorku a bylo také posouzeno, jestli má na dobu výluhu vliv třepání vzorku. Z naměřených výsledků lze konstatovat, že v podstatě všechny chloridy byly vyluhovány již po 48 hodinách a že třepání vzorků na dobu výluhu vliv nemá. Otázkou však zůstává, jestli bychom dosáhli stejných výsledků při použití překlopné třepačky, kde je třepání výrazně intenzivnější. Dále by patrně bylo vhodné provádět výluhy na podrcených vzorcích, protože přítomnost příměsí i doba hydratace past může snížit permeabilitu systému. To by mělo za následek zpomalení vyluhování chloridů z objemu vzorku, a tedy nutnost prodloužení doby vyluhování před provedením titračního stanovení.

Pro posouzení míry záchytu chloridů ve vzorcích s příměsí byla použita titrace dle Volharda a instrumentální analýzy XRD a TG-DTA. Titrací dle Volharda bylo měřeno kvantitativní obsah chloridů ve výluzích a pevných vzorcích, kdežto metody XRD a TG-DTA byly použity na fázové analýzy vzorků. Výsledky z XRD a TG-DTA sloužily pouze pro kvalitativní analýzu. Alkalicky aktivované systémy obsahující příměsi aluminu a metakaolinu podpořily záchyt chloridů, nicméně chloridy se pouze adsorbovaly na C-S-H fázi a netvořily hydratační produkty. Bylo také zjištěno, že větší záchyt chloridů byl u vzorků, které zrály 28 dní. To je pravděpodobně dáno sníženou permeabilitou matrice.

Největším úspěchem byl alkalicky aktivovaný systém obsahující cementářské odprašky. Díky titraci dle Volharda bylo zjištěno, že tento systém váže chloridy nejvíce a stejně jako u předchozích dvou příměsí, k většímu záchytu chloridů došlo u vzorků, které zrály 28 dní. U tohoto systému byl pomocí metody XRD detekovány fáze hydrocalumitu. Jejich přítomnost byla potvrzena také pomocí metody TG-DTA, a to zejména teplotními i hmotnostními změnami příslušných vzorků v rozmezí 250–350 °C. Lze konstatovat, že odprašky mají samy o sobě relativně vhodné složení pro záchyt chloridů v nerozpustných hydratačních produktech. Do budoucna tedy bude vhodné optimalizovat záchyt chloridů přímo na směsích s obsahem odprašků.

6 REFERENCE

- [1] LUUKKONEN, Tero, Zahra ABDOLLAHNEJAD, Juho YLINIEMI, Paivo KINNUNEN a Mirja ILLIKAINEN. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **103**, 21-34 [cit. 2019-04-13]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617306877>
- [2] Alkali-activated materials: cementing a sustainable future. *Scielo* [online]. b.r. [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-30332013000200020
- [3] SHI, Caijun, P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0415700043.
- [4] PROVIS, John L., ed. a Jannie S. J. VAN DEVENTER, ed. *Alkali Activated Materials* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014 [cit. 2019-04-13]. RILEM State-of-the-Art Reports. DOI: 10.1007/978-94-007-7672-2. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [5] LEWIS, D. W. *Properties and uses of iron and steel slags* [online]. b.r. [cit. 2019-04-01]. Dostupné z: http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_182-6_properties_and_uses_slag.pdf
- [6] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Binders for durable and sustainable concrete*. New York: Taylor & Francis, 2008. ISBN 9780203940488.
- [7] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009. Betonové stavitelství. ISBN isbn978-80-87093-75-7.
- [8] KURDOWSKI, Wiesław. *Cement and concrete chemistry*. Dordrecht: Springer, 2014. ISBN 9789400779440.
- [9] NEVILLE, Adam M. *Properties of concrete*. 5th ed. New York: Pearson, 2011. ISBN 0273755803.
- [10] AL-JABRI, K.S., R.A. TAHA, A. AL-HASHMI a A.S. AL-HARTHY. Effect of copper slag and cement by-pass dust addition on mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2006, **20**(5), 322-331 [cit. 2019-05-21]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2005.01.020. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061805000516>
- [11] ATA, Alaa A., Tarek N. SALEM a Nadia M. ELKHAWAS. Properties of soil–bentonite–cement bypass mixture for cutoff walls. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, **93**, 950-956 [cit. 2019-05-21]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.064. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815005619>

- [12] ASHTEYAT, Ahmed M., Rami H. HADDAD a Yasmeen T. OBAIDAT. Case study on production of self compacting concrete using white cement by pass dust. *Case Studies in Construction Materials* [online]. 2018, **9** [cit. 2019-05-21]. DOI: 10.1016/j.cscm.2018.e00190. ISSN 22145095. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221450951830055X>
- [13] SIDDIQUE, Rafat. *Waste Materials and By-Products in Concrete*. Berlin: Springer - Verlag, 2008. Engineering Materials. ISBN 978-3-540-74293-7.
- [14] KUNAL, , Rafat SIDDIQUE a Anita RAJOR. Use of cement kiln dust in cement concrete and its leachate characteristics. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2012, **61**, 59-68 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.resconrec.2012.01.006. ISSN 09213449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344912000079>
- [15] KALINA, Lukáš, Vlastimil BÍLEK, Tomáš KIRIPOLSKÝ, Radoslav NOVOTNÝ a Jiří MÁŠILKO. Cement Kiln By-Pass Dust: An Effective Alkaline Activator for Pozzolanic Materials. *Materials* [online]. 2018, **11**(9) [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.3390/ma11091770. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/9/1770>
- [16] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů: materiály, koroze, sanace*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-7080-347-9.
- [17] *Vodní sklo* [online]. b.r. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky>
- [18] Water glass. *Encyclopædia Britannica* [online]. b.r. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/water-glass>
- [19] *Chloride binding and mobility in sodium carbonate activated slag pastes and mortars*. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1121-8>.
- [20] Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*. 2007, **49**(11), 4113-4133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.007>.
- [21] WANG, Yunyao, Zhonghe SHUI, Xu GAO, Yun HUANG, Rui YU a Gang LING. Chloride binding behaviors of metakaolin-lime hydrated blends: Influence of gypsum and atmospheric carbonation. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **201**, 380-390 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.162. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818331465>
- [22] ARYA, C., N.R. BUENFELD a J.B. NEWMAN. Factors influencing chloride-binding in concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 1990, **20**(2), 291-300 [cit. 2019-05-17]. DOI: 10.1016/0008-8846(90)90083-A. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469090083A>
- [23] MESBAH, Adel, Michel FRANÇOIS, Céline CAU-DIT-COUMES, Fabien FRIZON, Yaroslav FILINCHUK, Fabrice LEROUX, Johann RAVAUX a Guillaume RENAUDIN. Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(5), 504-509 [cit. 2019-

- 04-20]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.01.015. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611000160>
- [24] UKPATA, Joseph O., P.A.M. BASHEER a Leon BLACK. Slag hydration and chloride binding in slag cements exposed to a combined chloride-sulphate solution. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **195**, 238-248 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.055. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181832720X>
- [25] MIYATA, Shigeo. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1983, **31**(4), 305-311 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1346/CCMN.1983.0310409. ISSN 0009-8604. Dostupné z: <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2031/31-4-305.pdf>
- [26] Voltammetric detection of iodide after accumulation by Friedel's salt. *Electroanalysis*. 2001, **13**(4), 313-320. DOI: 10.1002/1521-4109(200103)13:4<313::AID-ELAN313>3.3.CO;2-H.
- [27] MA, Jiayu, Zhibao LI, Yuehua JIANG a Xiaoping YANG. Synthesis, characterization and formation mechanism of friedel's salt (FS: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) by the reaction of calcium chloride with sodium aluminate. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed* [online]. 2015, **30**(1), 76-83 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1007/s11595-015-1104-y. ISSN 1000-2413. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-015-1104-y>
- [28] VIEILLE, Laetitia, Isabelle ROUSSELOT, Fabrice LEROUX, Jean-Pierre BESSE a Christine TAVIOT-GUÉHO. Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 1. Reversible Thermal Behavior of Friedel's Salt: A Direct Observation by Means of High-Temperature in Situ Powder X-ray Diffraction. *Chemistry of Materials* [online]. 2003, **15**(23), 4361-4368 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1021/cm031069j. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm031069j>
- [29] *Determination of Chloride Ion Concentration by Titration (Mohr's Method)* [online]. b.r. [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: https://www.canterbury.ac.nz/media/documents/science-outreach/chloride_mohr.pdf
- [30] *Determination of Chloride Ion Concentration by Titration (Volhard's Method)* [online]. b.r. [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: http://www.chemteach.ac.nz/investigations/documents/chloride_volhard.pdf
- [31] DUTROW, B. a C. CLARK. *X-ray Powder Diffraction (XRD)* [online]. b.r. [cit. 2019-03-30].
- [32] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza* [online]. In: . b.r. [cit. 2019-03-30].
- [33] BEN HAHA, M., G. LE SAOUT, F. WINNEFELD a B. LOTHENBACH. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(3), 301-310 [cit. 2019-05-01]. DOI:

