



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ZMĚNY ČÁSTIC STRUSKY BĚHEM JEJÍ ALKALICKÉ  
AKTIVACE**

CHANGES OF SLAG PARTICLES DURING ITS ALKALINE ACTIVATION

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Ludmila Pavlíčková**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1608/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Ludmila Pavlíčková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Změny částic strusky během její alkalické aktivace

### Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše
2. Pozorování změn částic strusky (velikost, morfologie atd.) v čase během její aktivace roztokem hydroxidu, vodním sklem a pro srovnání i vodou
3. Pozorování vývoje mikrostruktury zejména v raných fázích reakce

### Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

-----  
Ludmila Pavlíčková  
student(ka)

-----  
Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.  
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá změnami částic strusky během její alkalické aktivace. Změny částic strusky a průběh alkalické aktivace se mění v závislosti na použitém aktivátoru, a proto byly připraveny suspenze vysokopecní strusky v hydroxidu sodném, vodním skle, uhličitanu sodném a pro srovnání i ve vodě. Z těchto suspenzí byly ve zvolených časových intervalech (5 min, 30 min, 1 hod, 2 hod, 5 hod a 24 hod) izolovány vzorky strusky pro analýzy velikosti částic a měrného povrchu metodou BET. Před i po zatuhnutí byla mikrostruktura vzorků pozorována elektronovým mikroskopem. Pro lepší představu o reakčních procesech byl ze suspenzí izolován pórový roztok, jehož složení bylo analyzováno optickou emisní spektrometrií v indukčně vázaném plazmatu, a hydratace byla sledována pomocí izotermické kalorimetrie.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with changes of slag particles during its alkaline activation. The altered parts of the slag as well as the course of the alkaline activation varies depending on the activator used, and therefore suspensions of blast furnace slag in sodium hydroxide, water glass, sodium carbonate and, for comparison, in water were prepared. Slag particles were isolated from these suspensions at selected time intervals (5 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h and 24 h) for particle size analysis and evaluation of BET specific surface. After solidification, the microstructure of the samples was observed using an electron microscope. To better assess the reaction processes, the pore solution was isolated from the suspensions and its composition was analyzed using optical emission spectrometry in inductively coupled plasma. The hydration process was monitored using isothermal calorimetry.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Alkalicky aktivovaná struska, voda, hydroxid sodný, vodní sklo, uhličitan sodný, hydratace, kalorimetrie

## **KEYWORDS**

Alkali-activated slag, water, sodium hydroxide, waterglass, sodium carbonate, hydration, calorimetry

PAVLÍČKOVÁ, Ludmila. *Změny částic strusky během její alkalické aktivace* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-26]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131470>.  
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.  
Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

### **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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*

*Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D., za jeho čas při práci v laboratořích a také rady a pomoc při vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Petru Hrubému za pomoc v laboratoři, Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D., za analýzu vzorků na rastrovacím elektronovém mikroskopu, Ing. Radoslavu Novotnému Ph.D., za kalorimetrickou analýzu a Ing. Jakubu Kříkalovi za stanovení složené pórových roztoků metodou ICP-OES. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mým rodičům a snoubenci za psychickou podporu během celého studia.*

1	ÚVOD .....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	Vysokopecní struska .....	7
2.1.1	Původ.....	7
2.1.2	Rozdělení dle zpracování.....	7
2.1.3	Složení .....	8
2.2	Alkalické aktivátory .....	8
2.2.1	Vodní skla.....	9
2.2.2	Hydroxidy .....	9
2.2.3	Uhličitany .....	9
2.3	Alkalická aktivace strusky .....	10
2.3.1	Rozpouštění .....	11
2.3.2	Vznik hydratačních produktů .....	12
2.3.3	Struktura hlavních hydratačních produktů .....	13
2.3.4	Role alkalického aktivátoru při alkalické aktivaci strusky .....	15
2.4	Použité metody.....	17
2.4.1	Izotermická kalorimetrie.....	17
2.4.2	Laserová difrakce .....	18
2.4.3	BET.....	19
2.4.4	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	21
3.1	Použité materiály .....	21
3.1.1	Vysokopecní granulovaná struska .....	21
3.1.2	Alkalické aktivátory .....	21
3.1.3	Demineralizovaná voda .....	21
3.2	Příprava struskových past a práce s nimi .....	21
3.2.1	Příprava aktivačních roztoků .....	21
3.2.2	Příprava pasty alkalicky aktivované strusky .....	22
3.2.3	Izolace pevné složky.....	23
3.2.4	Izolace pórového roztoku .....	24
3.3	Instrumentální metody .....	26
3.3.1	Stanovení distribuce velikosti částic.....	26
3.3.2	Stanovení měrného povrchu metodou BET.....	26

3.3.3	Rastrovací elektronová mikroskopie .....	26
3.3.4	Složení pórového roztoku .....	26
4	VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE .....	27
4.1	Kalorimetrie .....	27
4.2	Změny distribuce velikosti částic strusky v různých prostředích .....	28
4.3	BET .....	31
4.4	SEM .....	31
4.5	ICP .....	37
5	ZÁVĚR.....	39
6	POUŽITÉ ZDROJE .....	40
7	Seznam použitých zkratk.....	44
8	PŘÍLOHY.....	48
8.1	Příloha č. 1: Výstupy stanovení distribuce velikosti částic strusky v různých prostředích samostatnými objektivy.....	48

# 1 ÚVOD

Cement se používá jako základní surovina při výrobě betonu. Poptávka po betonu, tedy i cementu se neustále zvyšuje. Zvyšování spotřeby cementu má za následek zvyšování produkce oxidu uhličitého. Z průmyslově produkovaného  $\text{CO}_2$  tvoří celosvětově právě produkce cementu až 8 %. K vývinu oxidu uhličitého dochází při výrobě cementu jak rozkladem vstupních surovin při jeho výrobě, tak i hořením použitého paliva. Z tohoto důvodu je snahou alespoň v některých aplikacích nahradit cement jiným materiálem [1]. Jednou z možností jsou alkalicky aktivované materiály, mezi něž patří alkalicky aktivovaná vysokopecní granulovaná struska, kterou se zabývá tato bakalářská práce. Vysokopecní granulovaná struska se v dnešní době využívá jako částečná náhrada cementu, resp. slínku, a to zejména v cementech třídy CEM III dle EN 197-1.

Vysokopecní granulovaná struska se chová jako latentně hydraulická látka, takže v cementech působí jako jejich aktivní složka, avšak reaguje poměrně pomalu. K rychlejší reakci dochází po smíchání s alkalickými aktivátory, kdy díky vysokému pH dochází k jejímu rychlému rozpouštění a po přesycení kapalně fáze ke tvorbě reakčních produktů. Na průběh alkalické aktivace strusky, jejím rozpouštěním počínaje a charakterem hydratačních produktů konče, má zásadní vliv použitý alkalický aktivátor. K velmi intenzivním reakcím dochází zejména v raných stádiích alkalické aktivace strusky a tyto změny mají přímý dopad na reologické vlastnosti, tuhnutí a další parametry, avšak zdaleka vše není důkladně probádáno. Cílem této práce je tedy pozorování změn částic strusky v čase během její alkalické aktivace.

V první části této práce je popsán teoretický úvod k tématu této bakalářské práce. Jsou zde popsány vlastnosti vysokopecní granulované strusky a aktivátorů. Dále se podrobněji popisuje průběh alkalické aktivace, rozpouštění, vznik a struktura hydratačních produktů. Posledními kapitolami v teoretické části je shrnutí základů použitých instrumentálních metod. Druhá část této bakalářské práce je experimentální. V jejím úvodu jsou popsány základní vlastnosti použitých materiálů a následuje popis tvorby vzorků a jejich zpracování. V poslední části jsou uvedeny a diskutovány získané výsledky, které se shrnují v závěru práce.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Vysokopecní struska

Struska byla používána již ve starověkém Římě, při úpravě povrchových cest. Ve stavebnictví našla struska své využití již v 18. století. Dalším milníkem pro strusku bylo 19. století, kdy se začala uplatňovat jako přísada do betonu či jako hydraulické pojivo. Produkce strusky se zvýšila až na počátku dalšího století, a to z důvodu využití strusky do asfaltových povrchů silnic a cest [2, 3, 4].

V dnešní době se vysokopecní struska využívá ve směsných cementech, a to zejména pro výrobu cementů třídy CEM III, kde může dle EN 197-1 tvořit až 95 %. Tyto cementy jsou charakteristické odolností vůči síranům a chloridům, pomalejším, ale dlouhodobým nárůstem pevností, a nižším hydratačním teplem ve srovnání s cementem třídy CEM I [5].

#### 2.1.1 Původ

Vysokopecní struska vzniká při výrobě železa ve vysokých pecích. Do vysoké pece se kromě železné rudy a koksu přidávají struskotvorné přísady, které snižují teplotu tání hlušiny a chrání železo před zpětnou oxidací. Mezi struskotvorné přísady patří hematit, magnetit, ilmenit, siderit, vápenec či dolomit. Roztavená vsázka se usazuje u dna. Roztavená struska má nižší hustotu než železo, a proto se usazuje nad roztaveným železem. Struska se odpichuje a dále proudí do struskových pánví, kde se zpracovává [6].

#### 2.1.2 Rozdělení dle zpracování

Zpracováním železné rudy ve vysoké peci vzniká kromě taveniny železa také tavenina vysokopecní strusky. V závislosti na následném procesu zpracování roztavené strusky, zejména v závislosti na použitém způsobu chlazení, se rozlišují tyto typy strusky [7, 8]:

- Vzduchem chlazená vysokopecní struska  
Tekutá struska se nalije do lože a za okolních podmínek se pomalu chladí. Po zchlazení se vytvoří krystalická a tvrdá struska. Ta se následně rozdrťí a proseje. Rozdrcená struska má hranaté částice, jejichž povrch může být drsný, porézní až skelný. Existuje variabilita ve fyzikálních vlastnostech vysokopecní strusky v závislosti na procesu výroby železa.
- Expandovaná nebo napěněná vysokopecní struska  
Roztavená struska se ochladí, ale k urychlení tuhnutí se využije kontrolované množství vody, páry či vzduchu. Urychlením tuhnutí se vytvoří lehký expandovaný nebo napěněný produkt. Pěnová struska se odlišuje od vzduchem chlazené relativně vysokou porozitou a nízkou objemovou hmotností. Drcená expandovaná struska má zrna přibližně krychlového tvaru, ale oproti strusce chlazené vzduchem má drsnější povrch a vyšší porozitu.
- Peletizovaná vysokopecní struska  
Tekutá struska se prudce ochladí vodou a vzduchem v rotujícím bubnu. Touto metodou se nevyrábí pevná hmota, ale spíše pelety, jež jsou zaoblené a mají hladký povrch. Peletizovaná struska se odlišuje od chlazené vzduchem a expandované nižší pórovitostí a absorpcí vody.

- Granulovaná vysokopecní struska

Granulovaná vysokopecní struska se získává rychlým ochlazením vodou, díky čemuž vznikne její sklovitý stav. Při tomto postupu je minimalizována krystalizace a vytváří se úlomky o velikosti pískových zrn. Struktura je ovlivněna složením strusky a teplotou při chlazení. Granulová struska se mele na jemné částice přibližně velikosti cementu a právě při výrobě portlandského cementu se hojně využívá.

### 2.1.3 Složení

Složení vysokopecní strusky se liší dle jejího druhu. Chemické složení se obvykle vyjadřuje v oxidech, kdy základními složkami jsou oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ), oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxid vápenatý ( $\text{CaO}$ ) a oxid hořečnatý ( $\text{MgO}$ ). Tyto oxidy tvoří kolem 95 % z celkového složení strusky. Mezi další složky, které může struska obsahovat, patří síra (S), oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), oxid manganatý ( $\text{MnO}$ ), oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) či oxid fosforečný ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Obsah těchto složek ve strusce je menší než jedno procento [9].

Granulovaná vysokopecní struska se získává rychlým ochlazením, jak již bylo zmíněno výše. Díky rychlému ochlazení se vytvoří skelná fáze složená asi ze 40 % oxidem křemičitým. Dále se ve vysokopecní granulované strusce v menším zastoupení (obvykle méně než 15 %) vyskytují i fáze krystalické. Mezi ně patří merwinit, melilit či akermanit. Hydratační vlastnosti závisí na obsahu skelné fáze. Při vyšším obsahu se vyznačuje lepší hydratací [10].

## 2.2 Alkalické aktivátory

Alkalické aktivátory se využívají k chemickému procesu alkalické aktivace. K alkalické aktivaci dochází při pH vyšší než 12, což znamená v silně zásaditém prostředí. Smísením strusky a vhodného aktivátoru se vytvoří materiál, který vyniká svými vlastnostmi, např. pevností, trvanlivostí a nižším dopadem na životní prostředí. Alkalické aktivátory ovlivňují hydrataci i konečné produkty, proto je důležité jejich složení a koncentrace. Využití aktivátorů se liší v závislosti na vlastnostech strusky. Pokud bude struska obsahovat vyšší množství akermanitu ( $\text{C}_2\text{MS}$ ), využívá se jako aktivátor uhličitán sodný. Naopak pokud je struska bohatá na gehlenit ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), použije se hydroxid sodný. Mezi nejlepší aktivátory patří vodní sklo [11, 12].

Alkalické aktivátory jsou obvykle hydroxidy alkalických kovů (Me) a jejich soli, které se dělí do šesti skupin dle chemického složení:

- hydroxidy alkalických kovů:  $\text{MeOH}$
- nekřemičitanové soli slabých kyselin a silných zásad:  $\text{Me}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{PO}_4$
- nekřemičitanové soli silných kyselin:  $\text{Me}_2\text{SO}_4$
- křemičitany:  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$
- hlinitokřemičitany:  $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$
- hlinitany:  $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Nejvíce se využívají hydroxidy, křemičitany a uhličitany. Obvykle se používají sodné, protože jsou levnější než draselné [9].

### 2.2.1 Vodní skla

Roztok křemičitanu sodného se nazývá vodní sklo zapisované vzorcem  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  [12]. Oxid křemičitý se může vyskytovat v roztoku v různě protonované monomerní formě  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , ale také polymerizuje do větších celků [12, 13].

Průmyslové sodné vodní sklo má molární poměr 1,6–3,3  $\text{SiO}_2$  : 1  $\text{Na}_2\text{O}$ . Tento podíl se nazývá silikátový modul  $M_s$ . Určuje různé fyzikální a chemické vlastnosti, např. pH nebo viskozitu. Stupeň polykondenzace roste s rostoucím silikátovým modulem. Přidáním hydroxidu sodného dochází ke snížení silikátového modulu a ke zvýšení pH. V *Tab. 1* lze pozorovat hodnoty pH vodního skla v závislosti na modulu [10, 13].

*Tab. 1. Hodnoty pH roztoků vodního skla různých modulů [13]*

$M_s$	3,35	2,59	2,07	1,69	0,99
pH	11,2	11,8	12,6	13,3	13,9

V průmyslu patří vodní sklo k hojně používaným chemikáliím. Dosahovat může i více než 40 % sušiny. V takovém případě má vodní sklo vysokou viskozitu. Viskozita se mění dále v závislosti na křemičitém modulu – při konstantním množství  $\text{Me}_2\text{O}$  s rostoucím křemičítým modulem vzrůstá. Vodní sklo využívané v průmyslu, má vysokou hodnotu pH. Používá se v práškové formě i ve formě roztoků. Další vlastností práškové formy je hygroskopičnost a v důsledku toho dochází k reakci přidávkem vody. Využívá se pro výrobu lepidel, pojiv, detergentů nebo zvyšuje pevnost cementů a betonů. V pojivu zvyšuje odolnost proti kyselinám a ohni [10, 13].

### 2.2.2 Hydroxidy

Nejběžnějším alkalickým aktivátorem v této kategorii je hydroxid sodný. Kromě kapalně formy se nachází i v různých formách pevného stavu (perličky, vločky atd.) [9].

Existuje šest hydrátů hydroxidu sodného:  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Množství vázané vody se snižuje se vzrůstající koncentrací hydroxidu sodného. Rozpouštěním  $\text{NaOH}$  se uvolňuje teplo. Rozpouštěcí teplo při koncentraci hydroxidu do 15 % mírně stoupá, nad tuto koncentraci klesá. Viskozita roztoku  $\text{NaOH}$  vzrůstá s rostoucí koncentrací. Viskozita je dále závislá na teplotě. Při nižších teplotách viskozita klesá [9].

Hydroxid sodný se využívá jako urychlovač při hydrataci cementu. Hydroxid snižuje pevnost v cementu po 7 až 14 dnech hydratace. Většinou se hydroxid využívá jako roztok [9].

### 2.2.3 Uhličitan

Uhličitan sodný patří do skupiny uhličitanových aktivátorů. Vyskytuje se ve formě bílého bezvodého prášku či granulátu. V závislosti na čistotě může obsahovat přes 99 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , což odpovídá přibližně 58 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . Uhličitan sodný se rozděluje podle objemové hmotnosti, tvaru a velikosti částic na lehkou sodu o objemové hmotnosti  $510\text{--}620 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  a těžkou sodu o objemové hmotnosti  $960\text{--}1060 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , ostatními fyzikálními a chemickými vlastnosti se však tyto formy neliší [9].

V přírodě se uhličitan sodný vyskytuje v minerálech, které se nachází v mělkých mokřadech zásaditých jezer. Často koexistují s různými chloridy a sírany. Průmyslový

uhličitan sodný se získává Solvayovým procesem. Jako vedlejší produkty vznikají chlorid vápenatý a chlorid sodný [9].

Uhličitan sodný se nachází ve třech hydrátech:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Rozpustnost uhličitanu sodného roste s rostoucí teplotou až do 35,4 °C. Od této hodnoty se rozpustnost uhličitanu snižuje. Při rozpouštění bezvodého uhličitanu sodného a monohydrátu se uvolňuje teplo, zatímco rozpouštěním heptahydrátu a dekahydrátu je teplo absorbováno. Rozpouštěcí teplo roste s rostoucí koncentrací vznikajícího roztoku. Z tohoto vyplývá, že koncentrovaný roztok uhličitanu sodného při ředění vodou absorbuje teplo, čímž se sníží teplota [9].

