

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta stavební

*Czech Technical University in Prague
Faculty of Civil Engineering*

doc. Ing. Martin Keppert, Ph.D.

**Vliv volných a sorbovaných iontů těžkých
kovů na hydrataci cementu**

*Influence of free and sorbed ions of heavy
metals on cement hydration*

Praha, 2023

Summary

The motivation for lecture entitled “Influence of free and sorbed ions of heavy metals on cement hydration” lies in three independent topics: waste ceramic powder used as SCM additive in concrete; the ceramic powder used as sorbent of heavy metals from waste waters; influence of heavy metals on the Portland cement hydration. The connecting element is thus the waste ceramic – specifically brick – powder, which was studied in the role of SCM as well as in the role of heavy metals sorbent. Some of the SCM may contain heavy metals as impurities; it is an important topic since most of heavy metals have retarding effect on the Portland cement hydration. And this is the point where all the three initial topics are meeting together. The core of the present research is a study on retarding effect of – especially – zinc on the Portland cement hydration. The importance of this topic lies not only in utilization of the ceramic powder with zinc (or another SCM with this impurity) as the concrete component but also when the spent sorbent is solidified by help of cementitious matrix in order to prevent the heavy metals leaching out.

Souhrn

Motivace pro přednášku nazvanou „Vliv volných a sorbovaných iontů těžkých kovů na hydrataci cementu“ vychází ze tří relativně nezávislých východisek: „odpadní keramický prach jako aktivní příměs v betonu“; dále „keramický prach jako sorbent potenciálně toxických prvků z odpadních vod“ a nakonec „vliv těžkých kovů na hydrataci cementu“. Spojujícím prvkem je tedy odpadní keramický, konkrétně cihelný, prach, který byl studován v roli sorbentu a v roli pucolánové příměsi v betonu. S využíváním pucolánů jako příměsí v betonu pak souvisí poslední část práce – retardační vliv těžkých kovů na hydrataci cementu. Zde se všechna východiska spojují; jádro práce tedy představuje studie vlivu těžkých kovů, zejména zinku, sorbovaného na keramickém prachu, na hydrataci cementu. To má význam jak při případném využití (obecně jakékoliv) příměsí s obsahem těžkých kovů, ale i pro imobilizaci použitého sorbentu pomocí cementové matrice, která brání vyluhování těžkých kovů do životního prostředí.

Klíčová slova

Hydratace cementu, těžké kovy, sorpce, cihelný prach

Keywords

Cement hydration, heavy metals, sorption, brick powder

Obsah

1. Úvod.....	5
2. Sorpce iontů těžkých kovů na keramickém prachu	7
2.1 Sorpce jako metoda odstraňování těžkých kovů z vod	7
2.2 Charakterizace keramického prachu – sorbentu a pucolánu	9
2.3 Sorpční isothermy keramického prachu Libochovice.....	13
3. Realistické využití keramického prachu jako SCM	17
4. Vliv sorbentu s těžkými kovy na vlastnosti cementové malty	21
4.1 Cementové malty – mechanické vlastnosti	21
4.2 Imobilizace těžkých kovů v cementových maltách	24
5. Vliv volného a sorbovaného zinku na hydrataci cementu.....	28
5.1 Experimentální část.....	28
5.2 Mikroskopická charakterizace sorbentu se Zn^{2+}	29
5.3 Izotermická kalorimetrie	29
5.4 Vlastnosti a složení cementových past s obsahem zinku	30
5.5 Shrnutí	33
6. Závěr.....	35
Publikace mající úzký vztah k tématu přednášky.....	36
Literatura.....	37
Poděkování.....	43
Životopis.....	44