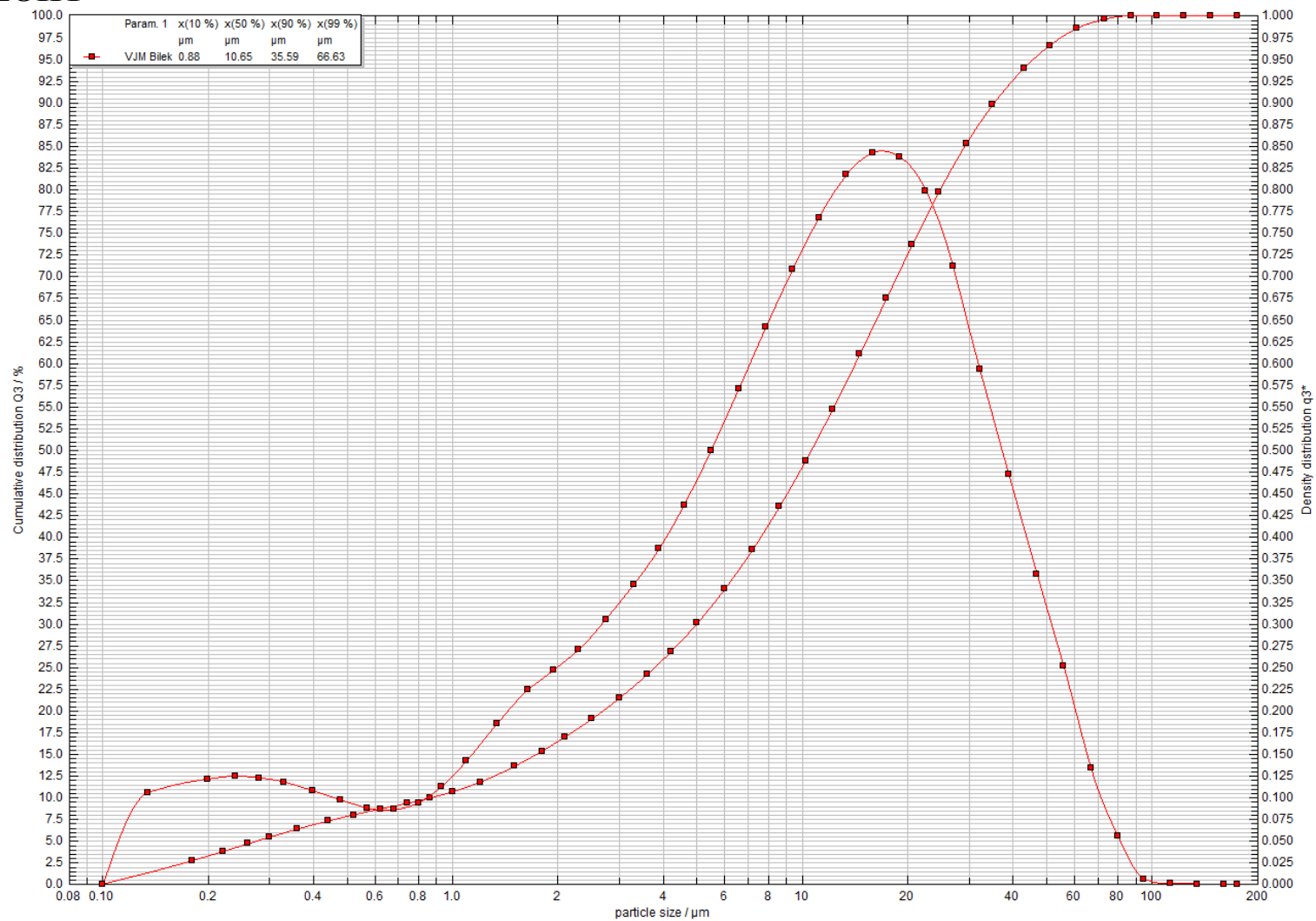
10.1016/j.cemconres.2010.11.016. ISSN 00088846. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002590>

- [34] SAKULICH, Aaron. *Characterization of environmentally-friendly alkali activated slag cements and ancient building materials*. Drexel University, 2009. ISBN 9781109629903.
- [35] FÖLDVÁRI, Mária. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Geological Institute of Hungary, 2011. ISBN 978-963-671-288-4.