Uhličitan sodný nachází v průmyslu velmi široké uplatnění. V rámci stavebnictví se používal jako přísada do portlandského cementu. V malých dávkách působí jako urychlovač hydratace cementu, zatímco při vyšších dávkách jako retardér [7, 8].

Roztok, který obsahuje uhličitan sodný, má vysoké pH kolem 12 [15].

### 2.3 Alkalická aktivace strusky

Alkalické aktivátory se mohou používat třemi způsoby: rozpouštění v záměsové vodě, mletý se struskou nebo smíchání s mletou struskou před přidáním do vody. Povaha a dávka aktivátoru může ovlivnit hydratační mechanismus, produkty i mikrostrukturu struskových cementů [9], a proto je alkalická aktivace včetně vznikajících produktů v této kapitole popsána jen obecně. Odlišnosti typické pro již zmíněné alkalické aktivátory i vznikající produkty jsou rozebrány v kapitole následující.

Alkalická aktivace je v zásadě dvoustupňový proces. V prvním kroku se díky vysokému pH rozpouští sklovité fáze struskových částic. Ve druhém kroku vzájemně reagují rozpouštěné ionty a dochází k nukleaci, růstu a srážení pevných produktů. Rychlost chemické reakce se zvýší dvojnásobně až čtyřnásobně při zvýšení teploty o 10 °C. Zvýšením teploty tedy dochází k urychlení hydratace a k významnému vývoji struktury a vlastností alkalicky aktivované strusky [9, 16].

Hlavním produktem je kalcium-aluminát-silikát-hydrát (C-A-S-H), ale přítomny mohou být i aluminoferitové fáze (AFm), hydrotalcit a další. Vedlejší produkty, jako jsou AFm nebo strätlingit –  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ , lze detekovat v některých pastách, naopak v některých pastách být detekovány nemusí. Například strätlingit vzniká ze strusek bohatých na hliník a s nízkým obsahem hořčíku [16, 17].

Hlavním produktem při aktivaci uhličitanem sodným je v počátečních stádiích gaylussit. Obvykle je detekován během prvních dvou dnů, během kterých se opět rozpouští za vzniku jiných hydratačních produktů, například hydrotalcitu. Postupem času dochází ke zvýšení koncentrace vápenatých iontů a začíná se srážet C-A-S-H gel [18].

Sloučeniny obsahující vápník se liší rozpustností, viz *Tab. 2*. Hydroxid vápenatý má vyšší rozpustnost než C-S-H, C-A-H či C-A-S-H gel, a proto nemůže dojít k jeho vysrážení [19, 20].

Na průběh hydratace má vliv složení vysokopecní strusky a použitý aktivátor. Vysokopecní strusky se liší v závislosti na složení železné rudy, ze které se získává. Použitý aktivátor ovlivňuje již výše zmíněnou hydrataci, ale také složení vedlejších produktů či tvorbu mikrostruktury, čímž ovlivňuje pevnost a další vlastnosti [9, 17].

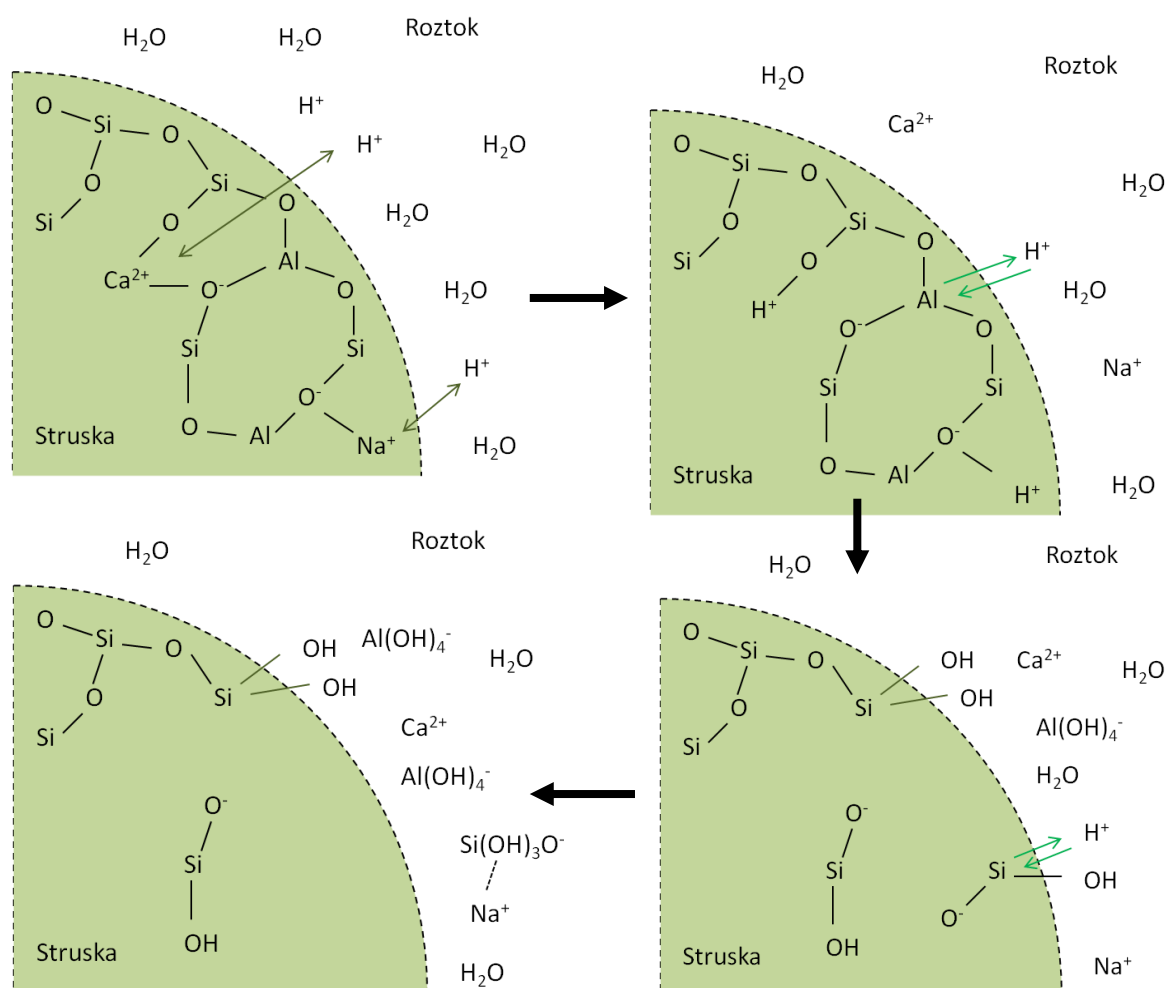
Tab. 2: Součin rozpustnosti vápenatých sloučenin [12]

Sloučenina	Součin rozpustnosti
Ca(OH) <sub>2</sub>	5,5 · 10 <sup>-6</sup>
C-S-H	1,0 · 10 <sup>-24</sup> až 10 <sup>-14</sup>
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	3,2 · 10 <sup>-28</sup>
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	8,1 · 10 <sup>-52</sup>
CaCO <sub>3</sub>	2,8 · 10 <sup>-9</sup>
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,0 · 10 <sup>-29</sup>
CaF <sub>2</sub>	2,7 · 10 <sup>-11</sup>
CaHPO <sub>4</sub>	1,0 · 10 <sup>-7</sup>

### 2.3.1 Rozpouštění

Skelnou síť strusky tvoří křemičitanové a hlinitanové tetraedry, zatímco ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin (Ca, Na a Mg) tuto strukturu modifikují [4][2].

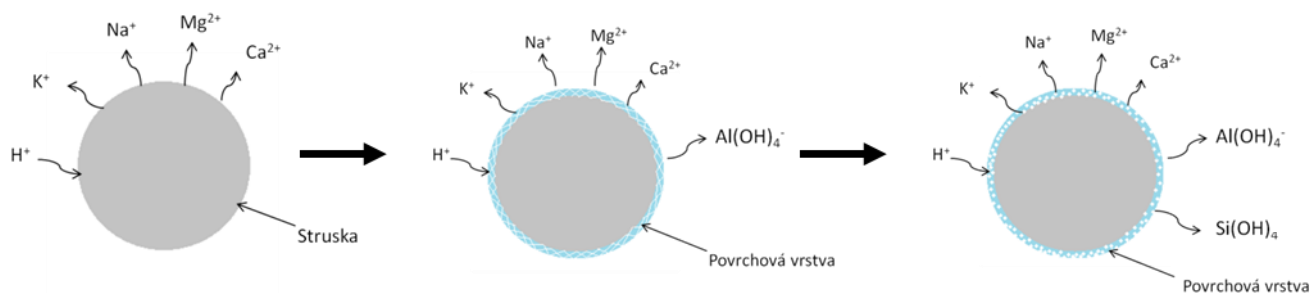
Rozpouštění strusky lze rozdělit do několika kroků (viz Obr. 1.):



Obr. 1. Schematický náčrt rozpouštění strusky [4]

Pro rozpouštění je důležitý dostatek OH<sup>-</sup>, který způsobí rozpad vazeb Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si a Me-O (Me = Mg, Ca), což je patrné z prvního kroku obrázku (viz Obr. 1).

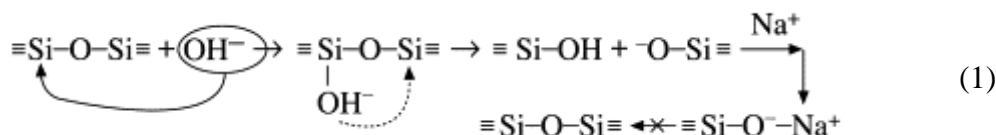
Ve druhém kroku lze pozorovat uvolnění Ca a Mg, protože vazby Me–O jsou slabší než Si–O či Al–O. Uvolněním alkalických iontů do roztoku se na povrchu strusky vytvoří vrstva bohatá na hliník a křemík (viz *Obr. 2*). Velikost vrstvičky ovlivňuje rychlost rozpouštění. Při silnější vrstvě dochází k průchodu prvků přes vrstvu pomaleji. Ve třetím kroku (viz *Obr. 1*) dochází k hydrolyze Al–O–Si a Si–O–Si. Vazebná energie Al–O je menší než Si–O, a proto se Al rozpouští snadněji než Si. Rozpuštěním hliníku dochází ke změně координаčního stavu křemíku, což jeho rozpouštění zrychluje. Rozpouštění tak může probíhat do hloubky [4, 9, 19].



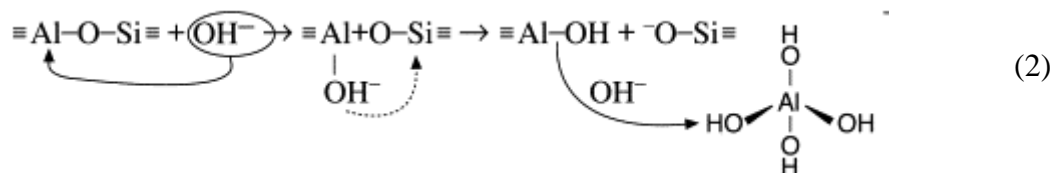
*Obr. 2. Schematický náčrt rozpouštění strusky – tvorba povrchové vrstvy [4]*

### 2.3.2 Vznik hydratačních produktů

Glukhovskij popisuje alkalickou aktivaci pomocí tří fází: destrukce-koagulace, koagulace-kondenzace a kondenzace-krystalizace. V první fázi hydroxidové anionty přerušují vazby Si–O–Si. Hydroxidové anionty svoji elektronovou hustotu rozdělují kolem atomů křemíku, díky čemuž dochází k oslabení vazby Si–O–Si. Výsledkem přerušování těchto vazeb je silanol (–Si–OH) a sialát (–Si–O<sup>–</sup>). Přítomnost alkalického kationtu neutralizuje výsledný záporný náboj. Vzniká vazba Si–O<sup>–</sup>Na<sup>+</sup> brání reverzi na siloxan [21]. Tyto procesy znázorňuje rovnice (1).

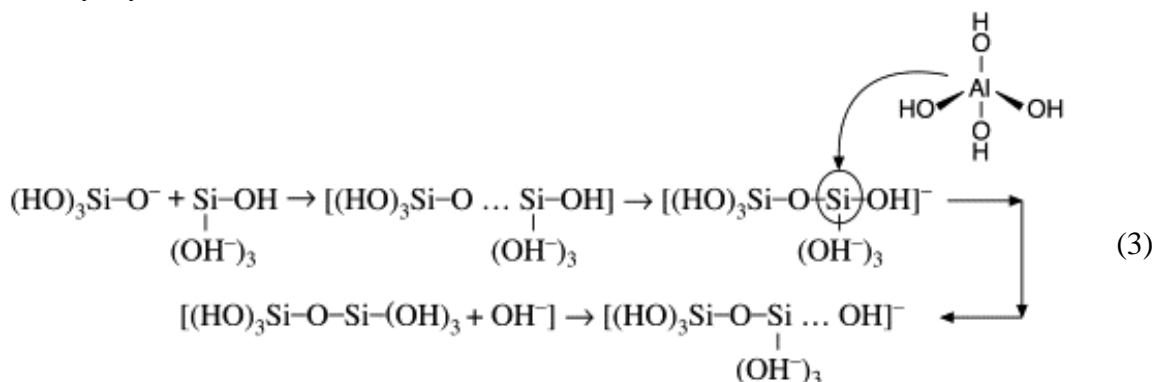


Obdobným způsobem štěpí hydroxidové anionty vazbu Si–O–Al. Protože vazebná energie Al–O je menší než energie vazby Si–O, ze strusky se snadněji rozpouští hliník. Dochází ke vzniku hydroxohlinitanů Al(OH)<sub>4</sub><sup>–</sup> jak je znázorněno v rovnici (2) [21].



Ve druhé fázi „koagulace-kondenzace“ [21] dochází vzhledem k vysokým koncentracím rozpuštěných iontů k jejich polykondenzaci a vznikají koagulované struktury. Křemičitanové monomery spolu reagují za vzniku dimerů a vytváří se vazby Si–O–Si. Dimery podléhají reakci s monomery a vznikají polymery. Tato fáze je katalyzována hydroxidovými anionty.

Při polymeraci kyseliny křemičité se vytváří shluky, které rostou všemi směry, a vytvoří se koloidní částice. Hlinitany se rovněž účastní polymerace, přičemž isomorfně nahrazují křemičitanový čtyřstěn, viz rovnice (3).



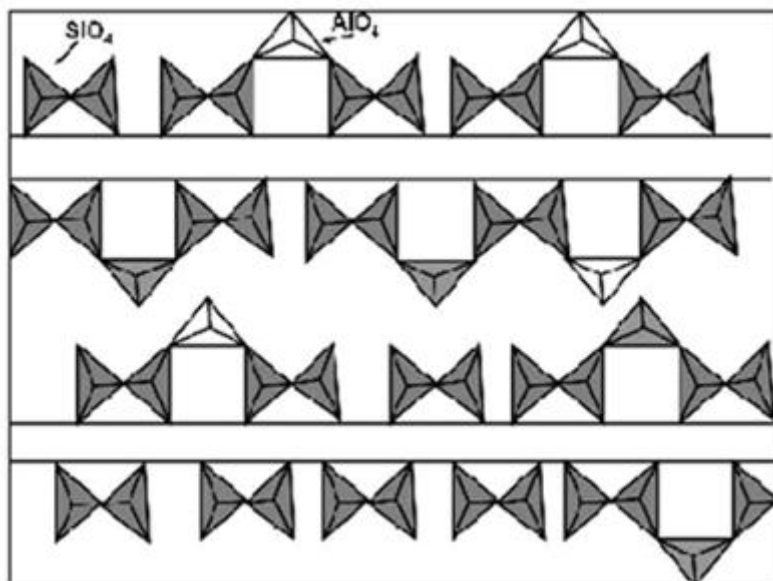
Ve třetí fázi „kondenzace-krystalizace“ pokračují kondenzační reakce a dochází ke tvorbě a růstu pevných reakčních produktů. Složení těchto produktů je ovlivněno mineralogií i chemickým složením vstupních surovin, použitým alkalickým aktivátorem a podmínkami vytvrzování [21].

### 2.3.3 Struktura hlavních hydratačních produktů

Jak již bylo výše zmíněno hlavním produktem při alkalické aktivaci je amorfní C-A-S-H gel. Struktura C-A-S-H gelu (viz *Obr. 3*) se skládá z lineárních křemičitanových řetězců, mezi kterými se nachází středová vrstva CaO. Ve struktuře se opakuje pravidelný vzor uspořádání křemičitanových tetraedrů tak, že vždy dva jsou spojeny svým vrcholem do párů, které jsou vzájemně propojeny můstkovými tetraedry. Některé můstkové křemičitanové tetraedry jsou nahrazeny hlinitanovými, přičemž vzniklá nerovnováha náboje je kompenzována pohlcením  $\text{Na}^+$ . V některých místech můstkové tetraedry chybí, takže jednotlivé řetězce C-A-S-H gelu mají konečnou délku [22, 23, 24].

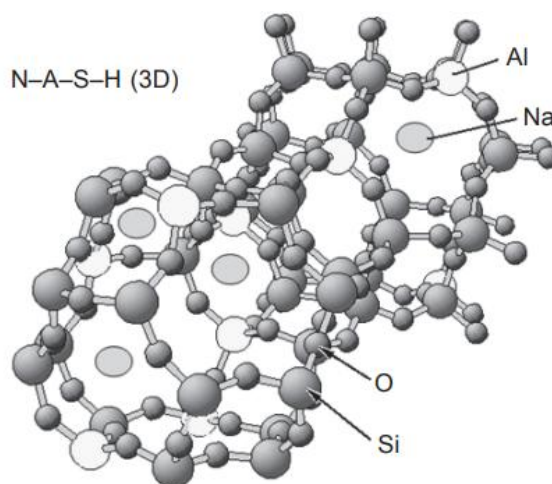
C-A-S-H gel není stechiometricky definovaná sloučenina, mění se v závislosti na poměru C/S, který je ovlivněn složením strusky. C-A-S-H gel vytvořený při aktivaci strusky hydroxidem sodným má vyšší poměr C/S a má uspořádanější strukturu než při aktivaci křemičitanem sodným, neboť u druhého jmenovaného je vyšší dostupnost křemičitanů v pórovém roztoku. Poměr A/S může dosáhnout hodnoty až 0,2, který naznačuje vysoký stupeň náhrady hliníku za křemík ve struktuře, jejichž vrstvy jsou díky tomu vzájemně více provázené. Byl zjištěn lineární nárůst poměru A/C s poměrem S/C v jednofázovém C-A-S-H gelu [16, 17, 23].