1. Úvod

Cementy na bázi portlandského slínku představují jeden z nejmásověji produkovaných výrobků a jsou základem dnešního stavebnictví. Je všeobecně známo, že výroba portlandského slínku je energeticky náročná (výpal, mletí surovin a cementu) a spojená se značnými emisemi CO_2 , pocházejícími ze spalování fosilních paliv, spotřeby elektrické energie pro pohon mlýnů a samozřejmě i z vlastního tepelného rozkladu CaCO_3 . Společenská poptávka, monetizovaná prostřednictvím emisních povolenek a podobných opatření, vede cementáře [1], a následně celé stavebnictví, ke snižování objemu produkovaného CO_2 , tedy (mimo jiné) ke snížení spotřeby slínku. Jelikož zásadní pokles ročního objemu spotřebovaných cementů se nedá příliš předpokládat, je nutné jít cestou snížení emisí CO_2 na tunu pojiva – tedy cestou snížení spotřeby slínku. K tomuto cíli vede několik cest; je možné využívat pojivové systémy na jiné bázi (geopolymer [2], hořečnaté maltoviny [3]), cementy vypalované při nižších teplotách (např. belitické [4]), anebo nahradit část slínku v cementu jiným materiálem, s nímž jsou spojeny nižší emise CO_2 . Tento poslední přístup je v současné stavební praxi široce uplatňován (nejen kvůli emisím CO_2) – jsou produkovány směsné cementy, obsahující větší či menší množství příměsí (Supplementary Cementing Materials, SCM), v současnosti zejména vysokopecní strusky, uhelného popílku [5], mletého vápence apod. Vzhledem k situaci na trhu a budoucímu vývoji v oblasti energetiky a metalurgie, jsou hledány další SCM; pravděpodobně nejvíce pozornosti je věnováno výzkumu v oblasti kalcinovaných jíílů, používaných např. v podobě LC^3 cementů (limestone – calcined clay – clinker) [6]. Jak plyne i z výše uvedeného, většina z konvenčních SCM (vyjma mletého vápence) jsou látky na bázi amorfních hlinitokřemičitanů, které v betonu hydratují díky aktivaci hydroxidem vápenatým, uvolněným při hydrataci alitu. Tato základní charakteristika je i vodítkem při hledání nových SCM, zejména v oblasti odpadních surovin. Některé z „odpadních“ SCM se vyznačují obsahem těžkých kovů; jsou to například strusky z metalurgického zpracování rud neželezných kovů [7] nebo popeloviny ze spalování komunálních odpadů (Municipal Solid Waste Incineration – MSWI) [8]. Význam přítomnosti těžkých kovů v SCM (obecně v betonu), spočívá v tom, že tyto prvky negativně ovlivňují rychlost hydratace portlandského slínku a tedy zpomalují tuhnutí a tvrdnutí betonu [9]. Na druhou stranu, cementová matrice představuje velmi levné a efektivní prostředí pro imobilizaci toxických prvků, díky své nízké propustnosti a alkalickému prostředí, které převádí většinu těžkých kovů na nerozpustné sloučeniny

[10]. Lze tedy říci, že využití SCM s obsahem těžkých kovů v betonu představuje potenciálně vhodnou kombinaci jak z hlediska materiálově-environmentálního (náhrada slínku, emise CO₂, úspora surovin), tak „čistě environmentálního“ – prevence vyluhování toxických prvků. Je zřejmé, že reálné chování daného prvku (těžkého kovu) ve významných procesech – vliv na hydrataci, vyluhování – závisí na konkrétní chemicko-fyzikální formě (volný iont, rozpustná sůl, nerozpustná sůl atd.), ve které je daný prvek v systému přítomen. Toto chování je nejčastěji studováno pomocí vyluhování jednotlivých prvků z dané matrice v závislosti na pH [11]. Na druhou stranu, vliv speciace jednotlivých těžkých kovů na průběh hydratace je publikován velmi sporadicky [12].

Možnostem využití odpadního keramického prachu – jako SCM – je na Katedře materiálového inženýrství a chemie věnována dlouholetá pozornost, ve spolupráci s prof. Rovnaníkovou z VUT Brno. Kromě pucolánové aktivity vykazuje keramický prach i schopnost sorbovat na svém povrchu rozličné kationty a anionty z vodných roztoků, za účelem jejich dekontaminace. Použitý sorbent je pak třeba stabilizovat, v našem případě tedy použít jako složku cementové pasty. Předkládaná práce se konkrétně věnuje efektu dvou běžných těžkých kovů (Pb, Zn) na hydrataci portlandského cementu, kdy tyto těžké kovy jsou do cementové pasty dávkovány jednak ve formě oxidů, jednak ve formě sorbovaného iontu na sorbentu – keramickém prachu. Prezentovaný výzkum se skládal z několika dílčích aktivit, které spolu úzce souvisejí a na sebe navazují.