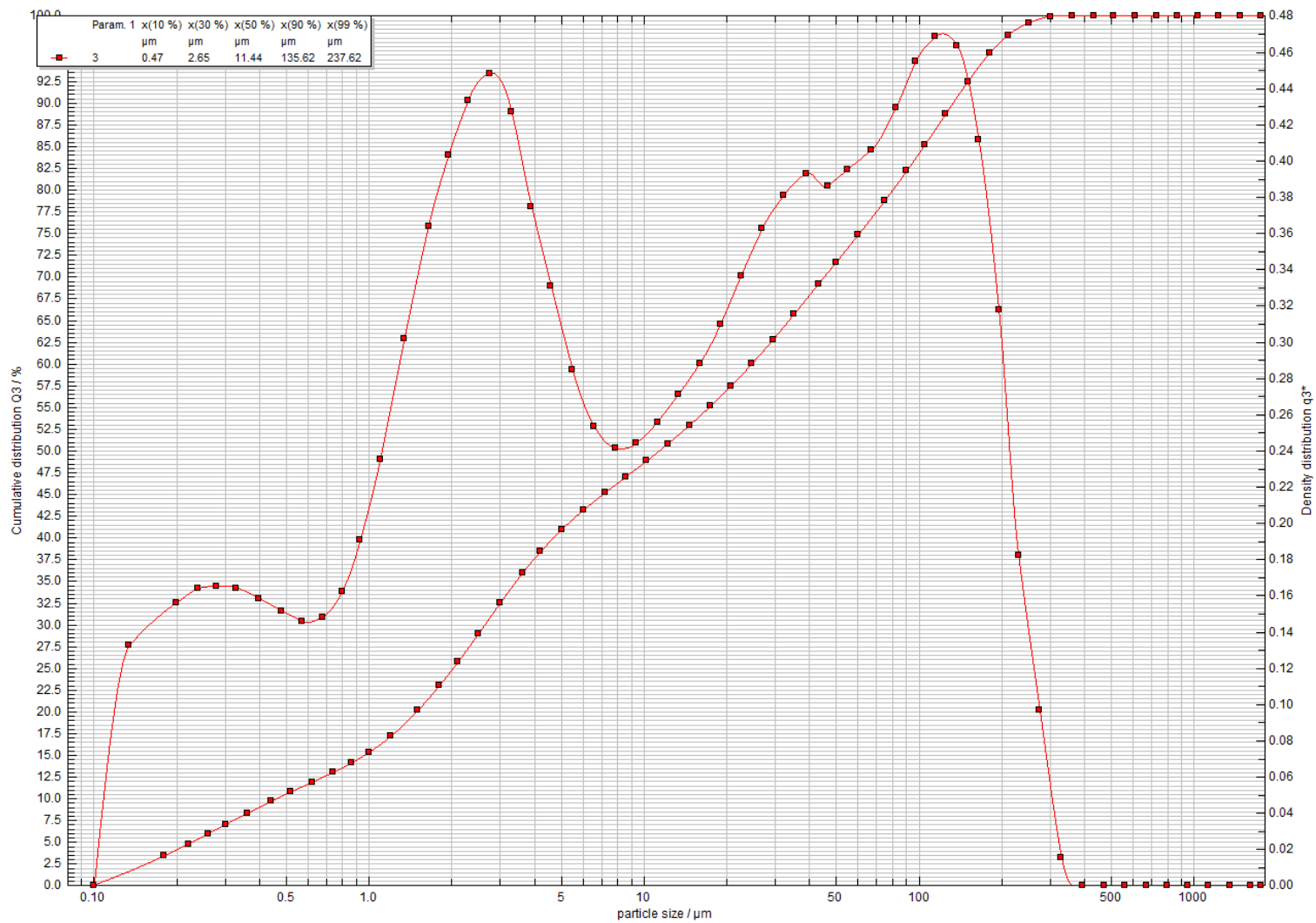
7 SEZNAM ZKRATEK

| | |
|---------------------------------|--|
| M | alkalický kov (K, Li, Na) |
| C ₂ AS ₂ | akermanit |
| C ₂ AS | gehlenit |
| CS ₂ | wollastonit |
| C ₂ S | dikalciumsilikát |
| CMS ₂ | diopsid |
| MA | spinel |
| M ₂ S | magnesiumsilikát |
| CMS | monticellit |
| C ₃ MS ₂ | merwinit |
| CAS ₂ | anorthit |
| C ₃ S | trikalciumsilikát |
| C-S-H | kalcium-silikát-hydrát |
| C ₄ AH ₁₃ | tetrakalcium-aluminium-hydrát |
| CBPD | cementářské bypassové odprašky |
| p.a. | pro analýzu |
| XRD | rentgenová difrakční analýza |
| Ms | křemičitý modul |
| CTL | chloride threshold level |
| LDH | layered double hydroxides |
| TG-DTA | termogravimetrická a diferenční termická analýza |