Mezi vlastnosti patří velký měrný povrch, jehož hodnoty závisí na způsobu vzniku a nacházejí se v rozsahu  $100\text{--}700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [14].



Obr. 3. Struktury C-A-S-H gelu [22]

Pokud je v systému nedostatek vápenatých iontů, dochází ke vzniku N (K)-A-S-H gelů, kdy se neváže  $\text{Ca}^{2+}$ , ale  $\text{Na}^+$  ( $\text{K}^+$ ). Použitý kation, teplota či přítomnost oxidu ovlivní stupeň reakce. Struktura N-A-S-H gelu (Obr. 4) se může lišit, záleží na různých faktorech, které jsou uvedeny níže [22]:



Obr. 4. 3D struktura N-A-S-H gelu [21]

- Pokud gel obsahuje nábojově neutrální strukturu, je charakterizován uspořádáním, které připomíná zeolity a příbuzné aluminosilikátové materiály.
- Záporný náboj vzniklý při nahrazení hliníku křemíkem se neutralizuje kationty alkalických kovů. Kation se neváže přímo s hliníkem, ale s atomy kyslíku, které hliník obklopují.
- Alkalický kation a poměr Si/Al určují podrobnosti lokálního uspořádání.
- Voda je přítomná v nano- a makropórech gelu, ale není zde chemicky vázaná. Vzájemný podíl těchto pórů závisí na složení a tepelné historii vzorku.

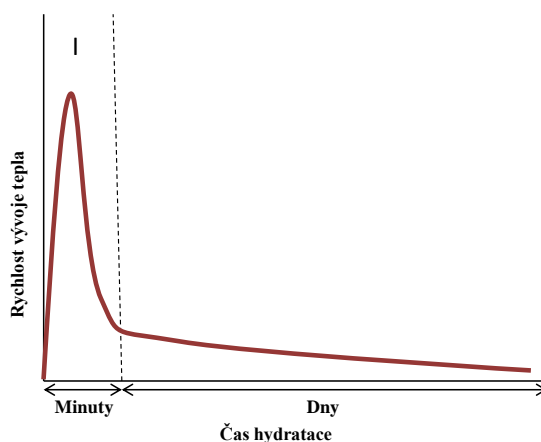


- Termodynamické a sterické faktory brání k vytvoření vazby Al-O-Al. Tetraedricky koordinovaný hliník se snaží obklopit čtyřmi křemičitanovými tetraedry a plně se tak zabudovat do struktury.

### 2.3.4 Role alkalického aktivátoru při alkalické aktivaci strusky

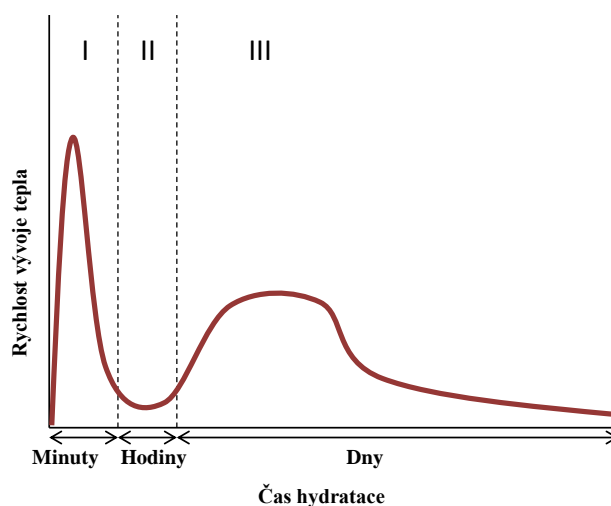
Hydrataci strusky ovlivňuje řada faktorů, přičemž mezi ty vůbec nejzásadnější patří typ aniontové skupiny aktivátoru. Při reakci strusky s aktivátorem jsou kalorimetrické odezvy odlišné. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3. 3, povaha odezvy se liší v závislosti na povaze a koncentraci aktivátoru. Na základě křivek tepelného toku se hydratace alkalicky aktivované strusky dělí do tří období. První fáze se nazývá preindukční období a zpravidla probíhá během několika minut až hodin. V této fázi dochází k vývoji tepla smáčením, rozpouštěním nebo mícháním, ale také reakcemi, při nichž vznikají první hydratační produkty. Druhá fáze charakteristická nízkým tepelným tokem se nazývá indukční. V posledním období, jež následuje po indukčním období, lze pozorovat hlavní hydratační pík, kdy dochází k intenzivní tvorbě hydratačních produktů [4].

První model (viz *Obr. 5*) má pík v preindukční fázi a dále se již žádný pík neobjeví. K tomuto typu patří struska smíchaná s vodou nebo hydrogenfosforečnanem sodným. V tomto typu struska nezduhne a neztvrdne. U strusky smíchané vodou se vyluhuje zejména  $\text{Ca}^{2+}$  a na povrchu strusky zůstane vrstvička bohatá na Al a Si. Tato vrstvička se dále nerozpustí [9, 19].



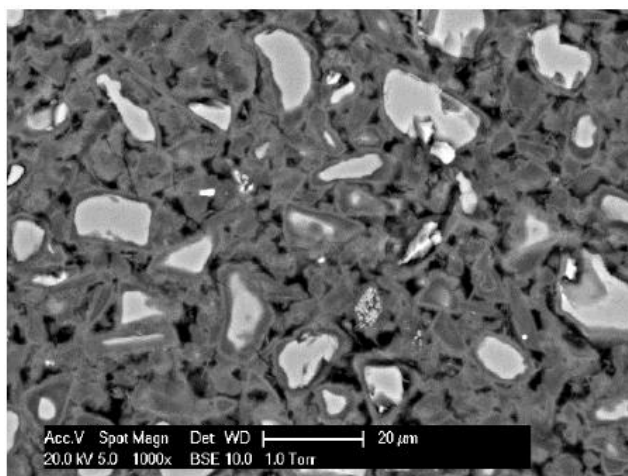
*Obr. 5. Schematický náčrt hydratace strusky aktivované vodou nebo hydrogenfosforečnanem sodným*

Ve druhém modelu (viz *Obr. 6*) se nachází dva píky. První se objeví v preindukčním období a druhý po indukčním období. To zde zpravidla bývá velmi krátké až nezatelné. První hydratační pík se objevuje opět v důsledku smáčení zrn strusky a míchání, ale i rozpouštění strusky v aktivátoru. Dochází k uvolňování iontů ze strusky. Vývoj tepla zaznamenaný ve třetím období způsobuje vznik hydratačních produktů (viz kapitola 2.3.2) [9, 19].



Obr. 6. Schematický náčrt hydratace strusky aktivovaná hydroxidem sodným

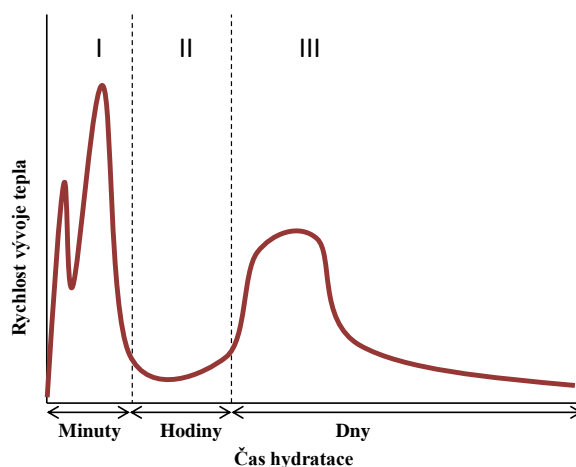
Příkladem tohoto typu je struska aktivovaná hydroxidem sodným. Reakční produkty vznikají především na povrchu zrn strusky, kde mohou být patrné i vrstvy různého složení (viz Obr. 7). Dochází ke zpomalení rozpouštění, které doprovází uvolňování tepla, a ke zpomalení chemických reakcí [4, 9, 19].



Obr. 7. Mikroskopický pohled na strusku aktivovanou hydroxidem sodným [19]

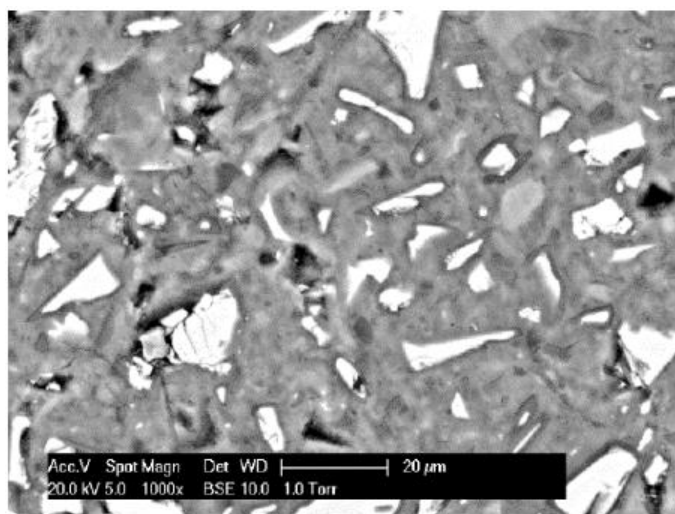
V posledním třetím typu (viz Obr. 8) se nachází celkem tři píky. První dva v předindukčním období a poslední třetí pík následuje po indukčním období dlouhém několik hodin, ale i dní. První vrchol je způsoben smáčením a rozpouštěním strusky a adsorpcí iontů na povrchu zrn. Druhý hydratační pík signalizuje tvorbu produktů, které vznikají reakcí křemičitanových iontů z vodního skla a vápenatých iontů uvolněných ze strusky. První pík může být vyšší nebo nižší než druhý. Záleží na povaze aktivátoru, přípravě vzorku a na teplotě hydratace. Velikost druhého píku lze ovlivnit vyšším modulem skla. Tyto píky se nachází blízko sebe, a proto při zvýšení teploty může dojít k jejich spojení. Třetí hydratační vrchol zaznamenává nejintenzivnější vznik hydratačních produktů, které vznikají zejména

reakcí iontů uvolněných ze strusky (viz kapitola 2.3.2). Při tomto typu se struska aktivuje například uhličitanem sodným nebo křemičitanem sodným [9, 19].



Obr. 8. Schematický náčrt hydratace strusky aktivované uhličitanem sodným nebo křemičitanem sodným

Mikrostruktura produktů aktivovaných křemičitanem sodným (Obr. 9) je odlišná oproti struktuře aktivovaném hydroxidem sodným, protože při aktivaci vodním sklem dochází ke tvorbě produktů v objemu pórového roztoku [19].



Obr. 9. Mikroskopický pohled na strusku aktivovanou křemičitanem sodným [2]

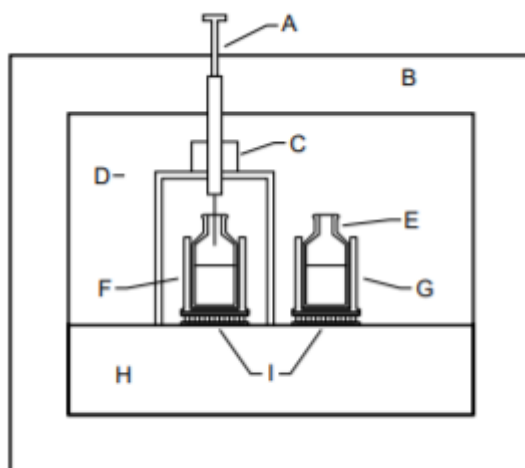
## 2.4 Použité metody

### 2.4.1 Izotermická kalorimetrie

Izotermická kalorimetrie je metoda, která měří uvolněnou nebo spotřebovanou energii tepelně zabarvených procesů, například chemických reakcí, při udržování konstantní teploty.

Izotermický kalorimetr (viz Obr. 10) obsahuje vždy dvojici snímačů tepelného toku. První slouží k měření vzorku a druhý slouží jako referenční. Na snímači jsou připevněny hliníkové

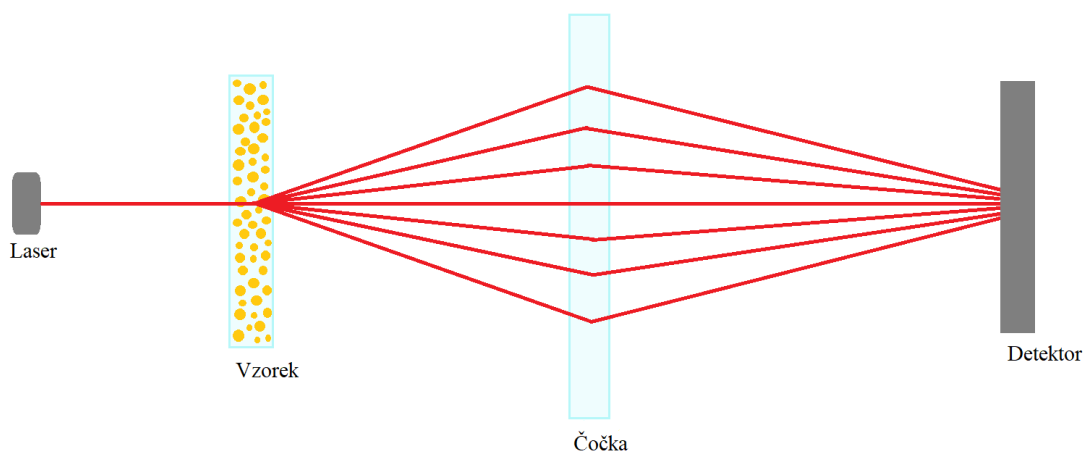
misky (F), ve kterých se nachází ampulky se vzorkem. Ampulky mohou být uzavřeny, ale může nad nimi být také stříkačka (A) s kapalinou připevněná držákem (C) pro sledování procesů od smíchání pevných složek s kapalnými. Celý přístroj je obalen izolačním pláštěm (B) [25, 26].



Obr. 10. Schematický náčrt izotermického kalorimetru (A – stříkačka, B – izolační plášť, C – držák na stříkačky, D – držák ve tvaru U, E – skleněná ampule, F – hliníková miska se vzorkem, G – referenční hliníková miska, H – chladič, I – deska termočlánku) [25]

#### 2.4.2 Laserová difrakce

Metoda laserové difrakce využívá ke zjištění velikosti částic rozptyl světla na jejich povrchu. V závislosti na velikosti částice se paprsek odrazí pod různým úhlem (Obr. 11). U malých částic dochází k difrakci světla v širokém úhlu a s relativně nízkou intenzitou. Naopak větší částice rozptylují světlo v malém úhlu, ale intenzita roste. Odražené světlo dopadá na detektor, ze kterého se zjistí parametry částice. Velikost se zjistí z velikosti úhlu a intenzity záření [27, 28].



Obr. 11. Schematický náčrt laserové difrakce

### 2.4.3 BET

Zkratka BET se odvozuje od přijmení autorů Brunauer-Emmett-Teller teorie vícevrstvé adsorpce plynu na povrch. BET metoda tuto teorii využívá k určení měrného povrchu, přičemž obvykle jako plyn se používá dusík. Vzorek musí být před měřením odplyněn, aby docházelo k přímému kontaktu vzorku s dusíkem. Odplynění lze provádět za zvýšené teploty, propláchnutím inertním plynem (opět např. dusíkem), nebo působením vakua. Pro odplynění se musí zvolit podmínky, aby nedocházelo k nežádoucí dehydrataci vzorku a tím jeho zkreslení. Ideální podmínky pro cementové vzorky jsou 42 °C a vlhkost 50 %. Při vyšší teplotě a nižší relativní vlhkosti dochází k částečné nebo úplné dehydrataci [29].

Pro stanovení se využívá tzv. BET rovnice [30]:

$$\frac{1}{W((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4)$$

Jednotlivé členy vyjadřují:

$W$  – hmotnost plynu adsorbovaného při relativním tlaku

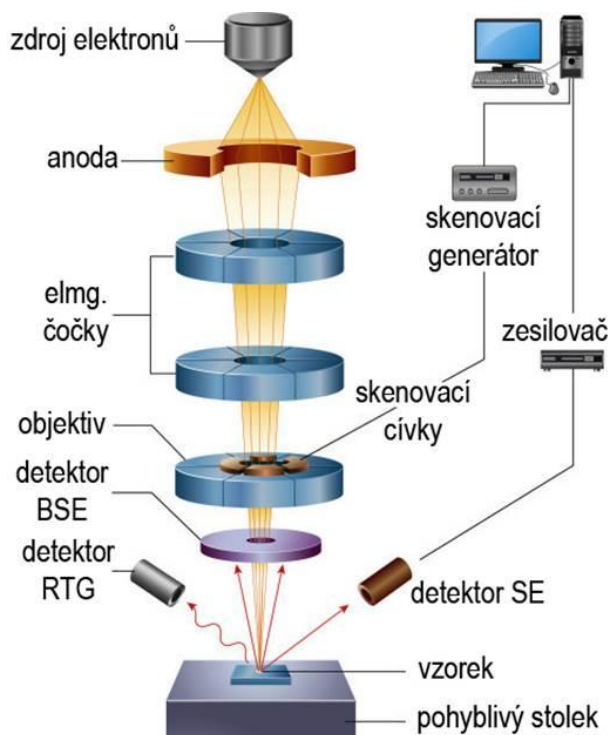
$P/P_0$  – relativní tlak

$W_m$  – hmotnost adsorbátu

$C$  – konstanta vyjadřující energii adsorpce

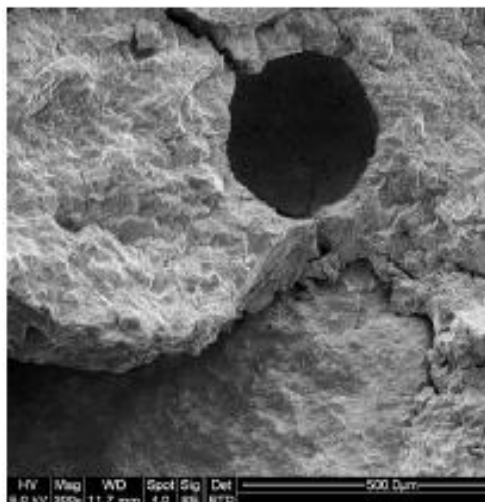
### 2.4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie je metoda, při které lze měřit organické i anorganické látky. Metoda se provádí přístrojem tzv. rastrovacím elektronovým mikroskopem, který se skládá z několika částí: zdroj elektronů, anoda, čočky, objektiv, detektor, vzorkovací komora a počítač [16], jak znázorňuje *Obr. 12*.