- Sorpce iontů těžkých kovů na keramickém prachu.
- Průběh hydratace v systému portlandský cement – cihelný prach.
- Vliv iontů těžkých kovů na hydrataci portlandského cementu.
- Vyluhování těžkých kovů ze sorbentů a stabilizovaných sorbentů.

2. Sorpce iontů těžkých kovů na keramickém prachu

2.1 Sorpce jako metoda odstraňování těžkých kovů z vod

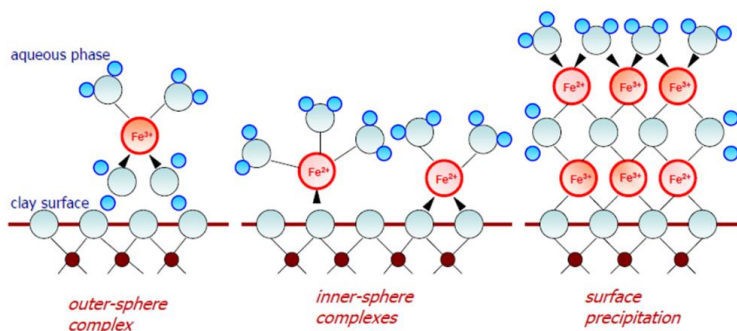
Sorpce – záchyt znečišťujících složek vodných roztoků na pevném sorbentu – je technologicky a ekonomicky poměrně nenáročnou cestou k odstranění toxických nebo z jiného důvodu nežádoucích (např. barvicích) látek z odpadních vod. V souladu se zaměřením přednášky jsou v Tab. 1 shrnuty koncentrace vybraných těžkých kovů (Cu, Pb, Zn) v určitých typech průmyslových odpadních vod a na vstupu/výstupu z komunální čistírny odpadních vod. Pro srovnání jsou uvedeny i limity pro koncentraci těchto kovů ve vodách vypouštěných do recipientu (dle požadavků platných v EU a USA).

Tabulka 1. Publikované koncentrace (mg/L) vybraných těžkých kovů v průmyslových odpadních vodách, komunálních odpadních vodách a limity pro vypuštění vyčištěných odpadních vod do recipientu.

		Cu	Pb	Zn
Limit	EU	0.5	0.5	2
	USA	2.1	0.4	1.5
Kyselé důlní vody	[13]	170.2	0.9	-
	[14]	150	-	200
Galvanické pokovování	[15]	36.2	-	196.7
	[16]	63.5	-	65.4
Recyklace baterií	[17]	2	22	60
	[18]	0.2	0	0.2
Výluh ze skládky TKO	[19]	0.6	0.1	1.3
	[20]	0.7	-	8
	[21]	0.06/0.01	0.02/0.002	0.14/0.04
ČOV IN/OUT	[22]	0.1/0.01	-	0.3/0.2

Z Tab. 1 je zřejmé, že komunální čistírny odpadních vod nepředstavují z hlediska těžkých kovů zdroj problémů; jiná situace panuje u některých průmyslových odpadních vod, které požadované limity mnohonásobně překračují a jejich zpracování („vyčištění“) je tedy nevyhnutelné.

Sorbovat je možné látky anorganické i organické, na širokém spektru anorganických i organických sorbentů. Pro odstraňování organických polutantů se často využívají materiály na bázi elementárního uhlíku nebo celulózy (zemědělské a lesnické vedlejší produkty), pro sorpci aniontů a kationtů pak široké spektrum hlinitokřemičitanových materiálů, jako jsou zeolity, jílové minerály a opět řada průmyslových a energetických odpadů [23, 24]. Pochopitelně, sorpce není jediný způsob, jak snížit koncentraci (nejen) těžkých kovů v odpadních vodách; existuje a využívá se k tomu široké spektrum metod, založených zejména na elektrochemických a membránových separačních procesech [25].



Obr. 1. Možné mechanismy sorpce iontu kovu na povrchu hlinitokřemičitanového sorbentu. S laskavým svolením B. Doušové.