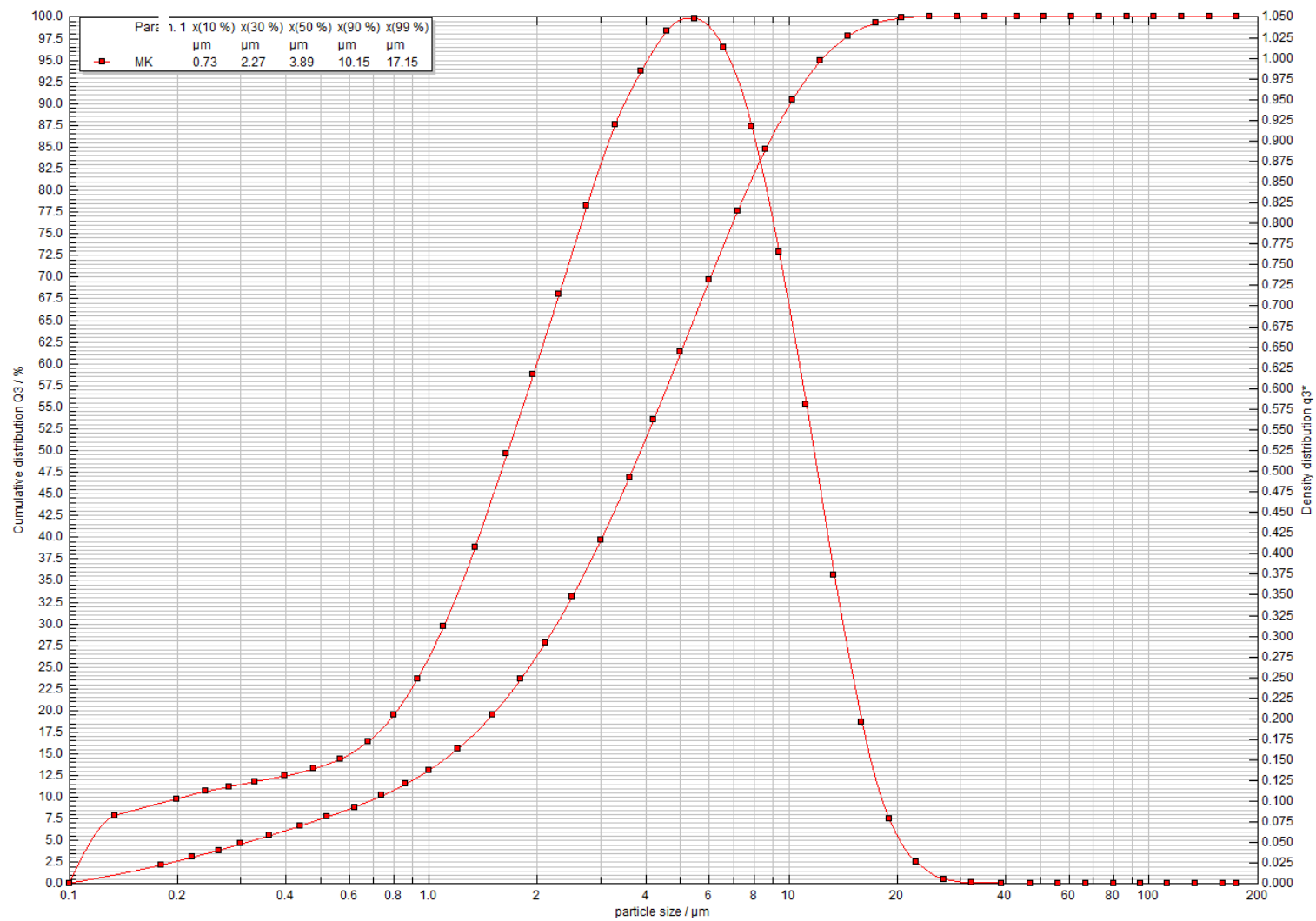
8 PŘÍLOHY



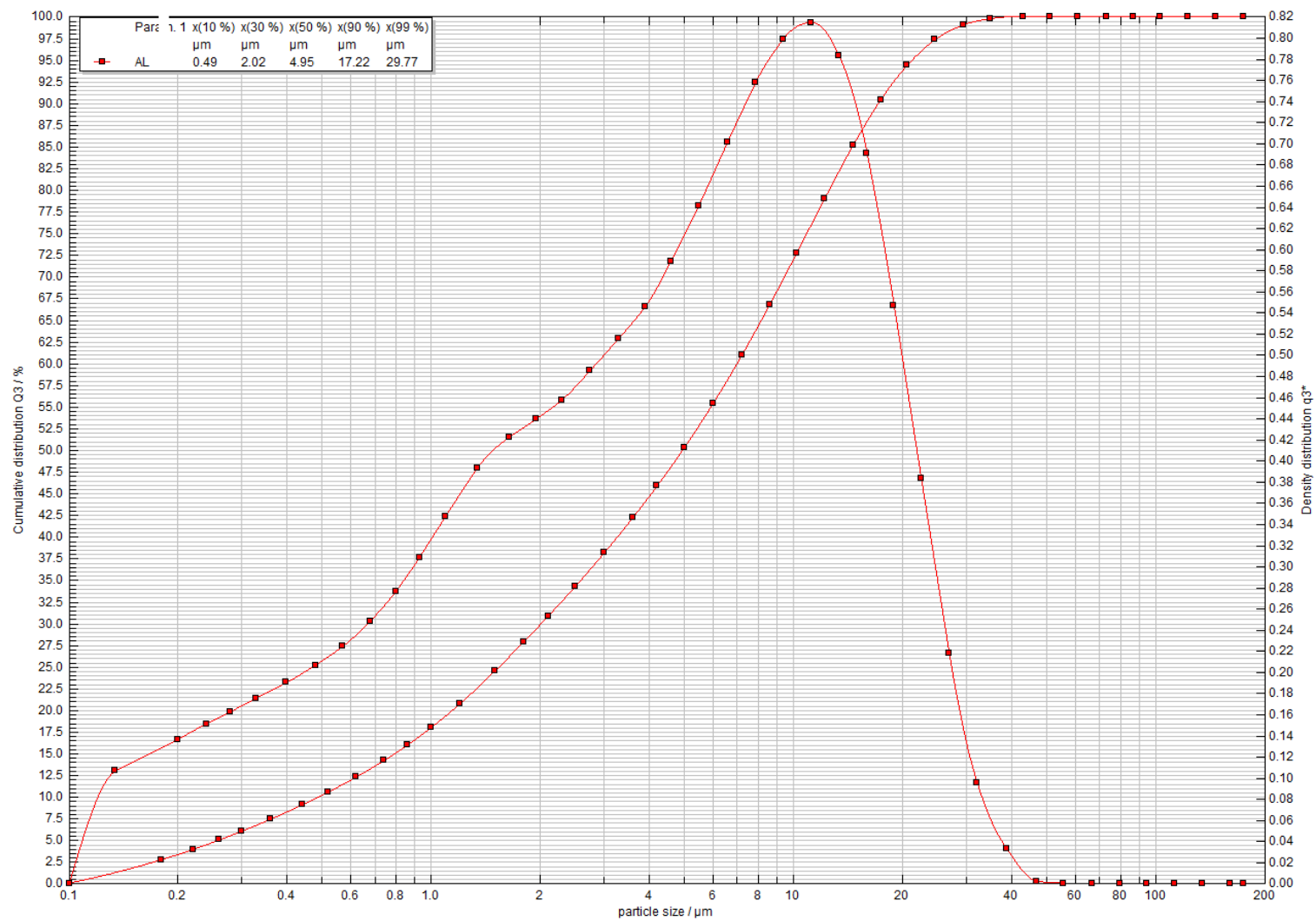
Obr. 18: Distribuce velikosti částic vysokopecní granulované strusky.



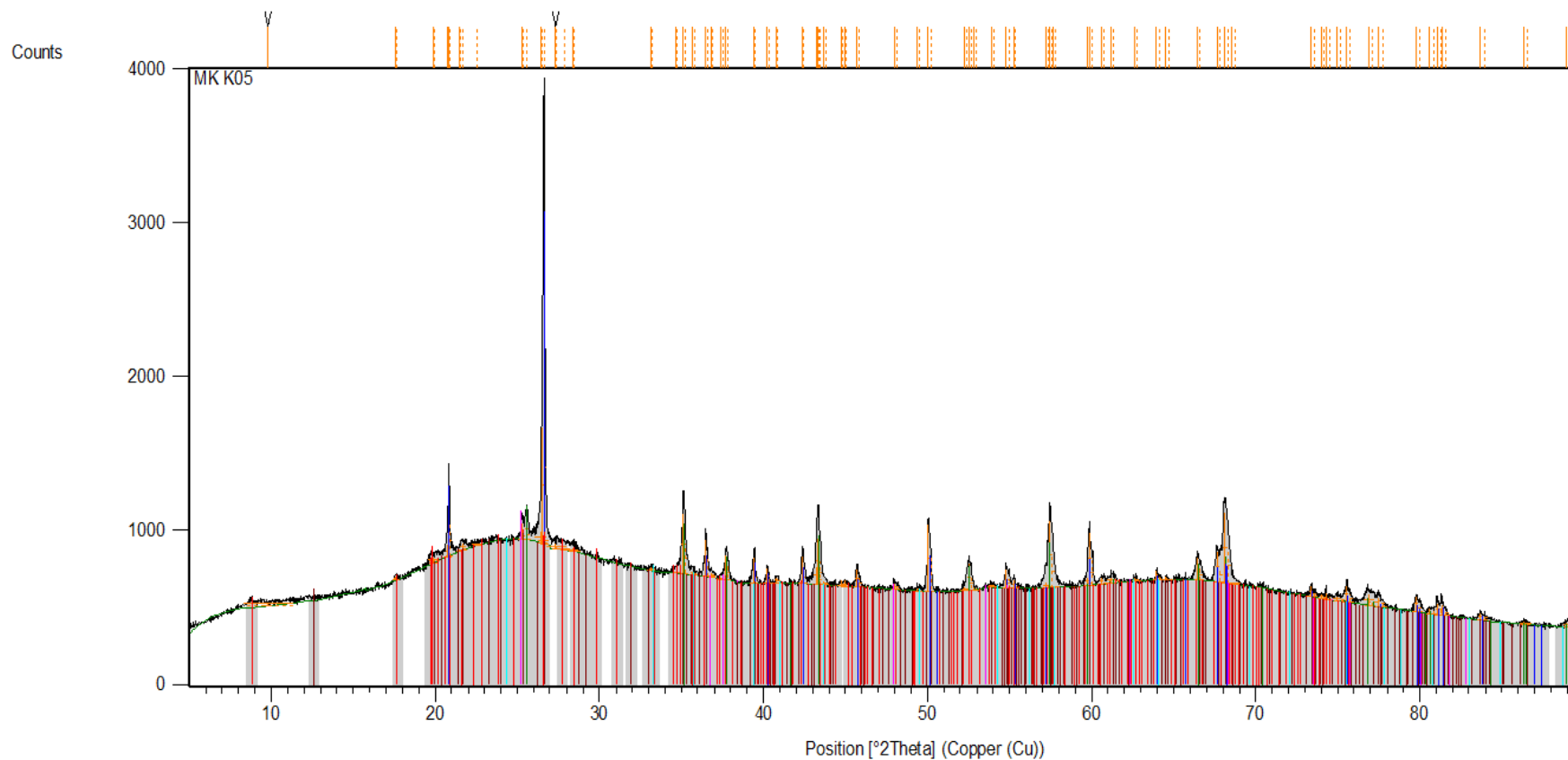
Obr. 19: Distribuce velikosti částic bypassových cementářských odprašků.



Obr. 20: Distribuce velikosti částic metakaolinu K05.