*Obr. 12. Rastrovací elektronový mikroskop [32]*

Měření vzorku probíhá ve vakuu, aby nedocházelo ke srážce elektronů se vzduchem či jinými nečistotami. Elektronů jsou emitovány v horní části přístroje a postupují dolů. Postupně prochází přes sérii čoček a otvorů, které elektrony usměřují do svazku. Svazek elektronů dopadá na vzorek. Při tom dochází ke vzniku různých elektronů, např. zpětně odražených či sekundárních. Zpětně odražené elektrony vznikají pružnou srážkou se vzorkem, kdy elektron částečně projde vzorkem a z části se odrazí zpět. Sekundární elektrony se vytváří dopadem primárního elektronu na vzorek. Tento elektron vyráží sekundární elektron, který jej následně detekován. Přístroje SEM poskytují rozlišení až 1-20 nm, příklad snímku viz *Obr. 13* [15, 33, 34, 35].



*Obr. 13. SEM snímek strusky aktivované křemičitanem sodným [16]*

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité materiály

#### 3.1.1 Vysokopecní granulovaná struska

Hlavní surovinou v této práci byla mletá vysokopecní granulovaná struska dodávaná společností Kotouč Štramberk, spol. s.r.o. Měrný povrch strusky zjištěn dle metody Blaine činil  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Chemické složení strusky určené rentgenovou fluorescencí je uvedeno v Tab. 3 Vysokopecní granulovaná struska se skládá převážně ze skelné fáze, jejíž obsah je přibližně 70 %. Z krystalických fází je poměrně hojně zastoupen akermanit (cca 20 %), dále pak kalcit (cca 6,7 %), křemen (cca 2,7 %) a merwinit (cca 0,4 %).

Tab. 3. Chemické složení vysokopecní granulované strusky

MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO
8,84	8,15	39,80	1,37	1,19	37,35	0,30	0,89	0,74	0,06	0,02	0,12

#### 3.1.2 Alkalické aktivátory

Jako alkalické aktivátory byly použity hydroxid sodný, vodní sklo a uhličitan sodný. Z nich a demineralizované vody byly připravené aktivační roztoky (viz kapitola 3.2.1).

Používané vodní sklo bylo dodané od společnosti Vodní sklo, a. s. Křemičitý modul tohoto vodního skla je 1,887. Tento aktivátor obsahuje 16,94 % Na<sub>2</sub>O a 30,38 % SiO<sub>2</sub>. Roztok je tvořený ze 47,92 % sušiny (Na<sub>2</sub>O + SiO<sub>2</sub>) a zbytek tvoří voda. Celou dobu práce byl používán jeden roztok vodního skla, který byl na začátku práce namíchán.

Výrobce přibližně 50% „extra čistého“ roztoku hydroxidu sodného, který byl v této práci využitý, je Carl Roth GmbH, distributor P-LAB, a.s. Jeho koncentrace byla acidimetrickou titrací upřesněna na 49,54 % NaOH, což odpovídá 38,38 % sušiny (Na<sub>2</sub>O) a 61,62 % vody.

Dalším alkalickým aktivátorem je uhličitan sodný, který je dodávaný společností Lach-Ner, s.r.o., s hodnotou čistoty p.a. Před přípravou aktivačního roztoku byl uhličitan sodný přesušen v sušárně při 110 °C po dobu 24 hodin.

#### 3.1.3 Demineralizovaná voda

Při práci byla využívána demineralizovaná voda, která byla připravena v laboratořích fakulty chemické VUT Brno. Konduktivita bývá zpravidla pod  $5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 3.2 Příprava struskových past a práce s nimi

#### 3.2.1 Příprava aktivačních roztoků

Podle uvedených hmotností vstupních alkalických aktivátorů a demineralizované vody (viz Tab. 4) byly připraveny aktivační roztoky o stejné koncentraci sodných kationtů  $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Koncentrace byla použita i jako část názvu (číslíce 4 na začátku). Roztok hydroxidu sodného byl značen SH (z anglického sodium hydroxide), uhličitanu sodného SC (sodium carbonate) a roztok vodního skla SWG (sodium waterglass). V posledním případě udává číslo na konci názvu křemičitý modul vodního skla, který byl v této práci pro aktivaci strusky nastaven na hodnotu 1,5. Připravené roztoky se před použitím nechaly minimálně

24 hodin stát. Pro porovnání byla pro přípravu struskových past použita také voda, která je v duchu anglického značení aktivátorů označována jako W (water).

Tab. 4. Potřebná množství na přípravu 1 dm<sup>3</sup> aktivačních roztoků

	SWG1,887	SH_38,38% Na <sub>2</sub> O	SC (sušený)	W	hustota [g · cm <sup>3</sup> ]
4SWG1,5	581,79	66,18	0	619,87	1,268
4SH	0	322,97	0	827,23	1,150
4SC	0	0	211,98	975,65	1,188

### 3.2.2 Příprava pasty alkalicky aktivované strusky

Pro přípravu pasty (viz Obr. 14) s objemovým zlomkem strusky v suspenzi rovným 0,50 bylo odváženo příslušné množství strusky a aktivátoru (viz Tab. 5).

Tab. 5. Množství strusky a aktivátoru v gramech pro přípravu 100 cm<sup>3</sup> pasty s objemovým zlomkem strusky 0,50

	Voda	Hydroxid sodný	Vodní sklo	Uhličitan sodný
Struska	144,05	144,05	144,05	144,05
Akt. roztok	49,85	57,51	63,39	59,38

Později byla pro srovnávací experimenty připravena i pasta s objemovým zlomkem strusky 0,10. Množství pasty a aktivátoru, které byly na přípravu pasty použity, je uvedeno v Tab. 6.

Tab. 6. Množství strusky a aktivátoru v gramech pro přípravu 100 cm<sup>3</sup> pasty s objemovým zlomkem strusky 0,10

	Voda	Hydroxid sodný	Vodní sklo	Uhličitan sodný
Struska	28,81	28,81	28,81	28,81
Akt. roztok	89,73	103,52	114,11	106,89

Struska a aktivátor byly promíchány (Obr. 14) ručním šlehačem značky KitchenAid P2 5KHM9212 celkem 3 minuty:

1. Prvních 60 s byla směs míchána na výkon 3.
2. Dalších 30 s byl výkon zvýšen na 9 (maximální výkon).
3. V následujících 30 s bylo míchání zastaveno a špachtlí byla pasta setřena ze stěn plastové kádinky.
4. Posledních 60 s byla směs míchána na maximální výkon.





Obr. 14. Připravená pasta

### 3.2.3 Izolace pevné složky

Pro izolaci částic strusky a případně vzorků zatvrdlé pasty byla připravena pasta podle kapitoly 3.2.2. Do osmi vialek bylo odváženo přibližně 25 g připravené pasty.

Hydratace byla zastavena v definovaných časech (5 min, 30 min, 1 hod, 2 hod, 5 hod a 24 hod) od začátku míchání následujícím postupem. Pasta byla naředěna 200 g demineralizované vody a důkladně protřepána.

Chování vzorků ve vodě se lišilo v závislosti na použitém aktivátoru a čase. Vzorky, které byly dobře rozmíchatelné ve vodě (na jednotlivé částice strusky, bez viditelných hrudek), nebyly považovány za zatuhlé, a naopak nerozpustné vzorky byly zatuhlé, viz Tab. 7. V hraničních časech došlo k částečnému zatuhnutí.

Tab. 7. Přehled tuhosti pasty ve vodě v závislosti na čase

	5 min	30 min	1 hod	2 hod	5 hod	24 hod
W	Zatuhlé					
4SWG1,5	Nezatuhlé		Zatuhlé			
4SH	Nezatuhlé			Zatuhlé		
4SC	Nezatuhlé				Zatuhlé	

Nezatuhlé
  Zatuhlé

Ve vodě rozmíchaná pasta byla filtrována a byla promyta třikrát 25 ml demineralizované vody. Následně byl filtrační koláč v Büchnerově nálevce přenesen do digestoře a byl promyt třikrát 25 ml acetonu. Promytý filtrační koláč byl převeden na Petriho misku a nechal se sušit 24 hodin v sušárně při 40 °C. Tento postup byl prováděn pro vzorky, u kterých došlo k rozpuštění ve vodě.

Zatuhlé vzorky byly přefiltrovány, 10 minut se louhovaly v acetonu a následně byly sušeny. Mezi výjimku patří vzorky vodního skla a hydroxidu sodného po 24 hodinách. Tyto vzorky byly tvrdé a musely být rozbity kladivem. Úlomky vzorků se zalily dvakrát

na 15 minut vodou a na 24 hodin se nechaly louhovat v acetonu. Poté byly vysušeny stejně jako ostatní.

Pasta s objemovým zlomkem strusky 0,10 byla pro srovnání analyzována jen po 24 hodinách. Postup pro izolaci pevné složky je stejný jako ve výše uvedených odstavcích viz *Obr. 7*.

### 3.2.4 Izolace pórového roztoku

Pro izolaci pórových roztoků se opět připravila pasta podle kapitoly 3.2.2 s množstvím aktivátoru a strusky, viz *Tab. 6*.

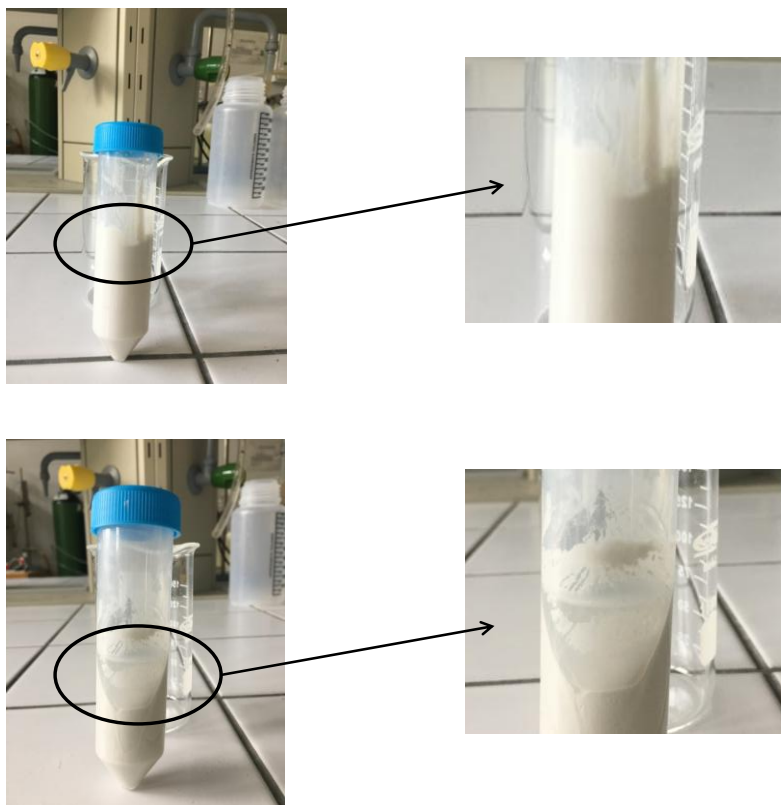
Hydratace byla zastavena v definovaných časech (5 min, 30 min, 1 hod, 2 hod, 5 hod a 24 hod) od začátku míchání. Podle tabulky (*Tab. 6*) byly vzorky zpracovány v odstředivce nebo na lisu. K odstředění byly použity nezatuhlé vzorky a k lisu vzorky zatuhlé.

Pro odstředění bylo odváženo 60 g pasty do dvou zkumavek. Odstředování vzorku (viz *Obr. 15*) trvalo pět minut při otáčkách 3600 rpm a s odstředováním se začalo pět minut před definovanými časy. Výjimkou byly vzorky po pěti minutách, kdy byly odstředovány 3 minuty.



*Obr. 15: Připravené vzorky v odstředivce*

Z odstředěného vzorku (viz *Obr. 16*) byla kapalina slitá do stříkačky, na které byl nasazený filtr. Kapalina byla převedena přes filtr do kapičky a z ní byl automatickou pipetou odměřen objem 1 ml, který byl převeden do plastové baňky 100 ml. Plastová baňka byla doplněna po rysku destilovanou vodou.



*Obr. 16. Vzorek pasty před odstředěním (nahore) a před odstředěním (dole)*

Pro vzorky na lis byla nejdříve připravena forma. Jednalo se o plastový válec s vnitřním průměrem 53 mm a výškou 62 mm (viz *Obr. 17*). Jeho dno bylo vytvořeno potravinářskou fólií a válec položen na desku. Pasta byla nalita do formy a ta se naplnila po okraj. Po naplnění byla forma přikryta potravinářskou fólií (*Obr. 17*).



*Obr. 17. Připravená forma na lis před naplněním (vlevo) a naplněná forma (vpravo)*

V definovaných časech byl zatuhlý vzorek vytlačen z původní formy, následně vložen do lisovací formy, odkud z něj byla pístovým mechanismem potřebnou silou (50–200 kN v závislosti na vzorku) vytlačena kapalina. Ta byla pomocí pipety nasána a převedla se do stříkačky. S takto získaným pórovým roztokem se dále pracovalo jako v předešlém odstavci.

### **3.3 Instrumentální metody**

#### **3.3.1 Stanovení distribuce velikosti částic**

U „rozmíchatelných“ vzorků (viz kapitola 3.2.3) byla stanovena distribuce velikosti částic, a to suchou cestou při použitém tlaku 2 bary na přístroji Sympatec Helos KR. Vzhledem k šíři distribuci velikosti částic byly pro stanovení použity dva různé objektivy (R1 a R3). Pro každý objektiv bylo stanovení opakováno minimálně třikrát a následně byly získané výsledky sloučeny softwarem přístroje. Vzhledem k určitým problémům při tomto zpracování, byly také vyhodnoceny výstupy z každého objektivu zvlášť.

Současně byly vyhodnoceny některé důležité body znázorňující velikost částic menší než dané procentuální zastoupení částic z hlediska jejich objemu v souboru (10, 30, 50, 90, 99 %). Dále byl vyhodnocen geometrický průměr částic a modus, tedy velikost odpovídající nejčetněji zastoupenému objemu částic.

#### **3.3.2 Stanovení měrného povrchu metodou BET**

U některých vybraných „rozmíchatelných“ vzorků, kde bylo možné stanovit velikost částic postupem v předešlé kapitole, byl také změřen měrný povrch metodou BET pomocí přístroje Nova Station A. Z časových důvodů a vzhledem k charakteru vzorků, kde ve většině případů nebylo očekáváno velké množství hydratačních produktů probíhalo odplynění při 150 °C po dobu dvou hodin. Pro měření byl použit dusík.

#### **3.3.3 Rastrovací elektronová mikroskopie**

Morfologie i velikost částic vybraných vzorků, ať už „rozmíchatelných“ nebo zatuhlých (viz kapitola 3.2.3), byla pozorována rastrovacím elektronovým mikroskopem ZEISS EVO LS 10 v módu sekundárních elektronů. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 15 kV, proud na 100 pA. Byly pořízené snímky s různým zvětšením (200–20000×). Před měřením byly vzorky zvodivěny pozlacením (zařízení od firmy Polaron).

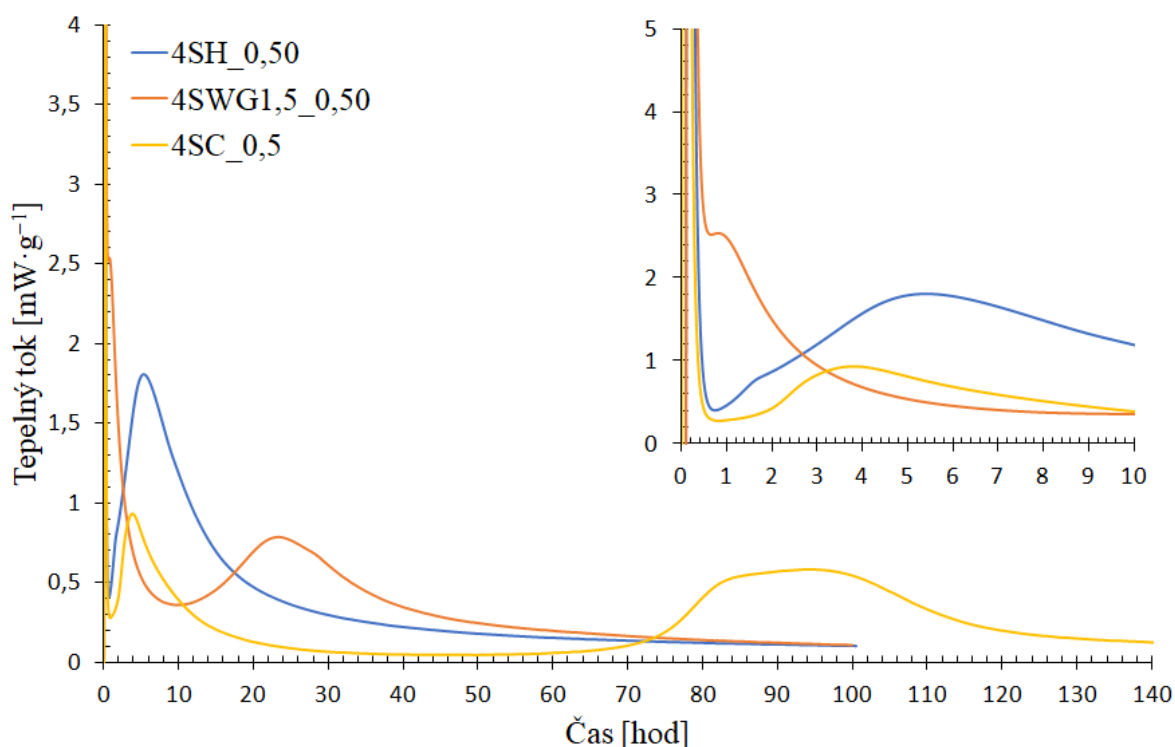
#### **3.3.4 Složení pórového roztoku**

Koncentrace vybraných prvků (Si, Ca, Mg, Al, Na, K) v pórových roztocích izolovaných a naředěných dle kapitoly 3.2.4 byly stanoveny metodou indukčně vázaného plazmatu s optickou emisní spektrometrií (ICP-OES) pomocí přístroje Horiba Jobin Yvone, typ Ultima 2. Dle potřeby byly některé z původně 100× zředěných roztoků pro stanovení některých prvků doředěny přímo na místě.