Sorpce je povrchový proces, k záchytu sorbatů na sorbentu dochází obecně prostřednictvím fyzikální interakce, vznikem chemické vazby, nebo krystalizací určité sloučeniny na povrchu sorbentu. V případě sorpce iontů na hlinitokřemičitanovém sorbentu může konkrétně dojít k tvorbě komplexní sloučeniny „vnější“, dále „vnitřního“ komplexu, kde kyslíkový atom sorbentu se stane součástí koordinační sféry kovového iontu, nebo k již zmíněné krystalizaci nové fáze na povrchu sorbentu (Obr. 1). Kapacita sorbentu samozřejmě není nekonečná, postupně dochází k obsazování povrchu, resp. vhodných míst na něm, a účinnost sorpce klesá. Poté je nezbytné přistoupit k nahrazení vyčerpaného sorbentu čerstvým, nenasyčeným. Následuje samozřejmě problém se zpracováním či uložením

nasyceného sorbentu. Tento sice posloužil k odstranění nebezpečných látek, ale sám se dost možná stal kvůli zakoncentrování těchto látek nebezpečným odpadem

Nasycený sorbent se, za „vhodných“ fyzikálních a chemických okolností, opět může stát zdrojem polutantů. Sorbent, jako každý nebezpečný odpad, je možné buď skládkovat (ideálně s co nejmenším environmentálním dopadem v dlouhém časovém horizontu), nebo stabilizovat/solidifikovat a skládkovat solidifikát, který je méně environmentálně nebezpečný než samotný nasycený sorbent. Stabilizace/solidifikace (s/s) je souhrnný název pro celou řadu metod, jak imobilizovat polutanty a snížit tak jejich mobilitu a potenciální únik ze skládky do prostředí. Stabilizací se rozumí převod polutantů (zejména kovů) na nerozpustné sloučeniny. Solidifikace spočívá ve vytvoření „fyzikálního“ solidifikátu, tedy kompaktního materiálu ve formě monolitu nebo částic, který brání v úniku polutantu do okolního prostředí. Světově nejrozšířenější, protože technologicky snadnou a levnou, s/s metodou je solidifikace pomocí cementu. Výsledný solidifikát může být skládkován ve formě bloků, nebo využit jako základka starých důlních děl. V cementové matici se uplatňuje jak mechanismus stabilizace těžkých kovů (zejména tvorba málo rozpustných hydroxidů v alkalickém prostředí, ale i sorpce a substituce polutantů v C-S-H gelu a ettringitu), tak solidifikace – výsledný produkt by měl mít nízkou permeabilitu [26]. Stabilizaci/solidifikaci je možné provádět i pomocí geopolymerní nebo asfaltové matrice, případně za použití vysoké teploty, kdy dochází k tvorbě skelné fáze (vitřifikace) [27].

2.2 Charakterizace keramického prachu – sorbentu a pucolánu

Keramický, nejčastěji konkrétně cihelný, prach patří k významným odpadům stavebního průmyslu, zejména v podobě „cihelné frakce“ demoličního odpadu. Přímé využití cihelného recyklátu jako kameniva naráží, respektive je omezováno, jeho nízkou pevností a vysokou nasákavostí [28], jakož i časovou nestabilitou vlastností, což je problém u většiny druhotných materiálů.

Další oblast využití keramického prachu využívá jeho pucolánovou aktivitu; může být tedy aplikován jako SCM, jako prekurzor pro alkalickou aktivaci, jako složka hydraulického vápna. Tato témata jsou na Katedře materiálového inženýrství a chemie FSv, ve spolupráci se zejména VUT Brno, dlouhodobě řešena [29-34]. Další možnosti využití keramického prachu se skýtá právě v oblasti sorpce těžkých kovů z vodných roztoků; toto téma je řešeno ve spolupráci s doc. Doušovou z VŠCHT Praha [35-36].