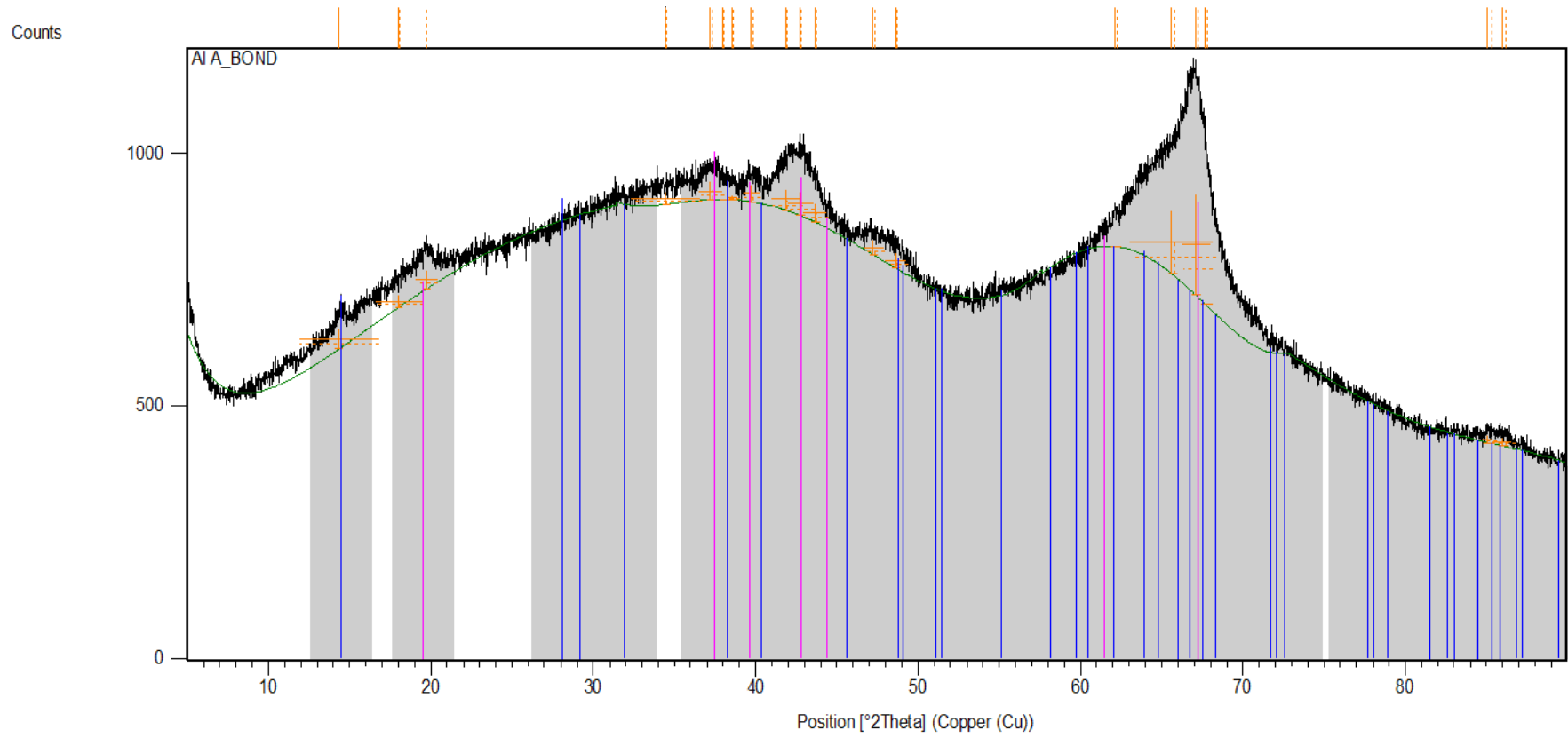


Obr. 21: Distribuce částic aluminy Alphabond 300.



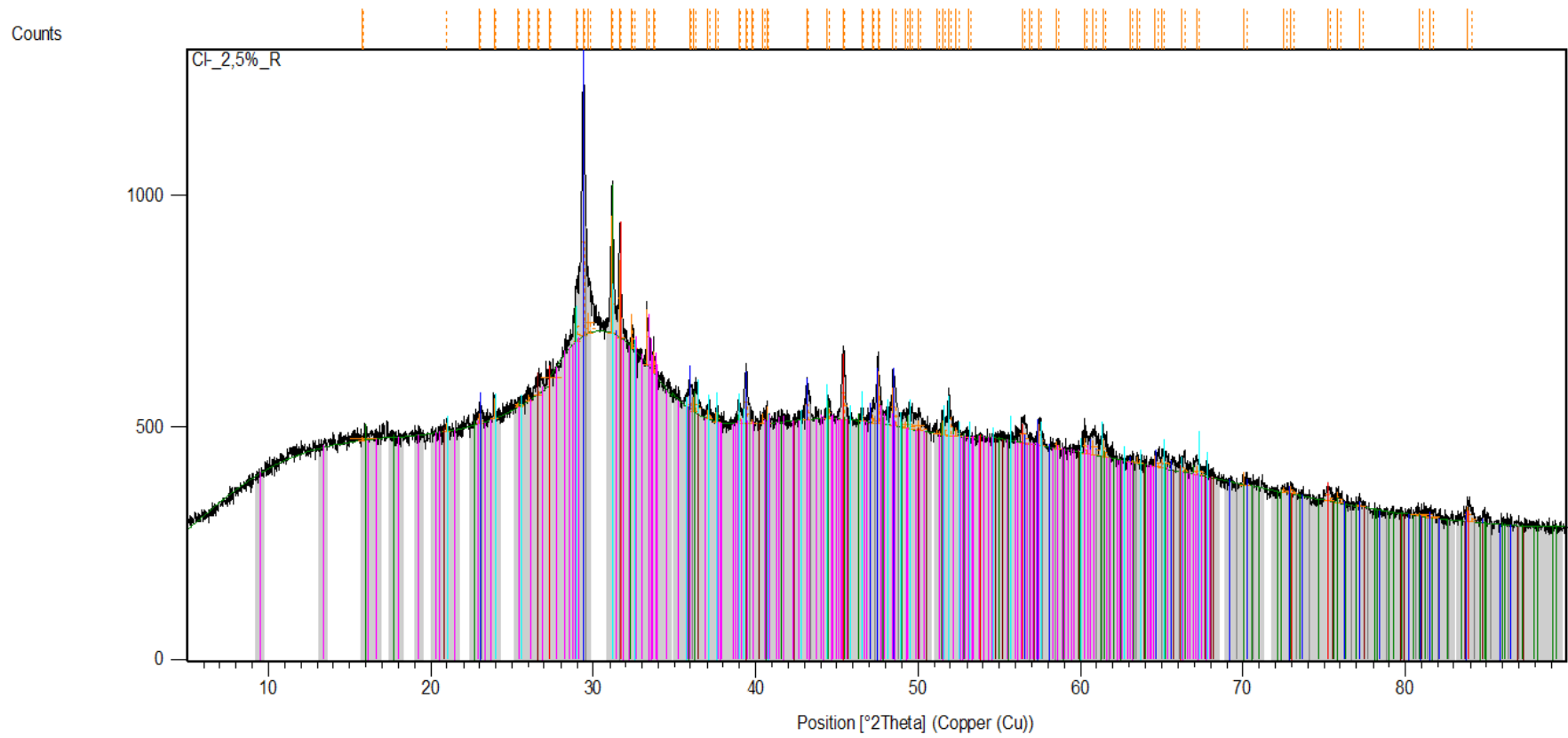
| Peak List |
|--|
| Al ₂ O ₃ ; Aluminum Oxide; SQ: 23 [%]; Corundum, syn; Rhombohedral; R-3c |
| Si O ₂ ; Silicon Oxide; SQ: 50 [%]; Quartz; Hexagonal; P3221 |
| Ti O ₂ ; Titanium Oxide; SQ: 3 [%]; Anatase; Tetragonal; I41/amd |
| K (Al ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃); Potassium Aluminum Silicate Hydroxide; SQ: 18 [%]; Illite; Monoclinic; C2/c |
| Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ; Aluminum Silicate Hydroxide; SQ: 5 [%]; Kaolinite 1\TA\RG; Anorthic; C1 |
| Fe ₂ O ₃ ; Iron Oxide; SQ: 1 [%]; Hematite, syn; Rhombohedral; R-3c |

Obr. 22: Rentgenogram metakaolinu K05.