## 4 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

### 4.1 Kalorimetrie

Kalorimetrické křivky byly změřeny pro strusku aktivovanou hydroxidem sodným, vodním sklem a uhličitanem sodným. V celé práci se pracovalo se čtyřmolárními roztoky ve vztahu k  $\text{Na}^+$ . V kapitole 2.3.4 byly teoreticky popsány kalorimetrické křivky pro různé aktivátory a naměřené křivky jim typově odpovídají.

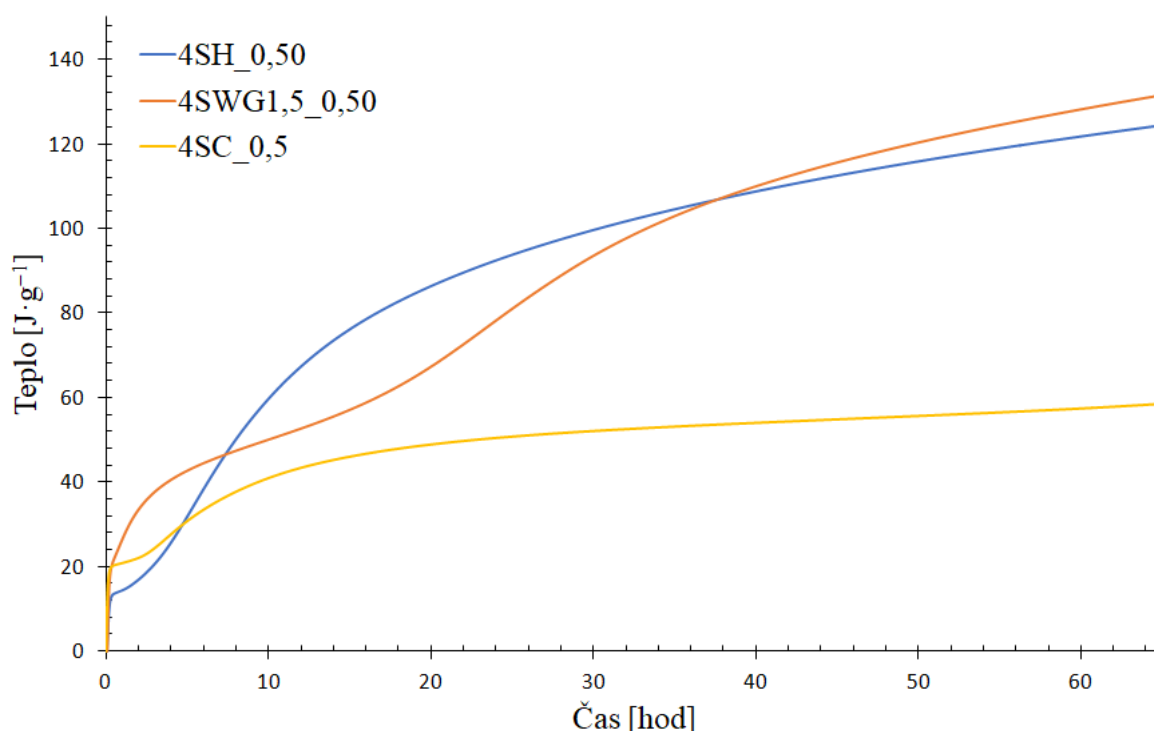


Obr. 18. Závislost tepelného toku na čase při aktivaci strusky různými aktivátory

V prvních deseti minutách se objevuje pík u všech tři aktivátorů (viz Obr. 18), kdy dochází ke smáčení a rozpouštění částic strusky a temperaci pasty připravené mimo kalorimetr. Nejvyššího píku dosahuje struska aktivovaná vodním sklem a nejnižšího píku struska aktivovaná uhličitanem sodným, avšak tyto rozdíly nejsou na křivkách tepelného toku vzhledem k měřítku viditelné.

Dále se u strusky aktivované hydroxidem sodným začíná přibližně po hodině od namíchání objevovat pík s maximem kolem páté hodiny. Tento pík vyjadřuje nejintenzivnější proces vzniku hydratačních produktů. U křivky vodního skla se druhý pík objevuje během první hodiny ve formě raménka prvního píku. Znázorňuje silný vznik hydratačních produktů, které se vytvoří reakcí křemičitých iontů z vodního skla a vápenatých iontů uvolněných ze strusky. Třetí pík je zaznamenán kolem 24 hodin hydratace a popisuje intenzivní vznik hydratačních produktů, jež se vytvoří převážně z iontů uvolněných ze strusky. U aktivace uhličitanem sodným dochází ke vzniku druhého píku kolem čtvrté hodiny od začátku smíchání strusky s aktivátorem. Tento pík popisuje produkty vzniklé reakcí iontů uvolněných z uhličitanu sodného a strusky. Třetí pík se objevuje mezi 60 až 100 hodinou a produkty vzniknou reakcí iontů uvolněných ze strusky.

Na *Obr. 19* lze pozorovat vývoj celkového tepla při hydrataci strusky pro jednotlivé aktivátory. Průběh jednotlivých křivek má vzrůstající charakter podle toho, jak probíhají píky znázorněné v grafu závislosti intenzity vývoje tepla na čase (viz *Obr. 18*). Během prvních vteřin dochází k nejvyššímu vývoji tepla u strusky aktivované vodním sklem, což je zde ve srovnání s *Obr. 18* lépe patrné. Kolem páté až šesté hodiny hydratace dochází k prudkému vývoji tepla u hydroxidu sodného, zatímco teplo vyvinuté u strusky aktivované vodním sklem nevzrůstá takovou rychlostí, ale kolem čtyřicáté hodiny hydratace s vodním sklem dosahuje vyšších hodnot vyvíjeného tepla, neboť v té době je tepelný tok z proběhnuvšího hlavního hydratačního píku stále relativně výrazný. U strusky aktivované uhličitánem sodným není zaznamenán v počátku takový vývin tepla jako u hydroxidu.



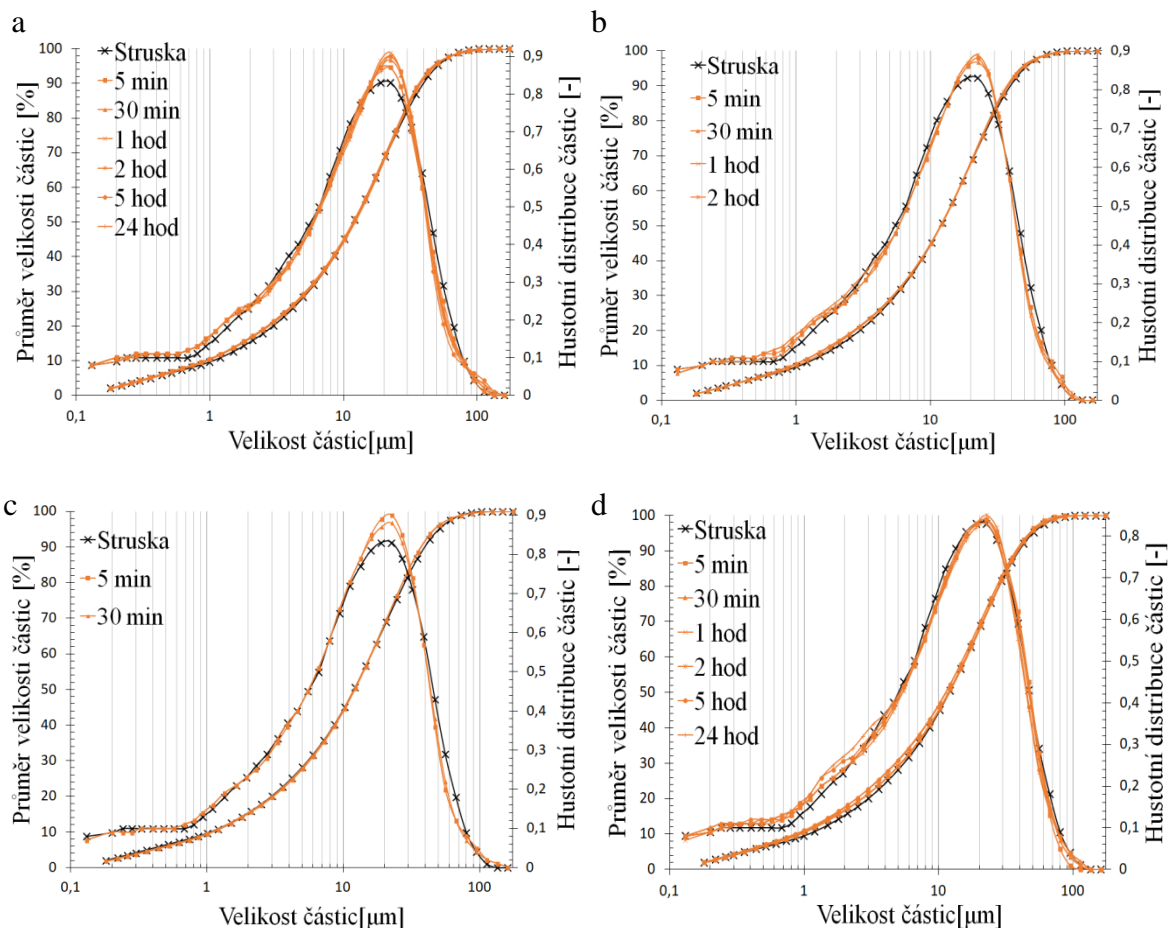
*Obr. 19: Závislost uvolněného tepla na čase při aktivaci strusky různými aktivátory*

## 4.2 Změny distribuce velikosti částic strusky v různých prostředích

Ač je z předcházející kapitoly zřejmý intenzivní průběh hydratačních reakcí, distribuce velikosti částic strusky se příliš nemění v závislosti na čase ani použitém aktivátoru, jak je patrné z *Obr. 20*, ale i *Tab. 8*, která znázorňuje významné body z kumulativních křivek, modus a geometrický průměr. Ve všech případech je sice z hustotních distribučních křivek patrný rozdíl mezi výchozí struskou a struskou s aktivátorem, nicméně tento rozdíl je patrný také pro strusku ve vodě, takže se jedná spíše o vliv samotné historie vzorku při jeho zpracování, zejména filtrace. Dokládá to i fakt, že prakticky nebyly pozorované rozdíly pro různé časy. Do jisté míry zde ale může hrát roli i skládání výsledné křivky z křivek naměřených jednotlivými objektivy, neboť hodnoty získané zejména v oblasti kolem 10  $\mu\text{m}$  samostatně z objektivu R1 a R3 se poměrně výrazně liší (Příloha č. 10.1). Zatímco u objektivu R1 jsou vidět výrazné rozdíly mezi výchozí struskou a struskou v různých prostředích, u objektivu R3 vycházejí všechny vzorky stejně. Modus, tedy nejčastěji se vyskytující



velikost částic v souboru, je dokonce stejný ve všech případech bez ohledu na použitý aktivátor a čas, což souvisí s tím, že pokud se ve vzorku sníží množství nějaké frakce, ať už z důvodu rozpuštění, nebo zachycením ve filtru (případně i projitím skrz), bude se jednat o velmi malé částice, které hodnotu modu ani nemohou ovlivnit. Tím lze také vysvětlit vyšší hodnotu na ose y u hustotních křivek pro zpracovávané vzorky ve srovnání s původní struskou.



Obr. 20: Distribuce velikosti částic strusky v různých prostředích a časech: a. Voda, b. Hydroxid sodný, c. Vodní sklo, d. Uhličitan sodný

Určité odchylky od výchozí strusky lze na Obr. 20 pozorovat u velikostí částic kolem 0,5–2  $\mu\text{m}$  u strusky v prostředí vody, hydroxidu sodného a uhličitanu sodného, kdy se počet částic hydratované strusky zvyšuje. Opět zde určitou roli může hrát již zmiňované úskálí skládání křivek z jednotlivých objektivů (viz Příloha č. 10.1), nicméně u uhličitanu sodného lze výrazně zvýšené zastoupení částic pod několik mikrometrů vidět na výstupu z obou objektivů. Tyto částice jsou patrně uhličitanové produkty, které vznikly reakcí iontů z aktivátoru s ionty ze strusky. Jejich přítomnost se zejména z dlouhodobějšího hlediska promítá i do hodnot geometrického průměru.

Tab. 8: Vlastnosti distribuce velikosti částic strusky

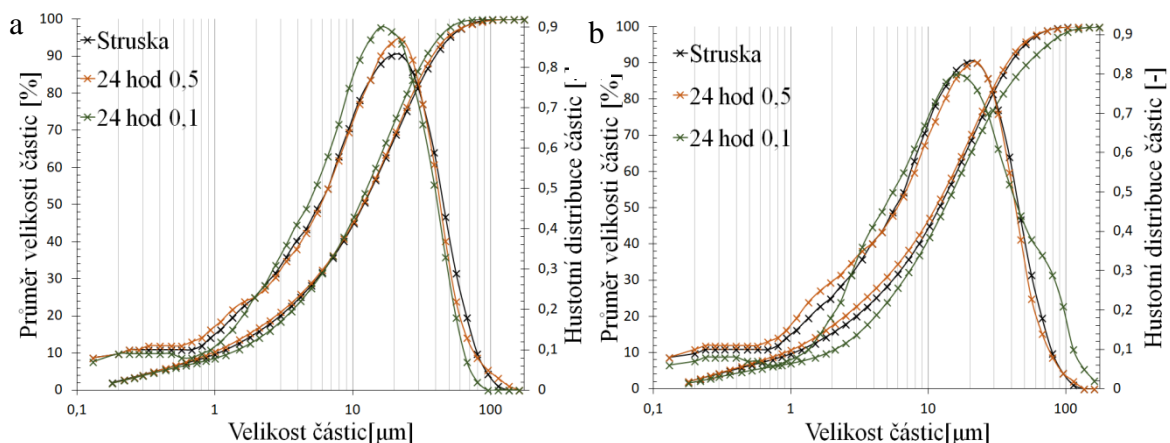
	čas	x10	x30	x50	x90	x99	Modus	Geometrický průměr
Struska	–	1,07	5,5	11,99	39,88	74,69	22,51	16,94
Voda	5 min	0,94	5,27	11,94	37,91	76,76	22,51	16,54
	30 min	0,92	5,29	11,95	37,91	77,58	22,51	16,55
	1 hod	0,93	5,29	11,94	37,25	78,92	22,51	16,45
	2 hod	0,94	5,42	12,2	38,25	78,46	22,51	16,77
	5 hod	0,93	5,21	11,79	36,82	82,54	22,51	16,39
	24 hod	0,95	5,31	11,82	37,87	79,32	22,51	16,51
NaOH	5 min	0,93	5,35	12,06	38,65	78,47	22,51	16,76
	30 min	0,93	5,28	11,93	38,23	74,59	22,51	16,52
	1 hod	0,95	5,29	11,94	37,5	74,05	22,51	16,36
	2 hod	1,03	5,31	11,97	37,74	77,58	22,51	16,54
Vodní sklo	5 min	1,1	5,66	12,13	37,29	78,06	22,51	16,56
	30 min	1,08	5,55	11,97	37,62	75,42	22,51	16,49
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5 min	0,92	5,21	11,78	38,7	65,78	22,51	16,28
	30 min	0,92	5,19	11,81	39,01	70,88	22,51	16,51
	1 hod	0,94	5,26	11,89	38,97	73,68	22,51	16,64
	2 hod	0,92	5,26	12	39,37	73,67	22,51	16,77
	5 hod	0,86	4,81	11,35	37,85	72,86	22,51	16,07
	24 hod	0,9	4,73	11,25	37,81	74,94	22,51	16,08

Jak bylo popsáno v kapitole 3.2.3 připravily se vzorky po 24 hod s objemovým zlomkem strusky v pastě 0,10. K analýze bylo možné použít pouze vzorky získané aktivací vody a uhličitanu sodného, protože u vodního skla i hydroxidu vzniklo příliš mnoho hydratačních produktů znemožňujících izolovat jednotlivé částice. Při porovnání vzorků po 24 hod s objemovým zlomkem strusky 0,50 a 0,10, byly pozorovány rozdíly.

U méně koncentrovaného vzorku aktivovaného vodou (viz Obr. 21) lze pozorovat několik odchylek. První odchylka je mezi 0,5–2  $\mu\text{m}$ , kdy došlo k poklesu částic oproti více koncentrovanému vzorku. Od 3–20  $\mu\text{m}$  lze pozorovat vysoký nárůst částic méně koncentrovaného vzorku. Tento nárůst způsobil změnu modusu, jehož hodnota se posunula pod 20  $\mu\text{m}$ . Tato změna je způsobená větším naředěním, protože se částice mohly více rozpouštět. Poslední odchýlení lze pozorovat od 20  $\mu\text{m}$  až do konce měření poklesem méně koncentrovaného vzorku, který je způsobený celkovým posunutím křivky.