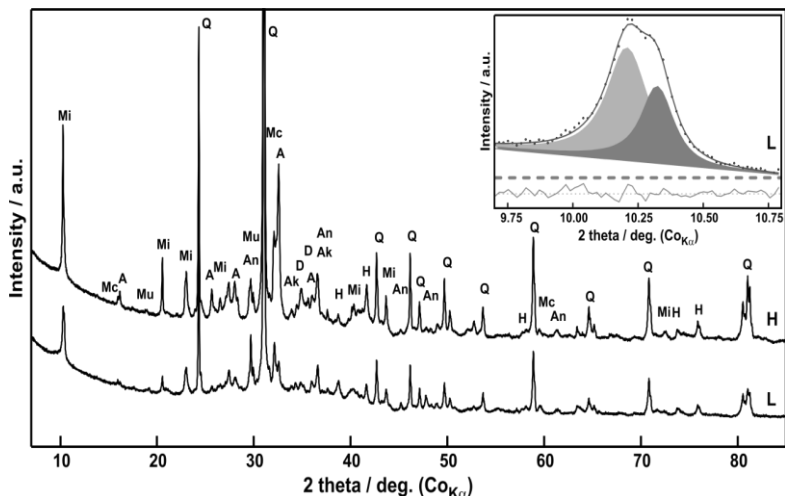
Ve výše uvedených výzkumných aktivitách však není využíván keramický prach z demoličního odpadu, ale materiál vznikající při broušení perforovaných cihelných bloků za účelem dosažení definovaného rozměru. Byl využíván cihelný prach z různých cihelen, lišící se složením. Technologii výroby „tradiční“ keramiky na bázi jílových surovin ovládá lidstvo již několik tisíc let. Keramická výroba se dnes samozřejmě realizuje pomocí soudobých technologií a řídicích systémů, nicméně princip – tvarování plastické hmoty, sušení a výpal, při němž probíhá dehydroxylace jílových minerálů a slinování – je stále stejný. Výsledkem je více či méně porézni polykrystalický materiál, obsahující amorfni podíl vzniklý rozkladem jílových minerálů, případně ztuhnutím taviva, a dále částice ostřiva a krystaly minerálů vzniklých při výpalu (např. mullit). Výsledné složení a vlastnosti jsou samozřejmě závislé na použitých surovinách a vedení výpalu a liší se jak mezi jednotlivými druhy keramiky, tak v rámci jedné skupiny, např. cihlářských výrobků.

Jako ilustrační příklad variability cihelných prachů můžou posloužit vzorky z cihelen Libochovice (L) a Hevlín (H) firmy Heluz cihlářský průmysl [32]. Základem cihlářského střepu je samozřejmě cihlářská zemina, obvykle obsahující v různém poměru illit a kaolinit (a případně další fylosilikáty), které během výpalu podléhají dehydroxylaci a tvoří amorfni podíl ve výsledné keramice. Někdy bývají jílové minerály doplněny kalcitem, křemenem a dalšími minerály, případně se tyto přidávají jako další složky výrobní směsi (ostřivo). Výsledkem výpalu pak je poměrně komplikovaná hlinitokřemičitanová hmota. Obr. 2 ukazuje práškové difraktogramy těchto dvou surovin. Na první pohled je zřejmé široké spektrum přítomných minerálů, zejména křemene a rozličných křemičitanů. Z hlediska využití cihelných prachů je však významnější obsah amorfni fáze, vznikající při výpalu rozkladem jílových minerálů a vykazující vyšší reaktivitu při aktivaci. Ten byl stanoven pomocí Rietveldovy analýzy s vnitřním standardem (20 % ZnO) (Tab. 2). Oxidové složení obou prachů je uvedeno v tabulce 3, ve sloupci „celkové“.

Pro účely zkoumání funkce cihelného prachu v pojivových systémech je užitečné, pokud jsme schopni určit složení právě jen amorfniho podílu materiálu, resp. rozdělení jednotlivých oxidů mezi krystalické (minerální) forma a amorfni podíl. To není přímo možné, proto byl využit nepřímý postup, založený na výpočtu rozdílu obsahu jednotlivých oxidů i v celém materiálu ($w_{i,r}$) a jejich podílů (x_{ij}) v jednotlivých krystalických fázích j o obsahu v materiálu w_j (1); w_a je obsah amorfni fáze v materiálu. Jedná se

pouze o odhad, předpokladem je, že víme o všech krystalických fázích v materiálu přítomných.

$$W_i = \frac{w_{i,r} - \sum_j w_j x_{ij}}{w_a} \quad (1)$$



Obr. 2. Práškové difraktogramy cihelných prachů Heluz a Libochovice. Mi – fylosilikáty (muskovit, illit), Mc mikroklin, A – albit; Mu – mullit; Q – křemen; D – diopsid; Ak – 11 kermanite; H – hematit; An – anhydrit.