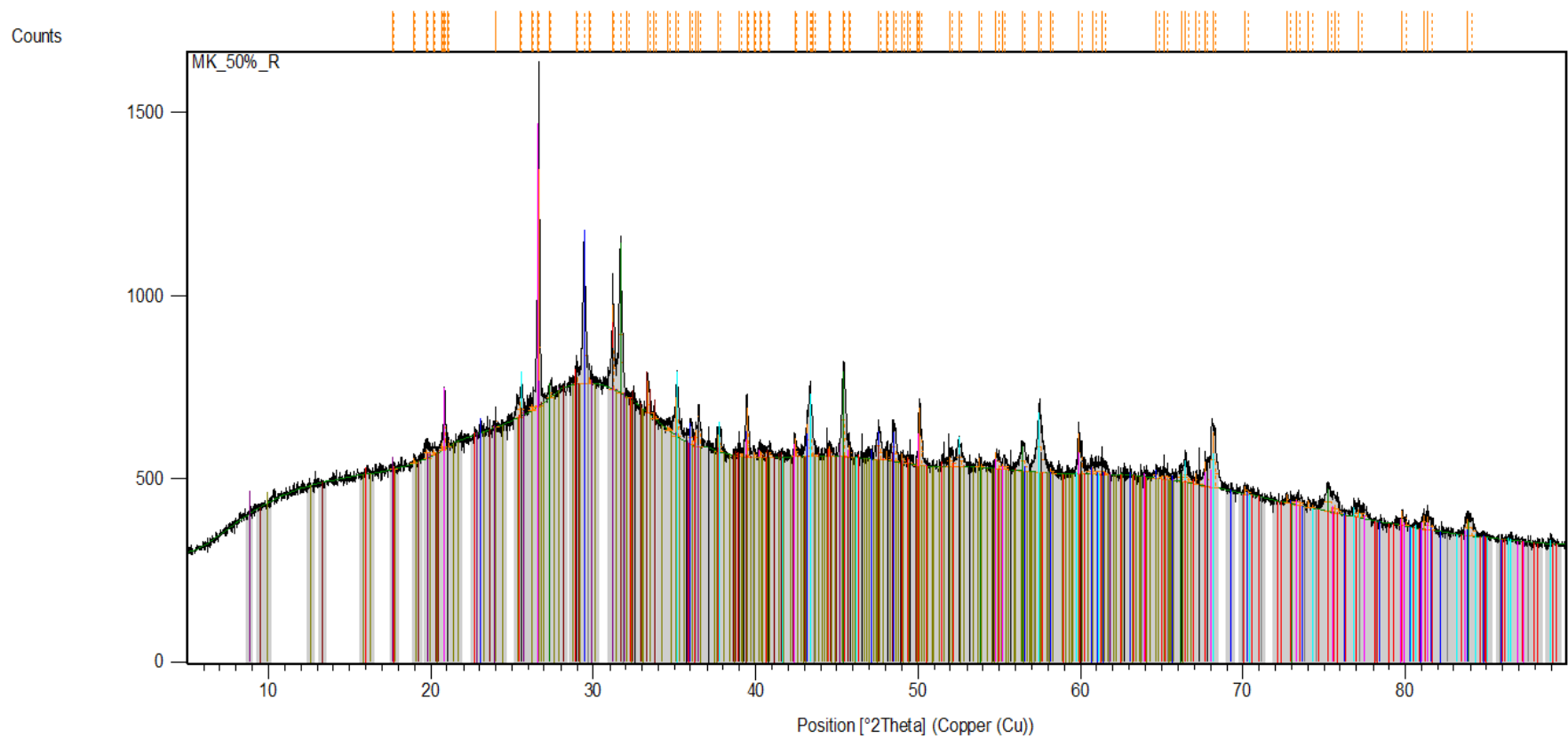
| Peak List | |
|--|--|
| Al O (OH); Aluminum Oxide Hydroxide; SQ: 0 [%]; Boehmite, syn, Orthorhombic; Cmc21 | |
| Al ₂ O ₃ ; Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Unknown | |

Obr. 23: Rentgenogram aluminy Alphabond 300.



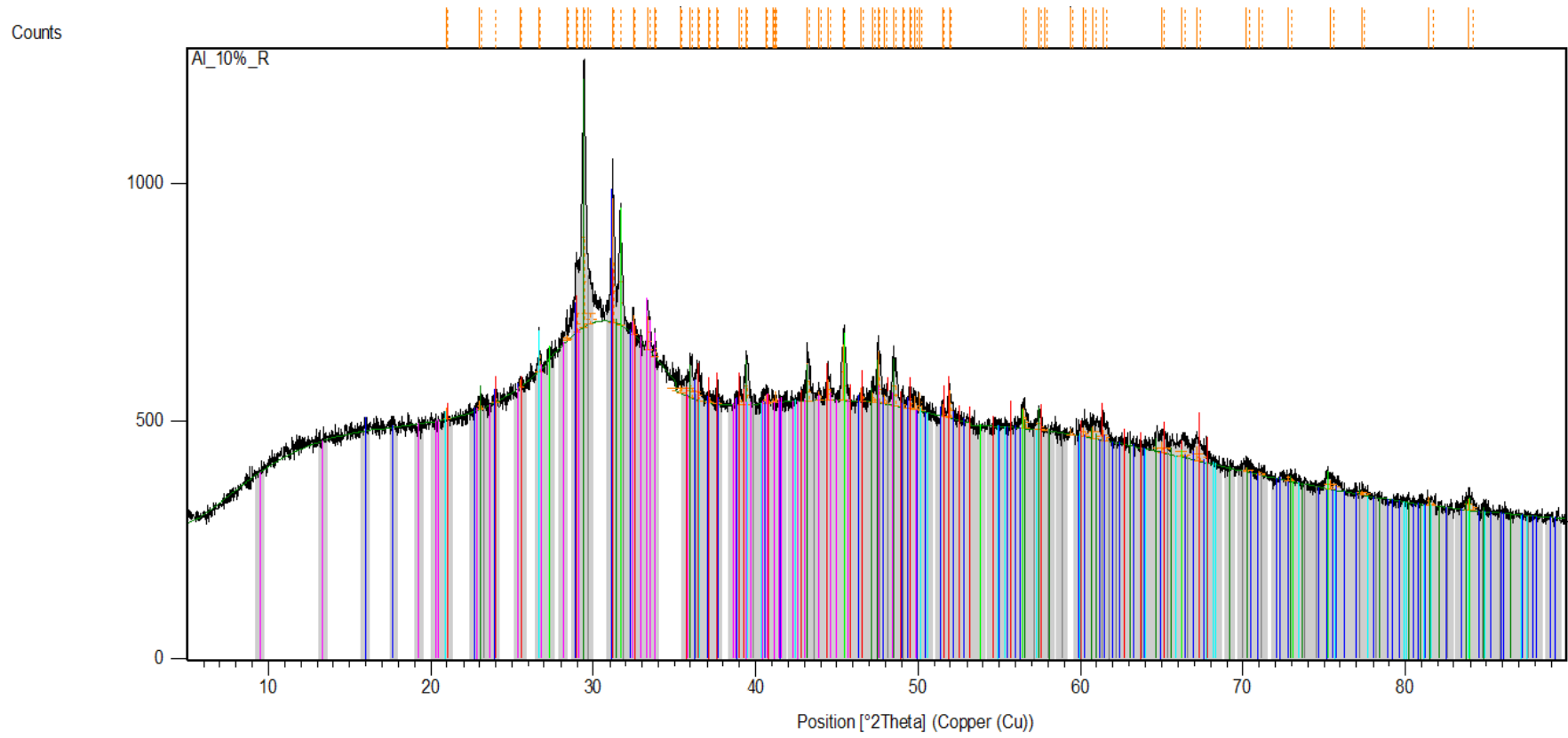
| Peak List |
|---|
| Ca ₂ Mg (Si ₂ O ₇); Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Akermanite, syn; Tetragonal; P-421m |
| Ca (C O ₃); Calcium Carbonate; SQ: 0 [%]; Calcite, syn; Rhombohedral; R-3c |
| Ca ₃ Mg (Si O ₄) ₂ ; Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Merwinite, syn; Monoclinic; P21/a |
| Ca ₈ Al ₂ Mg ₃ Si ₇ O ₂₈ ; Aluminum Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Melilite, syn; Tetragonal; P-421m |
| Na Cl; Sodium Chloride; SQ: 0 [%]; Halite, syn; Cubic; Fm-3m |
| Si O ₂ ; Silicon Oxide; SQ: 0 [%]; Quartz; Hexagonal; P3121 |
| (Mg _{0.64} Ca _{0.936}) (C O ₃); Magnesium Calcium Carbonate; SQ: 0 [%]; Calcite, magnesian; Rhombohedral; R-3c |

Obr. 24: Rentgenogram vysokopecní strusky bez příměsí.