Také u vzorků aktivovaných uhličitanem sodným (viz Obr. 21) si lze všimnout odchylek v závislosti na objemovém zlomku vzorku. Z obrázku je patrné, že od počátku měření došlo k poklesu částic u méně koncentrovaného vzorku. Vyšší počet částic byl zaznamenán mezi 3 a 7  $\mu\text{m}$ . Modus méně koncentrovaného vzorku se posunul pod 20  $\mu\text{m}$ . K vysokému nárůstu částic u křivky méně koncentrovaného vzorku došlo od 50  $\mu\text{m}$  až do konce měření. Tento nárůst mohl být způsobený spojením vzniklých produktů mezi sebou, ale i částic strusky.





Obr. 21. Distribuce velikosti částic strusky v čase 24 hod: a. Voda, b. Uhličitan sodný

### 4.3 BET

Metodou BET byl pozorovaný měrný povrch vybraných vzorků, u kterých nedošlo k zatuhnutí. Při porovnání měřených vzorků (viz Tab. 9) lze u všech vzorků pozorovat podobný povrch jako u původní strusky. Tato podobnost je dána ztrátou jemných částic komentované v předešlé kapitole a následným pomalým nárůstem, což naznačuje pomalý růst hydratačních produktů nebo zdrsňující se povrch rozpouštěním. K výraznému nárůstu dochází u NaOH po dvou hodinách, takže v této době již vzniká podstatné množství produktů. Obrovský nárůst měrného povrchu uhličitanu po 24 hod je dán velkým množstvím vytvořených produktů.

Tab. 9: Měrný povrch vybraných vzorků

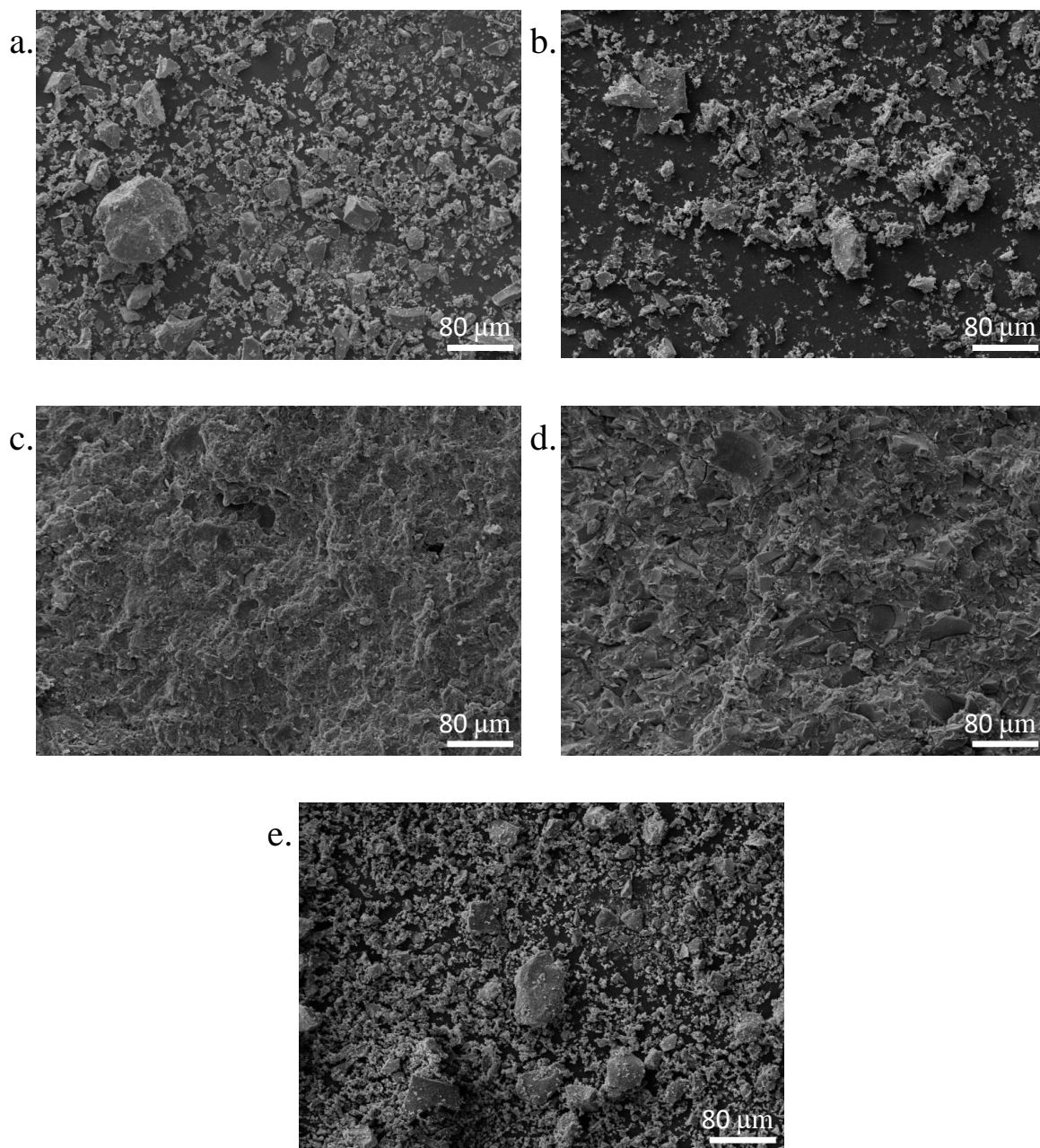
	čas	měrný povrch $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Struska	–	2,549
Voda	5 min	2,471
	30 min	2,642
	24 hod	2,840
NaOH	5 min	2,429
	30 min	2,478
	2 hod	3,845
Vodní sklo	5 min	2,079
	30 min	2,383
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5 min	2,332
	30 min	2,630
	24 hod	13,448

### 4.4 SEM

Vzorky strusky po 24 hodinách ve všech prostředích byly zkoumané na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Ze získaných snímků byly vybrány snímky se zvětšením 500× a 20 000× (na mikroskopu).

Na snímcích s nižším rozlišením (viz Obr. 22) lze pozorovat podobu mezi struskou a částicemi, které se získaly smícháním strusky s vodou nebo uhličitanem sodným. Lze pozorovat vznik produktů, u kterých nedošlo ke spojení v souvislou vrstvu. U vzorků, které se

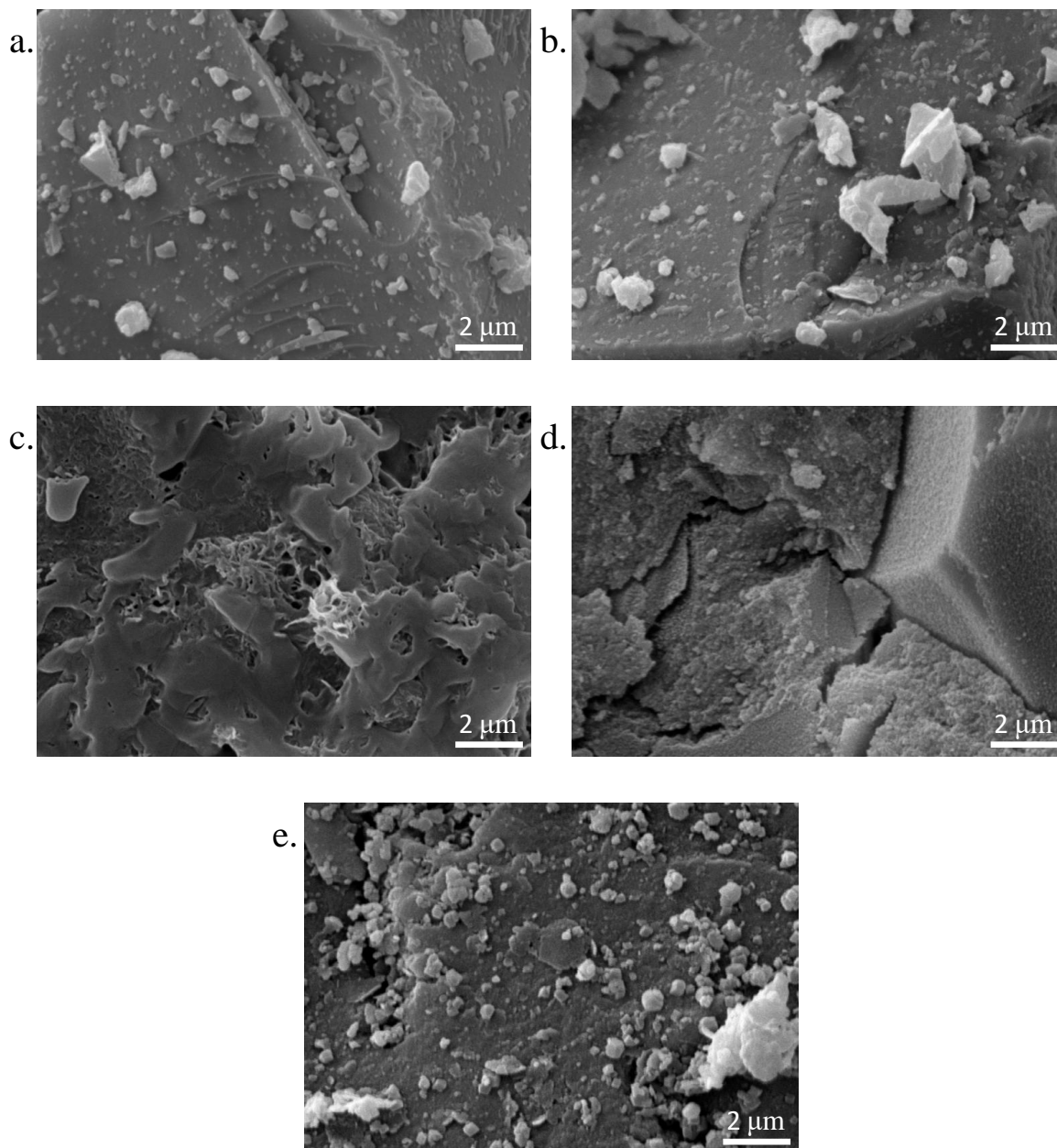
získaly mícháním strusky s hydroxidem a vodním sklem, lze sledovat souvislou vrstvu produktů, jež spojuje matrice. To souvisí s tím, že tyto vzorky byly po 24 hodinách zatuhlé.



*Obr. 22. Přehledové snímky vzorků po 24 hodinách: a. Výchozí struska, b. Voda, c. Hydroxid sodný, d. Vodní sklo, e. Uhličitan sodný*

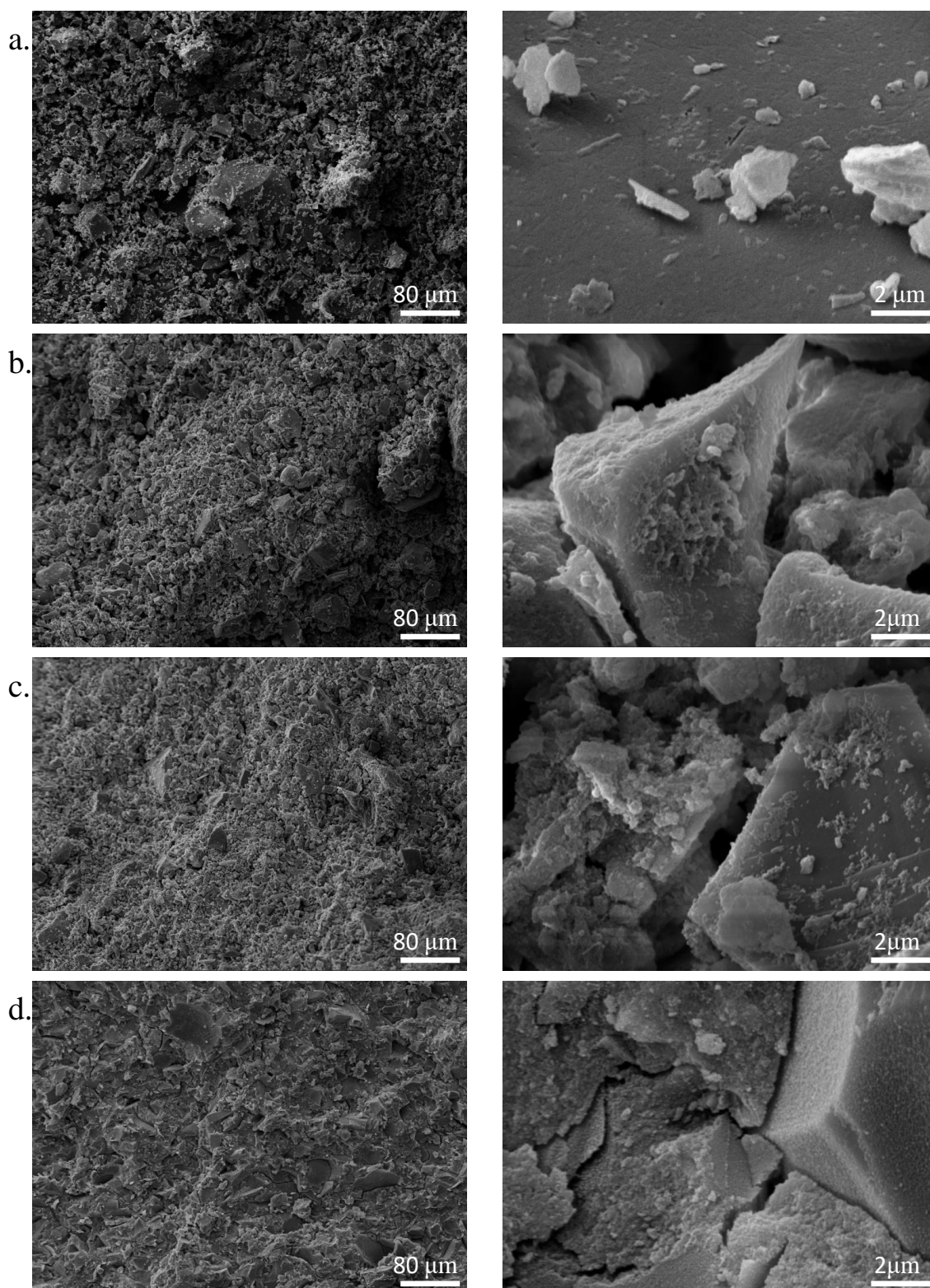
Při zvětšení 20 000× (*Obr. 23*) lze blíže pozorovat vzniklé hydratační produkty. Vzorek strusky ve vodě je prakticky totožný se struskou bez úprav, kdy na větších zrnech ulpívají menší částice, nicméně v obou případech jsou si velmi podobné, a proto lze očekávat, že se nejedná o hydratační produkty. Naopak v případě uhličitanu sodného je na větším zrnu strusky patrné velké množství částic s jinou morfologií než u předchozích dvou zmiňovaných vzorků, takže se patrně jedná o gaylussit, případně jiný uhličitan vzniklý alkalickou aktivací.

Jak již bylo zmiňováno, u vodního skla a hydroxidu lze pozorovat hydratační produkty spojující zrna strusky. Tyto produkty se morfologicky velmi liší dle použitého aktivátoru.



*Obr. 23. Detailní snímky vzorků po 24 hodinách: a. Výchozí struska, b. Voda, c. Hydroxid sodný, d. Vodní sklo, e. Uhličitan sodný*

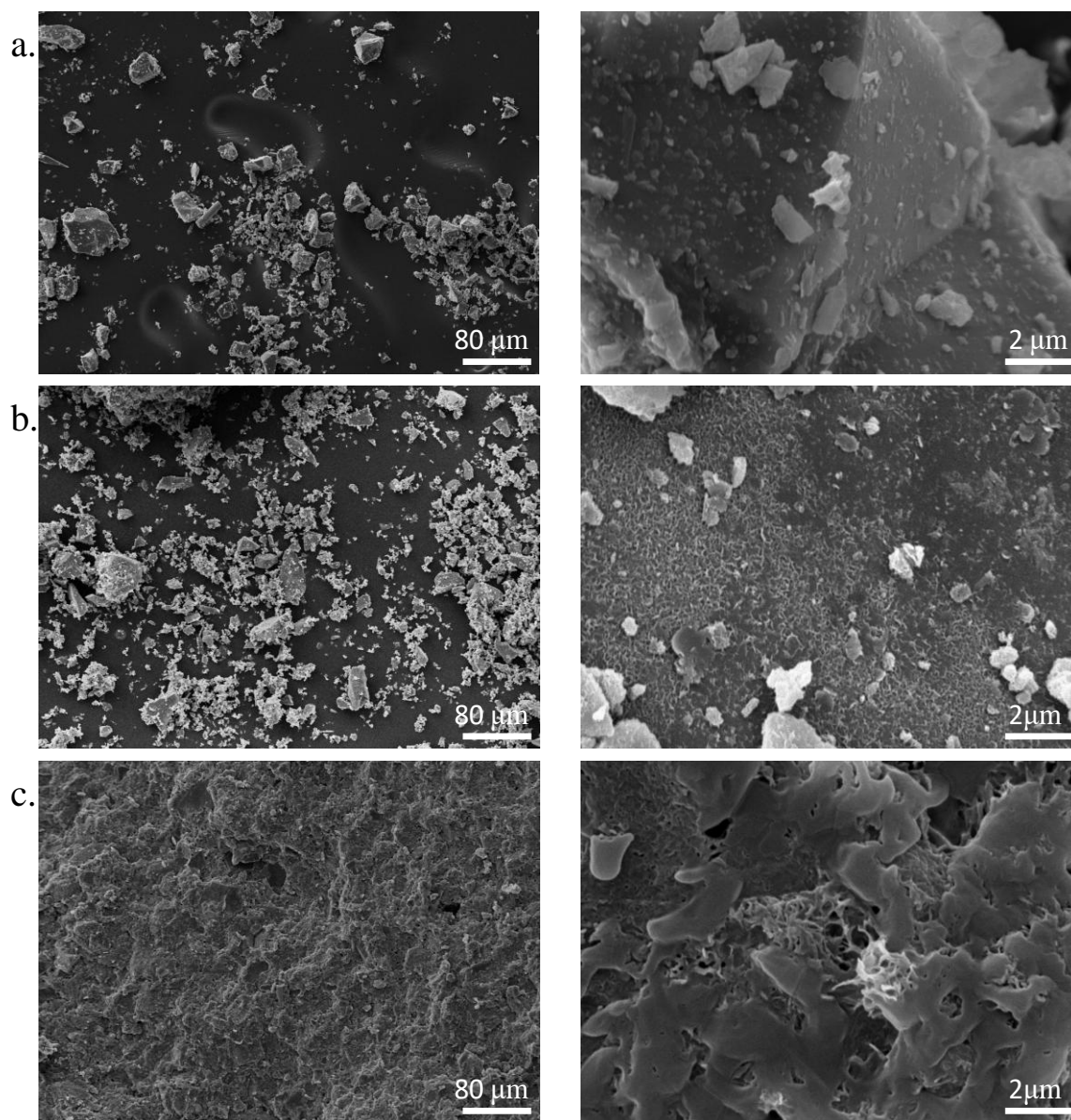
Pro další srovnání byly vybrány vzorky strusky aktivované vodním sklem (viz *Obr. 24*) v čase 30 min, 1 hod, 2 hod a 24 hod. U vzorků 30 min lze pozorovat částice strusky, které nejsou zcela spojeny v souvislou vrstvu. Naopak poslední vzorek má produkty spojené matricí, a vznikla tedy souvislá vrstva. Na snímcích s větším rozlišením lze pozorovat rychlý růst produktů. U vzorku 30 min nejdu vidět prakticky žádné hydratační produkty, avšak za další půl hodinu, tedy u vzorku 1 hod, jsou již produkty na povrchu zrn evidentní. Právě v tento čas dochází k zatuhnutí strusky (viz *Tab. 7*), a proto je nárůst tak velký. Postupem času hydratačních produktů samozřejmě dále přibývá.