Z Tab. 2 a 3 je zřejmé, že cihelný prach Libochovice obsahuje více amorfního podílu, a zároveň více CaO. Jeho amorfní podíl obsahuje zhruba 1:1:1 oxidy křemičitý, hlinitý a vápenatý. Naproti tomu amorfní podíl prachu Hevlín obsahuje zejména SiO_2 a Al_2O_3 .

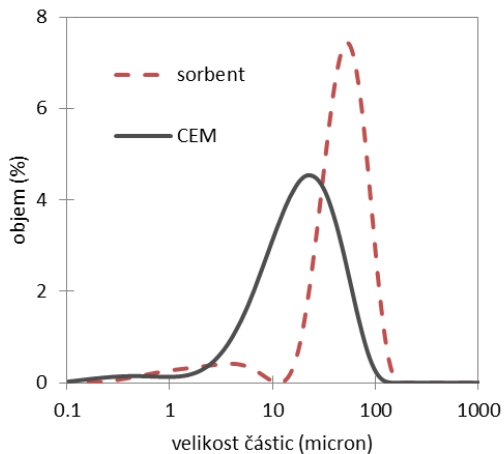
Z fyzikálních vlastností je u sorbentu (i pucolánového SCM) důležité, jakou má distribuci velikosti částic (Obr. 3) a měrný povrch. Je zřejmé, že střední velikost částic d_{50} keramického prachu (ve stavu, v jakém je generován) je vyšší, než je tomu u cementu (54 vs. 21 μm). Měrný povrch, zjištěný pomocí metody BET, byl 3,5 m^2/g . To je, v porovnání se sorbenty typu modifikovaných jílu nebo zeolitů poměrně málo; tyto materiály dosahují hodnot v desítkách, zeolity až ve stovkách m^2/g .

Tab. 2. Fázové složení cihelných prachů Hevlín a Libochovice (hm. %).

		H	L
Křemen	SiO ₂	26.2	20.0
Hematit	Fe ₂ O ₃	2.3	2.0
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	13.0	3.5
Mikroklin	KAlSi ₃ O ₈	7.1	10.7
Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	12.5	4.4
Illit	K _{0,65} Al ₂ (Al _{0,65} Si _{3,35} O ₁₀)(OH) ₂	3.8	3.1
Diopsid	CaMgSi ₂ O ₆	4.4	1.6
Akermanit	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	2.8	2.9
Mullit	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	2.9
Anhydrit	CaSO ₄	-	2.0
Amorfní podíl	-	27.8	47.0

Tab. 3. Oxidové složení cihelných prachů (hm. %).

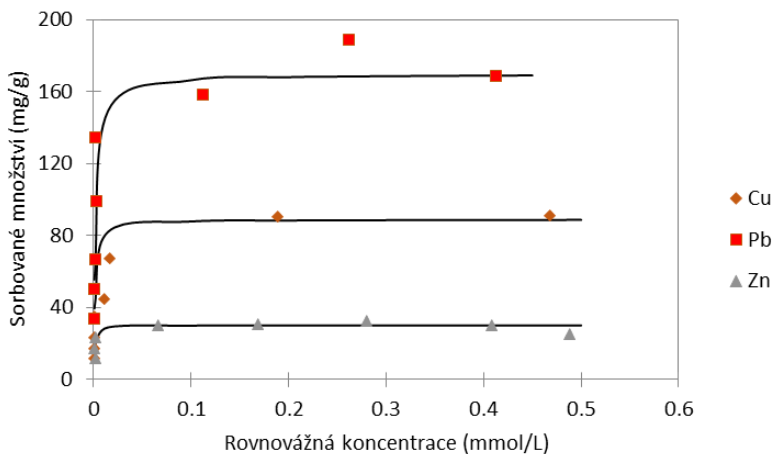
	H			L		
	celkové	v minerálech	v amorfní části	celkové	v minerálech	v amorfní části
SiO ₂	58.8	51.1	7.7	49.9	36.0	13.9
Al ₂ O ₃	19.6	10.0	9.6	20.4	7.5	12.9
Fe ₂ O ₃	5.7	2.3	3.4	5.0	2.0	3.0
CaO	6.9	2.3	4.6	15.4	2.4	13.0
MgO	2.8	1.2	1.6	2.8	0.7	2.1
K ₂ O	2.9	2.9	0.0	3.3	2.5	0.8
Na ₂ O	1.5	1.5	0.0	0.5	0.4	0.1
TiO ₂	0.8	0.0	0.8	0.8	0.0	0.8
SO ₃	0.7	0.0	0.7	1.5	1.2	0.3