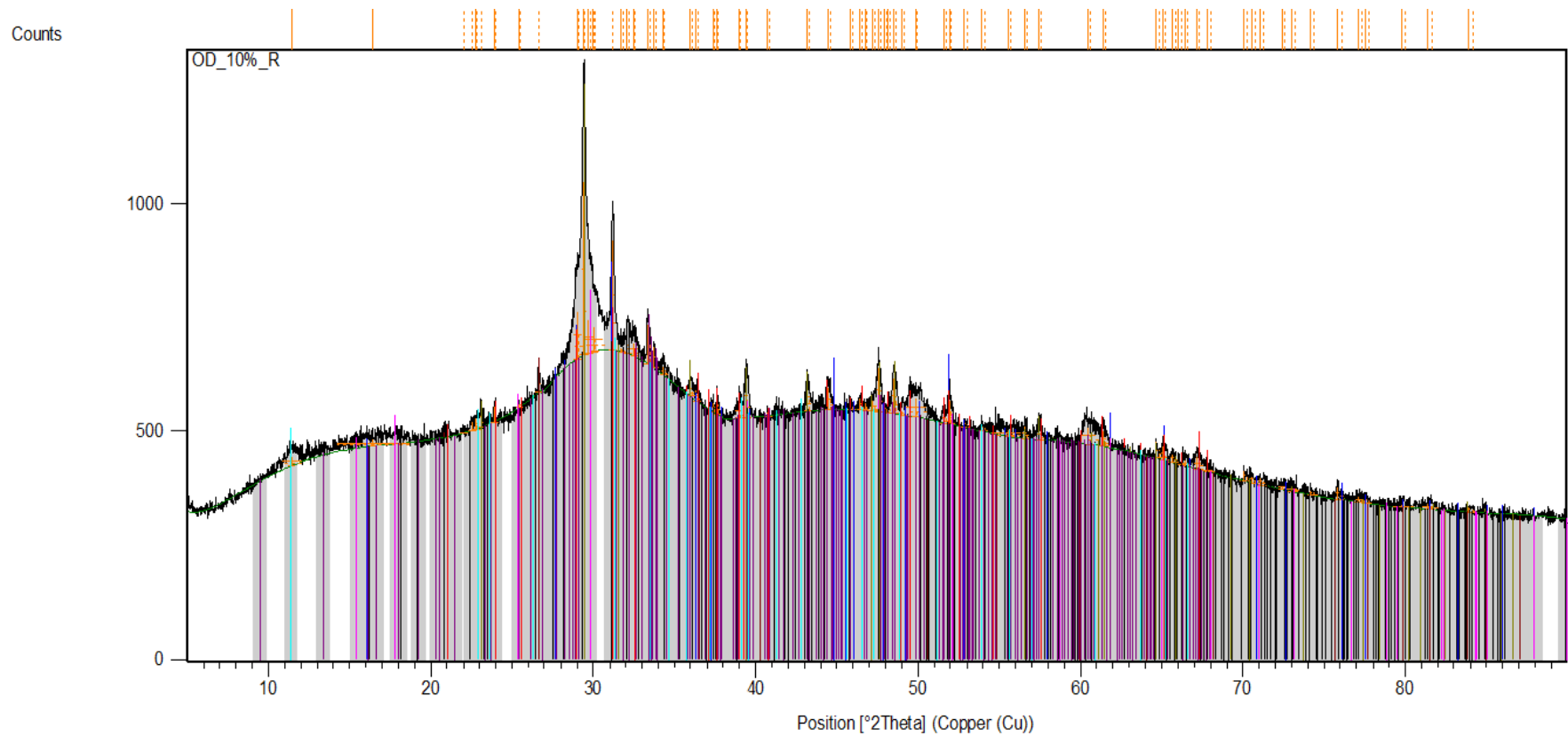


| Peak List |
|--|
| Na Cl; Sodium Chloride; SQ: 0 [%]; Halite, syn; Cubic; Fm-8m |
| Ca (C O3); Calcium Carbonate; SQ: 0 [%]; Calcite; Rhombohedral; R-3c |
| Si O2; Silicon Oxide; SQ: 0 [%]; Quartz; Hexagonal; P3121 |
| Al2 O3; Aluminum Oxide; SQ: 0 [%]; Corundum; Rhombohedral; R3c |
| Ca2 Mg (Si2 O7); Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Akermanite, syn; Tetragonal; P-421m |
| Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Merwinite, syn; Monoclinic; P21/a |
| (Ca Mg) C O3; Calcium Magnesium Carbonate; SQ: 0 [%]; Calcite, magnesian; Rhombohedral; R-3c |
| Ca8 Al2 Mg3 Si7 O28; Aluminum Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Mellite, syn; Tetragonal; P-421m |
| (K H3IO) Al2 Si3 Al O10 (OH)2; Potassium Aluminum Silicate Hydroxide; SQ: 0 [%]; Illite-2VTM\RG#1 [NR]; Monoclinic; C2/c |
| Al2 Si2 O3 (OH)4; Aluminum Hydroxide Silicate; SQ: 0 [%]; Kaolinite 1\TA\RG; Anorthic; P1 |

Obr. 25: Rentgenogram vysokopecní strusky s příměsí metakaolinu (50 %).

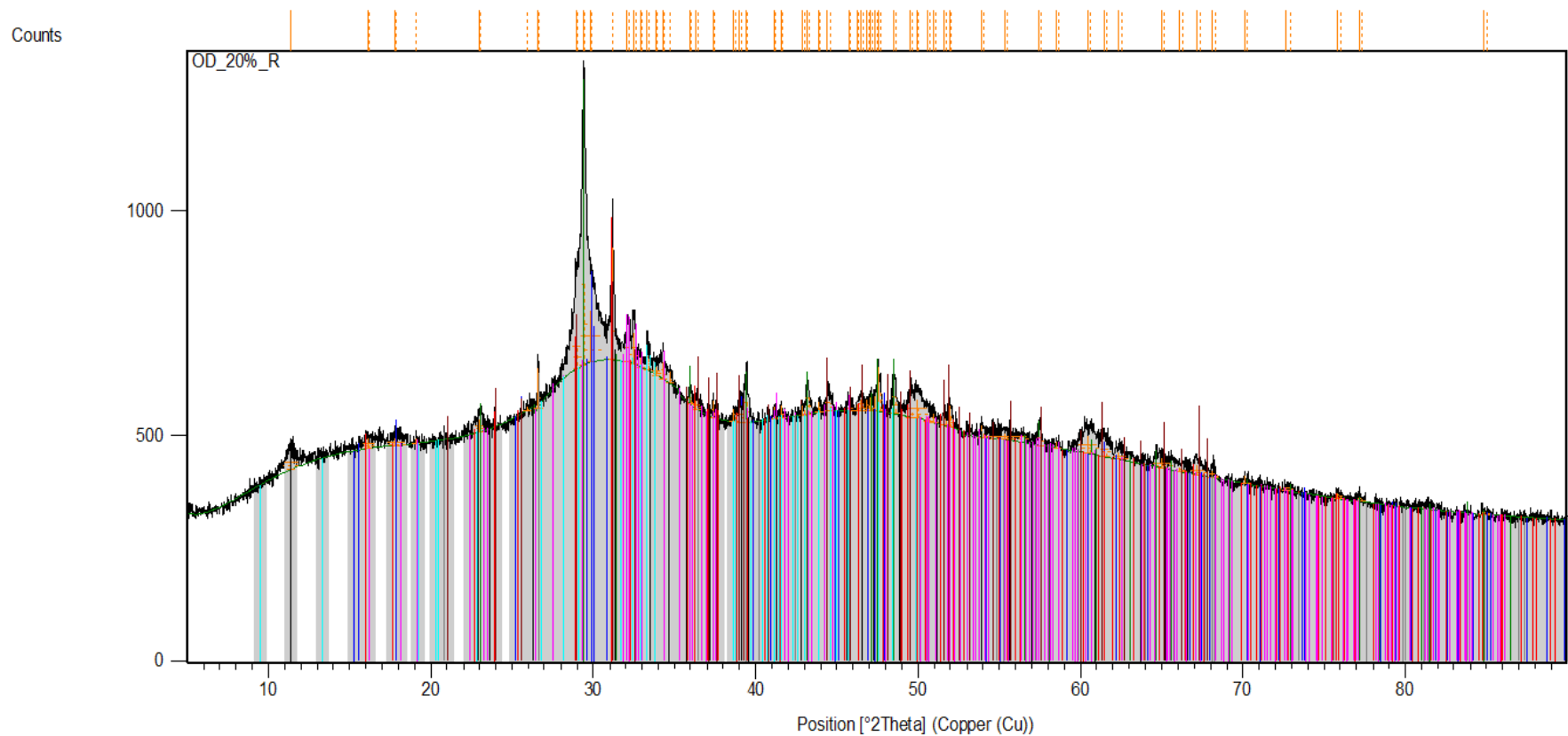


Obr. 26: Rentgenogram vysokopecní strusky s příměsí aluminy (10 %).