*Obr. 24. Srovnání povrchu částic strusky aktivované vodním sklem při menším zvětšení (vlevo) a při větší zvětšení (vpravo) v čase: a. 30 min, b. 1 hod, c. 2 hod, d. 24 hod*

Na Obr. 25 byla pozorována hydratace strusky aktivované hydroxidem sodným. Vzorky v čase 30 min ukazují určité změny na povrchu strusky, u kterých však není zcela jasné, zda jde o hydratační produkty, nebo následky rozpouštění strusky. Po 2 hod jsou pravděpodobně

již na povrchu zrn strusky přítomné hydratační produkty, které ale netvoří propojenou matici napříč vzorkem. Stejně jako u strusky aktivované vodním sklem se souvislá vrstva produktů objevila po 24 hod. Na rozdíl od strusky aktivované vodním sklem, struska aktivovaná hydroxidem sodným nezaznamenala tak intenzivní růst zrn produktů po 2 hod. Došlo pouze k většímu počtu těchto částic.

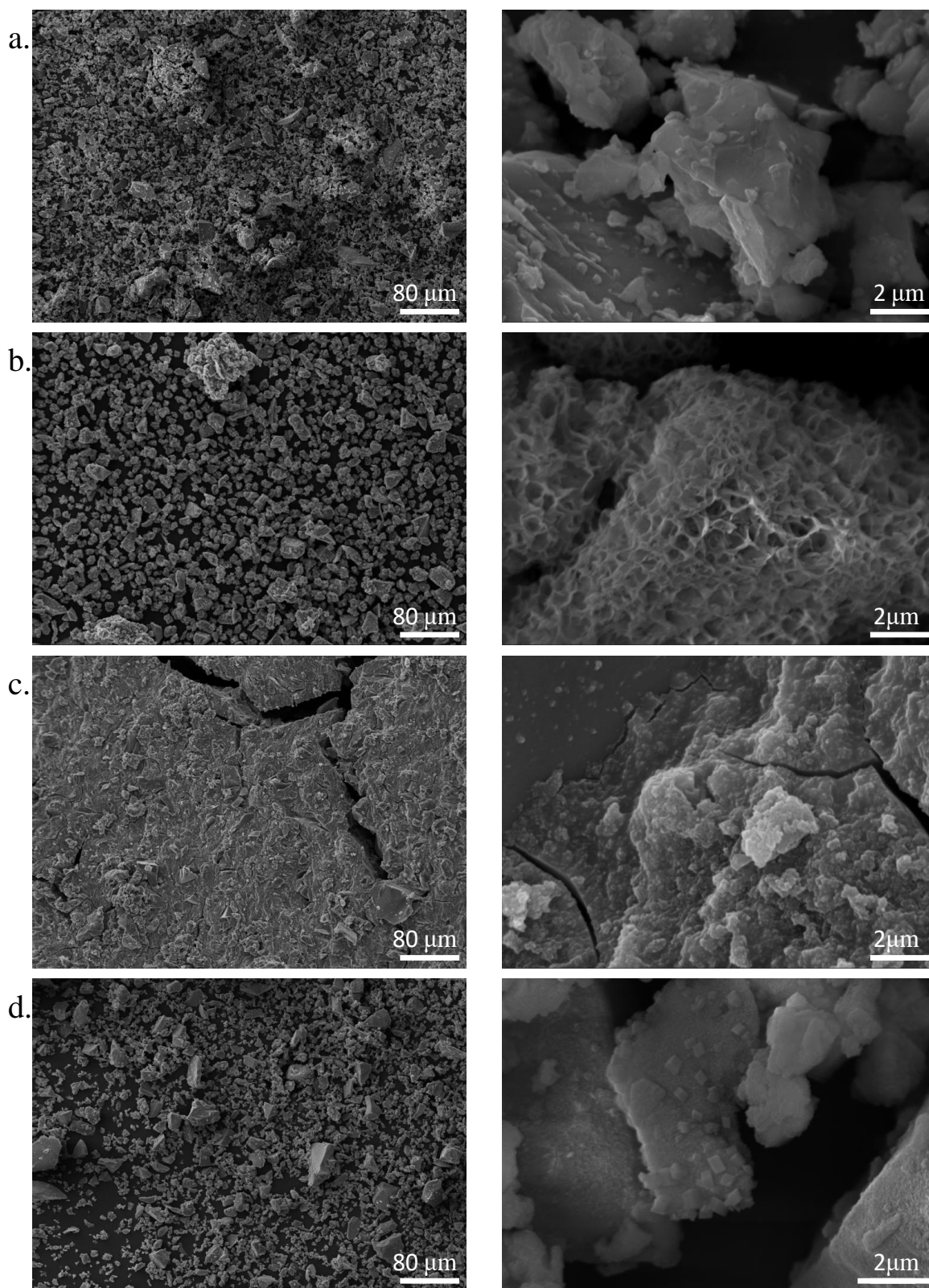


*Obr. 25. Srovnání povrchu částic strusky aktivované hydroxidem sodným při menším zvětšení (vlevo) a při větším zvětšení (vpravo) v čase: a. 30 min, b. 2 hod, c. 24 hod*

Pro poslední porovnání byly vybrány snímky se vzorky strusky s různými aktivátory (*Obr. 26*) s vyšším naředěním (objemovým zlomkem strusky 0,10). Toto naředění způsobilo odlišné chování oproti méně naředěným vzorkům, protože struska se měla prostor rozpouštět. Při porovnání všech čtyř vzorků lze vidět, že pouze struska aktivovaná vodním sklem vytvořila souvislou vrstvu. Vzorek, který vznikl aktivací hydroxidu sodného, vytvořil shluky, a proto nelze odlišit, jestli se jedná o víc částic spojených dohromady nebo o jednu porostlou částici.



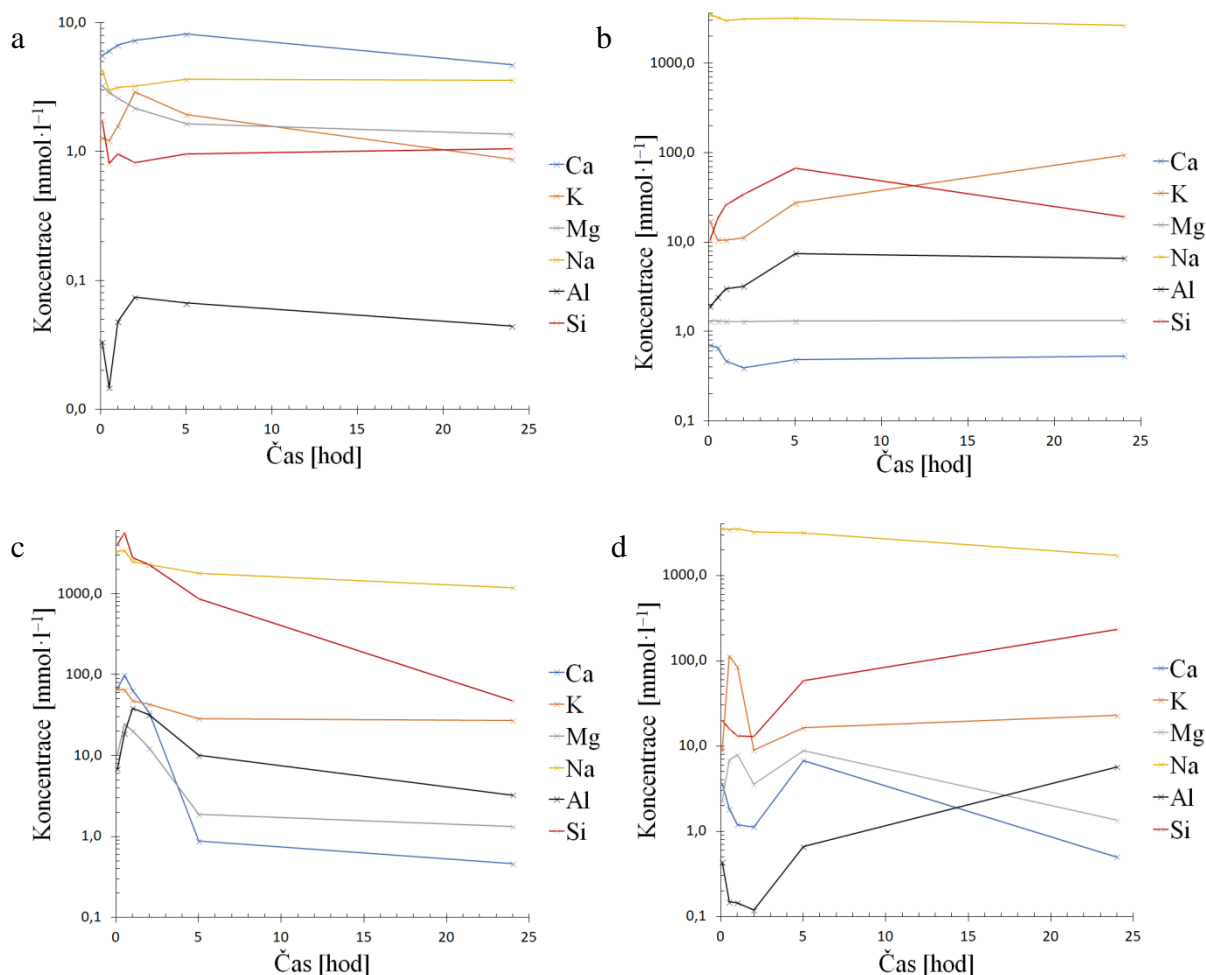
Na snímku strusky aktivované uhličitánem sodným lze pozorovat změny na povrchu strusky mimo jiné i v podobě krystalků hydratačních produktů.



Obr. 26. Snímky vzorků po 24 hodinách o objemovém zlomku 0,1 při menším zvětšení (vlevo) a při větším zvětšení (vpravo): a. Voda, b. Hydroxid sodný, c. Vodní sklo, d. Uhličitán sodný

## 4.5 ICP

Z naměřených výsledků byly vytvořeny grafy (viz *Obr. 27*) podle zastoupení jednotlivých prvků. Ve strusce smíchané s vodou byl nejvíce zastoupeným prvkem vápník. U ostatních vzorků se nejvíce vyskytuje sodík, protože aktivační roztok je tvořený sodnými ionty, které jsou v nadbytku, a jejich koncentrace se v čase pěti minut blíží teoreticky dané hodnotě ( $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).



*Obr. 27. Složení pórového roztoku: a. Voda, b. Hydroxid sodný, c. Vodní sklo, d. Uhličitan sodný*

Výjimkou je vodní sklo, kde během první hodiny je nejvíce detekován křemík, což je opět dáno výchozím složením použitého aktivačního roztoku. Jeho obsah v roztoku postupně klesá, protože dochází ke vzniku produktů. Současně klesá obsah dalších prvků, zejména vápníku. Za povšimnutí stojí, že koncentrace hliníku začíná klesat o něco později než v případě ostatních prvků (po 60–120 minutách).

Obsah vápníku v roztoku se liší v závislosti na použitém aktivátoru. U strusky smíchané s vodou dochází během prvních několika hodin k růstu obsahu vápníku, jelikož se ze strusky rozpouští do roztoku, a následně k postupnému poklesu, kdy patrně v omezené míře vznikají nějaké produkty, případně se adsorbují na povrch strusky. Obsah vápníku v roztoku získaného ze strusky aktivované hydroxidem sodným je velice nízký, skoro o řád nižší než

v případě strusky ve vodě, což patrně souvisí s jeho klesající rozpustností s rostoucím pH [36], přičemž u Si a Al je to naopak. V prvních dvou hodinách při aktivaci hydroxidem sodným klesá koncentrace vápníku, protože dochází ke vzniku produktů. Následně je jeho obsah téměř konstantní, obdobně i hořčíku, zatímco koncentrace křemíku a hliníku do páté hodiny roste. Dle kalorimetrie (kapitola 4.1) a *Tab. 7* v tomto období dochází k intenzivnímu vývoji hydratačních produktů a tuhnutí, avšak koncentrace Al a Si vzrůstají, což naznačuje, že rozpouštění strusky je ještě rychlejší než tvorba produktů.

U strusky aktivované uhličitánem sodným je situace s vývojem koncentrací (zejména Ca a Mg) snad nejkomplicovanější. Stejně jako u ostatních vzorků, také zde je vznik hydratačních produktů řízen jejich rozpustností. Dvojitý pokles je způsobený historií vzniku produktů (viz kapitola 2.3.4).



## 5 ZÁVĚR

Práce se zabývala změnou částic strusky v čase během její alkalické aktivace. Jako aktivátory se pro tuto práci použily voda, hydroxid sodný, vodní sklo a uhličitan sodný, všechny o shodné koncentraci sodných iontů  $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Pro stanovení změn se využil rastrovací elektronový mikroskop, laserový analyzátor velikosti částic, BET metoda a ICP. Získané výsledky se porovnály mezi sebou podle použitého aktivátoru anebo podle průběhu hydratace v čase pro jednotlivé aktivátory.

Pro představu průběhu hydratace se změřila také kalorimetrická křivka. U strusky aktivované hydroxidem sodným byly naměřeny dva píky a u vodního skla a uhličitanu sodného tři píky. U všech tří křivek docházelo v prvních minutách k rozpouštění částic strusky, které bylo právě doprovázeno velkým vývinem tepla. U křivek se třemi píky druhý pík znázorňuje vznik produktů, které vznikly reakcí iontů uvolněných ze strusky s ionty aktivátoru. Poslední píky znázorňují intenzivní vznik produktů vzniklých rozpuštěním iontů ze strusky.

Pro další stanovení se využila distribuce velikosti částic. Při porovnání distribuce částic odlišných v časech ale pro stejný aktivátor nebylo možné pozorovat výraznější rozdíly. Zajímavostí je, že modus u všech čtyř vzorků byl  $22,51 \mu\text{m}$ . Při zjišťování velikosti distribuce částic byly vzorky pro jednotlivé aktivátory porovnávány s referenční struskou. V tomto případě už bylo možné pozorovat odchylky. Pro toto měření byly použity vzorky o objemovém zlomku strusky 0,50 a 0,10. Při porovnání referenční strusky a vzorku o objemovém zlomku strusky 0,50 lze pozorovat mírné odchylky, naopak u více koncentrovaného vzorku došlo k větším výchylkám a modus se u vzorku posunul do oblasti menších částic. Struska měla možnost se více rozpouštět, protože byl větší nadbytek roztoku.

Měrný povrch zjištěný metodou BET byl podobný u všech vzorků. V pěti minutách odpovídal měrných povrch referenční strusce. Vznikem produktů docházelo k postupnému zvyšování měrných povrchů. K nejvyššímu nárůstu došlo po 24 hod u strusky aktivované uhličitanem sodným.

Zatuhlé vzorky byly pozorovány pod rastrovacím elektronovým mikroskopem. Ze získaných snímků lze pozorovat rozdíl vznikajících hydratačních produktů v závislosti jak na čase, tak i na použitém aktivátoru. Jednotlivé aktivátory se liší rychlostí vzniku produktů a vznikem souvislého povrchu, kde jsou zrna strusky spojena vzniklou maticí. Vzorek vzniklý aktivací strusky uhličitanem sodným v pozorovaném čase nezatuhl, a proto nebyl pozorován souvislý povrch, nicméně došlo k výrazné tvorbě prvotních reakčních produktů, pravděpodobně gaylussitu. Rychlý vznik a růst produktů s pojivovými vlastnostmi byl zaznamenán zejména u strusky aktivované vodním sklem. Zajímavé jsou snímky vzorků o sníženém objemovém zlomku strusky v suspenzi na hodnotu 0,10. U strusky aktivované hydroxidem sodným vznikly shluky více částic porostlých výrazným množstvím reakčních produktů. I přes velké naředění lze pozorovat u strusky aktivované vodním sklem vznik souvislého povrchu.

K poslednímu měření byla použita metoda ICP-OES, kdy se z pórového roztoku zjistil obsah prvků. Porovnáním naměřených dat lze říct, že množství jednotlivých prvků záleží na použitém aktivátoru. Obsah sodíku u všech čtyř vzorků je až na malé výchylky konstantní, což je způsobeno vysokým obsahem tohoto prvku v aktivátoru, naopak koncentrace ostatních prvků je výrazně ovlivněna použitým aktivátorem i průběhem hydratace.

## 6 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] *Výroba cementu ničí klima, ale beton i tak zaplavuje svět. Dokážeme najít ekologickou náhradu?* [online]. [cit. 2021-7-25]. Dostupné z: <https://wave.rozhlas.cz/vyroba-cementu-nici-klima-ale-beton-i-tak-zaplavuje-svet-dokazeme-najit-7787976>
- [2] *Slag cement association: Mission & History* [online]. [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: <https://www.slagcement.org/home/missionhistory.asp>
- [3] MANJUNATH, Reddy.; MATTUR, C. Narasimhan, *13 - Alkali-activated concrete systems: a state of art*, Editor(s): Pijush Samui, Dookie Kim, Nagesh R. Iyer, Sandeep Chaudhary, *New Materials in Civil Engineering*, Butterworth-Heinemann, 2020, Pages 459-491, ISBN 9780128189610, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00013-2>.
- [4] ZUO, Yibing.; YE, Guang. *Preliminary Interpretation of the Induction Period in Hydration of Sodium Hydroxide/Silicate Activated Slag*. *Materials* 2020, 13, 4796. <https://doi.org/10.3390/ma13214796>
- [5] *Cement Hranice: Technický list vysokopecního cementu CEM III/A 42,5 N* [online]. 2021 [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://www.cement.cz/documents/211755/761704/CEM+III+A+42%2C5+N+-+Technick%C3%BD+list+CZ.pdf/6dc22781-3a8b-4d8d-9ec7-9f5b2ed02cf0>
- [6] KONVIČKA, Vladislav. *Hornická skripta: Vysokopecní provoz železáren* [online]. 2015 [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <http://podzemi.solvayovylomy.cz/prirucka/zprac/vyspec/vyspec.htm>
- [7] *Federal Highway Administration: User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction* [online]. 3.8.2016 [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/structures/97148/bfs1.cfm>
- [8] *Recycled Materials Resource Center: Blast Furnace Slag - Material Description* [online]. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://rmrc.wisc.edu/ug-mat-blast-furnace-slag/>
- [9] SHI, Caijun, Pavel V. KRIVENKO a Della ROY. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 270 Madison Ave, New York, NY 10016, USA: Taylor & Francis e-Library, 2006. ISBN 978-0-415-70004-7.
- [10] KODEŠOVÁ, Monika Bc., 2017. *Vliv aktivních příměsí a jejich dávkování na CHRL ve stáří 28 a 90 dnů* [online]. Brno [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=143078](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=143078). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSs.

- [11] MAZÁNKOVÁ, Eva, 2018. *Využití alkalické aktivace při zpracování cihelného obrusu* [online]. Brno [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: [https://www.gymkren.cz/wp-content/uploads/2018-SO%C4%8C\\_Maz%C3%A1nkov%C3%A1-Vyuziti\\_alk\\_aktivace-5-kraj-stavebnictvi.pdf](https://www.gymkren.cz/wp-content/uploads/2018-SO%C4%8C_Maz%C3%A1nkov%C3%A1-Vyuziti_alk_aktivace-5-kraj-stavebnictvi.pdf). Středoškolská odborná činnost. Gymnázium Brno, Křenová. Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.; RNDr. Valerie Richterová, Ph.D.
- [12] FRÝBORTOVÁ, Iva Ing., 2010. *Možnosti alkalické aktivace ocelářské strusky* [online]. Brno [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/14383/final-thesis.pdf?sequence=6&isAllowed=y>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [13] JANSSON, Helén, Diana BERNIN a Kerstin RAMSER. *Silicate species of water glass and insights for alkali-activated green cement* [online]. 2015 [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1063/1.4923371>
- [14] TOPINKOVÁ, Michaela Ing, 2018. *Modifikování hydratačních dějů alkalicky aktivovaných pojiv* [online]. Ostrava [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: [https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/133979/TOP36\\_FMT\\_P2106\\_2109V037\\_2018.pdf?sequence=1](https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/133979/TOP36_FMT_P2106_2109V037_2018.pdf?sequence=1). Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [15] *CarboSchools: pHRegulation of Seawater: The Role of Carbonate (CO<sub>3</sub>) and Bicarbonate (HCO<sub>3</sub>)* [online], 2010. [cit. 2021-7-20]. Dostupné z: [http://www.carboeurope.org/education/CS\\_Materials/CarbonatesAndpH.pdf?fbclid=IwAR1XDX9ipXvI7-li0ILFKy8RaQxyDVwbh52Tlbo9KOWqMrmQPTnsEIIaUNE](http://www.carboeurope.org/education/CS_Materials/CarbonatesAndpH.pdf?fbclid=IwAR1XDX9ipXvI7-li0ILFKy8RaQxyDVwbh52Tlbo9KOWqMrmQPTnsEIIaUNE)
- [16] GHAHRAMANI, Sara, 2017. *Carbonation of alkali-activated slag mortar* [online]. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: [https://etda.libraries.psu.edu/files/final\\_submissions/15438?fbclid=IwAR1m2Tnke2A8bLZ\\_-uDhXqyYYtKBIn1XENoZA0pjtyZsqSKDK-XZak9wM0s](https://etda.libraries.psu.edu/files/final_submissions/15438?fbclid=IwAR1m2Tnke2A8bLZ_-uDhXqyYYtKBIn1XENoZA0pjtyZsqSKDK-XZak9wM0s). Disertační práce. The Pennsylvania State University.
- [17] CHEN, W., BROUWERSs, H. J. H. (2006). *The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag*. *Journal of Materials Science*, 42(2), 428–443. doi:10.1007/s10853-006-0873-2
- [18] YUAN, Bo, 2017. *Sodium carbonate activated slag: reaction analysis, microstructural modification & engineering application* [online]. Nizozemsko [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: [https://pure.tue.nl/ws/files/88287418/20171212\\_Yuan.pdf](https://pure.tue.nl/ws/files/88287418/20171212_Yuan.pdf). Diplomová práce. Eindhoven University of Technology.

- [19] SHI, C., DAY, R. L. (1995). *A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements*. *Cement and Concrete Research*, 25(6), 1333–1346. doi:10.1016/0008-8846(95)00126-w
- [20] KRIZAN, D., ZIVANOVIC, B. (2002). *Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements*. *Cement and Concrete Research*, 32(8), 1181–1188. doi:10.1016/s0008-8846(01)00717-7
- [21] GARCIA-LODEIRO, I., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. (2015). *An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders*. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 19–47. doi:10.1533/9781782422884.1.19
- [22] PALOMO, A, P KRIVENKO, I GARCIA-LODEIRO, O MALTSEVA, E KAVALEROVA a A FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. *A review on alkaline activation: new analytical perspectives* [online]. 2014 [cit. 2021-7-19]. ISSN 0465-2746. doi:http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314
- [23] PUERTAS, F., PALACIOS, M., MANZANO, H., DOLADO, J. S., RICO, A., RODRÍGUEZ, J, 2011. *A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements*. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Madrid, s. 2043–2056 [cit. 2021-7-19]. 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036
- [24] RICHARDSON, I. G., 2004. *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume*. *Cement and Concrete Research*, [online]. s. 1733–1777 [cit. 2021-7-19]. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.034
- [25] HOFELICH, T., Hofelich, T., WADSÖ, L., SMITH, A. L., SHIRAZI, H., MULLIGAN, S. R., 2001. *The Isothermal Heat Conduction Calorimeter: A Versatile Instrument for Studying Processes in Physics, Chemistry, and Biology*. *Journal of Chemical Education* [online]. Nebraska Wesleyan University Lincoln, s. 1080 [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed078p1080>
- [26] MOSTAFA, N. Y., BROWN, P. W., 2005. *Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry*. *Thermochimica Acta* [online]. USA, s. 162–167 [cit. 2021-7-19]. doi:10.1016/j.tca.2005.05.014
- [27] *Horiba: Static Light Scattering (SLS) / Laser Diffraction Particle Size Distribution Analysis* [online]. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: [https://www.horiba.com/en\\_en/staticlight-scattering-sls-laser-diffraction-particle-size-distribution-analysis/](https://www.horiba.com/en_en/staticlight-scattering-sls-laser-diffraction-particle-size-distribution-analysis/)

- [28] *LABIMEX CZ: Laserové granulometry* [online]. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://labimexcz.cz/laboratore/produkty/laserove-granulometry/>
- [29] MANTELLATO, S., PALACIOS, M., FLATT, RJ, 2015. *Spolehlivé měření měrného povrchu na bezvodých cementech. Výzkum cementu a betonu* [online]. S. 286–291, [cit. 2021-7-19]. ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.009>.
- [30] *Anamet: Měrný povrch metodou BET* [online], 2021. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://www.anamet.cz/techniky/merny-povrch-metodou-bet>
- [31] Transmisní elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2021. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1681-transmisni-elektronovy-mikroskop>
- [32] Skenovací elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2021. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [33] Scanning Electron Microscopy. *NanoScience Instruments* [online]. 2021 [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- [34] *Srovnání zobrazovacích možností transmisního a rastrovacího elektronového mikroskopu* [online], 2014. Brno [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=88504](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88504).  
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jakub Zlámal, Ph.D.
- [35] Interakce elektronů se vzorkem. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2021. [cit. 2021-7-19]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>
- [36] SIDDIQUE, R. Ground Granulated Blast Furnace Slag. *Waste Materials and By-Products in Concrete* [online]. 1-39 [cit. 2021-7-25]. Dostupné z: [doi:10.1007/978-3-540-74294-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74294-4_1)

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

C <sub>2</sub> MS	akermanit
C <sub>2</sub> AS	gehlenit
Me	alkalické kovy
M <sub>s</sub>	křemičitý modul
Afm	aluminoferitové fáze
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	CaO
H	H <sub>2</sub> O
S	SiO <sub>2</sub>
C-S-H	kalcium-silikát-hydrát
C-A-S-H	kalcium-aluminát-silikát-hydrát
N (K)-A-S-H	CASH s vyšším zastoupením Na <sup>+</sup> nebo K <sup>+</sup> ve své struktuře
C-A-H	kalcium-aluminát-hydrát
C/S	poměr uhlíku ku křemíku
A/S	poměr hliníku ku křemíku
A/C	poměr hliníku ku uhlíku
S/C	poměr křemíku ku uhlíku
BET	Brunauer-Emmett-Teller teorie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
SH	hydroxid sodný
SC	uhličitan sodný
SWG	vodní sklo
W	voda

## 8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schematický nákres rozpuštění strusky [4].....	11
Obr. 2. Schematický nákres rozpouštění strusky – tvorba povrchové vrstvy [4].....	12
Obr. 3. Struktury C-A-S-H gelu [22] .....	14
Obr. 4. 3D struktura N-A-S-H gelu [21] .....	14
Obr. 5. Schematický nákres hydratace strusky aktivované vodou nebo hydrogenfosforečnanem sodným .....	15
Obr. 6. Schematický nákres hydratace strusky aktivovaná hydroxidem sodným .....	16
Obr. 7. Mikroskopický pohled na strusku aktivovanou hydroxidem sodným [19].....	16
Obr. 8. Schematický nákres hydratace strusky aktivované uhličitanem sodným nebo křemičitanem sodným .....	17
Obr. 9. Mikroskopický pohled na strusku aktivovanou křemičitanem sodným [4].....	17
Obr. 10. Schematický nákres izotermického kalorimetru (A – stříkačka, B – izolační plášť, C – držák na stříkačky, D – držák ve tvaru U, E – skleněná ampule, F – hliníková miska se vzorkem, G – referenční hliníková miska, H – chladič, I – deska termočlánku) [25] .....	18
Obr. 11. Schematický nákres laserové difrakce .....	18
Obr. 12. Rastrovací elektronový mikroskop [32].....	19
Obr. 13. SEM snímek strusky aktivované křemičitanem sodným [16] .....	20
Obr. 14. Připravená pasta .....	23
Obr. 15. Připravené vzorky v odstředivce.....	24
Obr. 16. Vzorek pasty před odstředěním (nahore) a před odstředěním (dole).....	25
Obr. 17. Připravená forma na lis před naplněním (vlevo) a naplněná forma (vpravo) .....	25
Obr. 18. Závislost tepelného toku na čase při aktivaci strusky různými aktivátory .....	27
Obr. 19. Závislost uvolněného tepla na čase při aktivaci strusky různými aktivátory.....	28
Obr. 20. Distribuce velikosti částic strusky v různých prostředích a časech: a. Voda, b. Hydroxid sodný, c. Vodní sklo, d. Uhličitan sodný .....	29
Obr. 21. Distribuce velikosti částic strusky v čase 24 hod: a. Voda, b. Uhličitan sodný.....	31

Obr. 22. Přehledové snímky vzorků po 24 hodinách: a. Výchozí struska, b. Voda, c. Hydroxid sodný, d. Vodní sklo, e. Uhličitan sodný .....	32
Obr. 23. Detailní snímky vzorků po 24 hodinách: a. Výchozí struska, b. Voda, c. Hydroxid sodný, d. Vodní sklo, e. Uhličitan sodný .....	33
Obr. 24. Srovnání povrchu částic strusky aktivované vodním sklem při menším zvětšení (vlevo) a při větším zvětšení (vpravo) v čase: a. 30 min, b. 1 hod, c. 2 hod, d. 24 hod.....	34
Obr. 25. Srovnání povrchu částic strusky aktivované hydroxidem sodným při menším zvětšení (vlevo) a při větším zvětšení (vpravo) v čase: a. 30 min, b. 2 hod, c. 24 hod.....	35
Obr. 26. Snímky vzorků po 24 hodinách o objemovém zlomku 0,1 při menším zvětšení (vlevo) a při větším zvětšení (vpravo): a. Voda, b. Hydroxid sodný, c. Vodní sklo, d. Uhličitan sodný .....	36
Obr. 27. Složení pórového roztoku: a. Voda, b. Hydroxid sodný, c. Vodní sklo, d. Uhličitan sodný .....	37



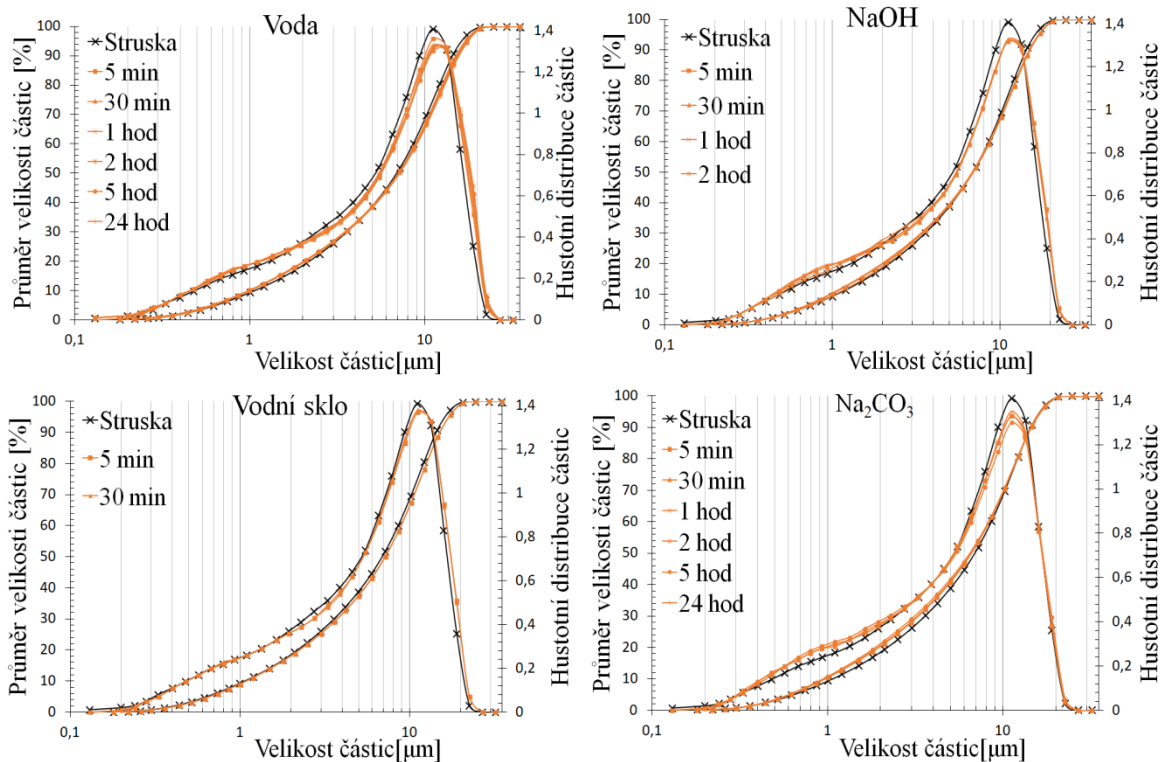
## 9 SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Hodnoty pH roztoků vodního skla různých modulů [13] .....	9
Tab. 2. Součin rozpustnosti vápenatých sloučenin [12].....	11
Tab. 3.: Chemické složení vysokopecní granulované strusky.....	21
Tab. 4.: Potřebná množství na přípravu 1 dm <sup>3</sup> aktivačních roztoků .....	22
Tab. 5.: Množství strusky a aktivátoru v gramech pro přípravu 100 cm <sup>3</sup> pasty s objemovým zlomkem strusky 0,50 .....	22
Tab. 6.: Množství strusky a aktivátoru v gramech pro přípravu 100 cm <sup>3</sup> pasty s objemovým zlomkem strusky 0,10 .....	22
Tab. 7.: Přehled tuhosti pasty ve vodě v závislosti na čase.....	23
Tab. 8. Vlastnosti distribuce velikosti částic strusky .....	30
Tab. 9. Měrný povrch vybraných vzorků .....	31

## 10 PŘÍLOHY

### 10.1 Příloha č. 1: Výstupy stanovení distribuce velikosti částic strusky v různých prostředích samostatnými objektivy

Objektiv R1



Objektiv R3