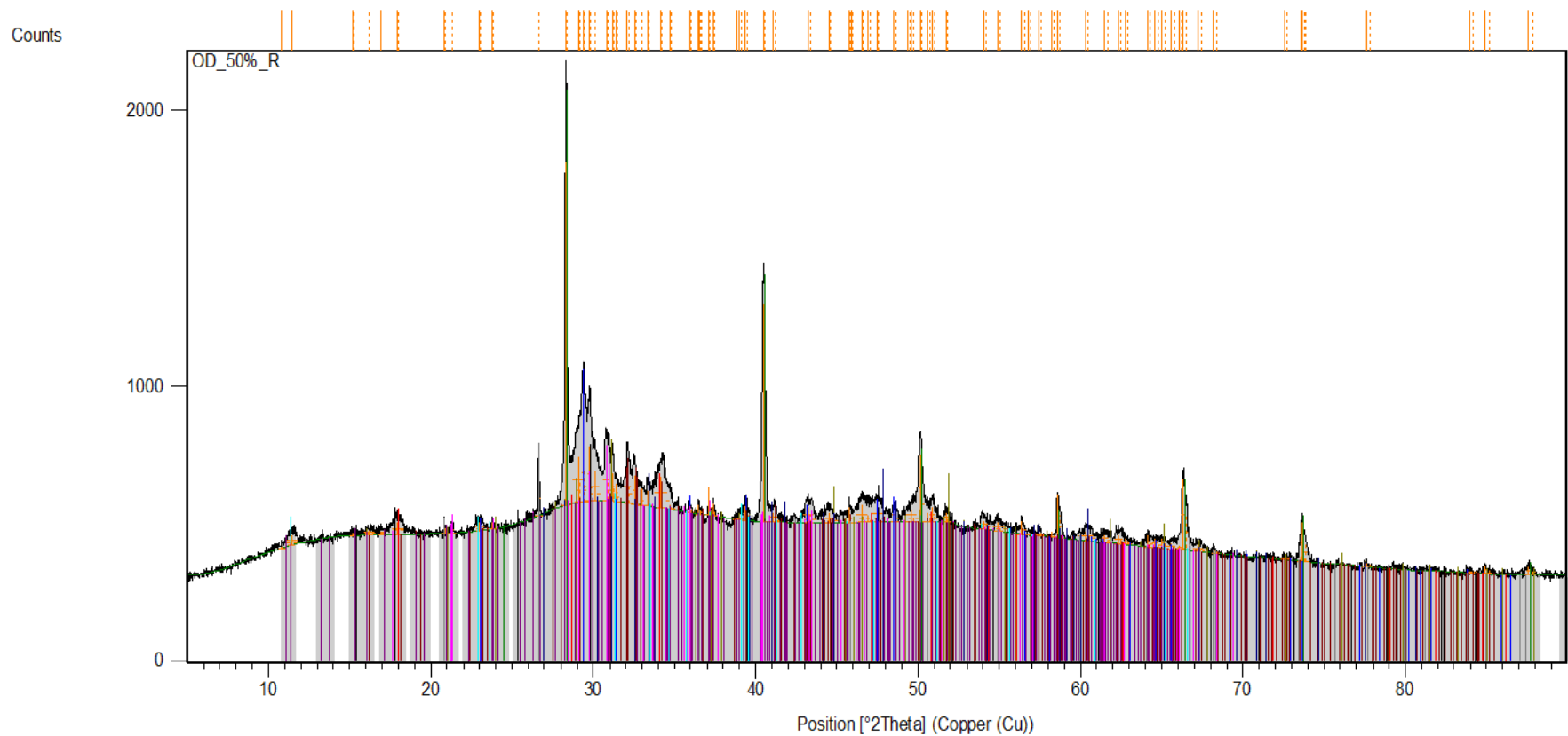
| Peak List |
|---|
| $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Akermanite; Unknown |
| $\text{K}(\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6)$; Potassium Aluminum Sulfate Hydroxide; SQ: 0 [%]; Alunite, Rhombohedral, R-3m |
| CaCO_3 ; Calcium Carbonate; SQ: 0 [%]; Calcite, Rhombohedral, R-3c |
| $\text{Ca}_8\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Si}_7\text{O}_{28}$; Aluminum Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Mellite, syn; Tetragonal, P-421m |
| SiO_2 ; Silicon Oxide; SQ: 0 [%]; Quartz, Hexagonal, P3121 |
| Ca_2SiO_4 ; Calcium Silicate; SQ: 0 [%]; Larnite, syn; Monoclinic, P21/n |
| $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$; Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Marwinite, syn; Monoclinic, P21/a |
| $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$; Calcium Aluminum Oxide Chloride Hydrate; SQ: 0 [%]; Hydrocalumite, syn; Monoclinic, P21/c |

Obr. 27: Rentgenogram vysokopecní strusky s příměsí cementářských odprašků (10 %).



| Peak List |
|--|
| Ca (C O3); Calcium Carbonate; SQ: 0 [%]; Calcite, syn; Rhombohedral; R-3c |
| K (Al3 (S O4)2 (O H)6); Potassium Aluminum Sulfate Hydroxide; SQ: 0 [%]; Alunite; Rhombohedral; R-3m |
| Ca2 Si O4; Calcium Silicate; SQ: 0 [%]; Larnite, syn; Monoclinic; P21/n |
| Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Merwinite, syn; Monoclinic; P21/a |
| Ca2 Mg (Si2 O7); Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Akermanite; Tetragonal; P-421m |
| Ca8 Al2 Mg3 Si7 O28; Aluminum Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Melilite, syn; Tetragonal; P-421m |
| Si O2; Silicon Oxide; SQ: 0 [%]; Quartz; Hexagonal; P3221 |
| Ca4 Al2 O6 Cl2 110 H2 O; Calcium Aluminum Oxide Chloride Hydrate; SQ: 0 [%]; Hydrocalumite, syn; Monoclinic; P21/c |

Obr. 28: Rentgenogram vysokopecní strusky s příměsí cementářských odprašků (20 %).



| Peak List |
|--|
| KCl: Potassium Chloride; SQ: 0 [%]; Sylvine; syn; Cubic; Fm-3m |
| CaCO3: Calcium Carbonate; SQ: 0 [%]; Calcite; syn; Rhombohedral; R-3c |
| K2SO4: Potassium Sulfate; SQ: 0 [%]; Arcanite; syn; Orthorhombic; Pnca |
| Ca(OH)2: Calcium Hydroxide; SQ: 0 [%]; Portlandite; syn; Hexagonal; P-3m1 |
| Ca2(SiO4): Calcium Silicate; SQ: 0 [%]; Larnite; Monoclinic; P21/n |
| SiO2: Silicon Oxide; SQ: 0 [%]; Quartz; Hexagonal; P3121 |
| K(Al3(SO4)2(OH)6): Potassium Aluminum Sulfate Hydroxide; SQ: 0 [%]; Alunite; Rhombohedral; R-3m |
| Ca4Al2O6(OH)2·10H2O: Calcium Aluminum Oxide Chloride Hydrate; SQ: 0 [%]; Hydrocalumite; syn; Monoclinic; P21/c |
| Ca2MgSi2O7: Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Akermanite; Unknown |
| Ca3Mg(SiO4)2: Calcium Magnesium Silicate; SQ: 0 [%]; Marwinite; Unknown |
| Al2(C6(CO)6)(H2O)16: Aluminum Carbide Oxide Hydrate; SQ: 0 [%]; Mellite; Tetragonal; I41/acd |

Obr. 29: Rentgenogram vysokopecní strusky s příměsí cementářských odprašků (50 %).