Obr. 3. Distribuce velikosti částic prachu Libochovice a cementu CEM I 42,5 R.

2.3 Sorpční isothermy keramického prachu Libochovice

Sorpční isothermy – závislost sorbovaného množství těžkého kovu (zde kationty Cu^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+}) na rovnovážné koncentraci roztoku, byly stanoveny klasickou vsádkovou metodou, kdy sorbent je suspendován do výchozího roztoku (1 mM/L CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a ZnSO_4) a za stálého třepání je dosaženo rovnovážného rozdělení daného iontu mezi pevnou a kapalnou fází (experimentálně bylo stanoveno, že 24 hodin je dostatečný čas pro dosažení rovnováhy). Rovnovážné koncentrace iontů pak byly stanoveny pomocí plamenového absorpčního spektrometru SpectrAA-880 VGA77 unit (Varian).



Obr. 4. Sorpční isothermy pro keramický prach Libochovice.

Získané isothermy (Obr. 4) kvalitativně odpovídají Langmuirově isothermě (2), kde q_{eq} je rovnovážné sorbované množství, q_m odpovídá sorbovanému množství v monovrstvě, c_{eq} je rovnovážná koncentrace roztoku a K_L konstanta Langmuirovy isothermy. Tato jednoduchá isotherma byla původně odvozena pro jednovrstvou adsorpci ideálního plynu na homogenním povrchu. Tyto předpoklady studovaný systém zjevně nesplňuje, nicméně rovnice je schopna kvantitativně popsat studovaný systém a vypočítat sorpční kapacitu, která v tomto případě odpovídá parametru q_m . Vlastní výpočet se provádí pomocí linearizované rovnice (3), výsledné parametry jsou shrnuty v Tab. 4. Z obrázku 3 se zdá být zřejmé, že sorpční kapacita pro olovo je výrazně vyšší než pro měď a (opět s odstupem) pro zinek. Pokud však uvážíme, že molární hmotnost olova je 207 g/mol, mědi 63,5 g/mol a zinku 65,4 g/mol, zjistíme, že sorpční kapacita pro měď je (molárně vzato) nejvyšší (1,2 mmol/g), pro Pb 0,9 mmol/g a pro Zn 0,6 mmol/g.

Jak plyne z obrázku 4, maximální rovnovážná koncentrace při proměrování isothermem byla asi 0,5 mM/L, což je poměrně málo. Proto byly samostatně stanoveny ještě „maximální sorpční kapacity“ (v Tab. 4 q_{max}) pomocí sorpce z roztoku o koncentraci 500 mM. V případě Pb byla tato kapacita víceméně srovnatelnou s tou „langmuirovskou“, v případě Cu a Zn byla výrazně vyšší, což naznačuje, že za takto extrémně vysokých koncentrací došlo i k povrchové precipitaci nějaké nové fáze.

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot c_{eq}} \quad (10)$$

Tab. 4. Parametry sorpčních isotherem.

Kationt	q_m		K_L	R^2	q_{max}	
	mM g^{-1}	mg g^{-1}	L mM^{-1}		mM g^{-1}	mg g^{-1}
Cu^{2+}	1.20	76	516	0.85	2.09	133
Pb^{2+}	0.90	186	518	0.91	0.95	197
Zn^{2+}	0.58	38	707	0.88	1.02	67

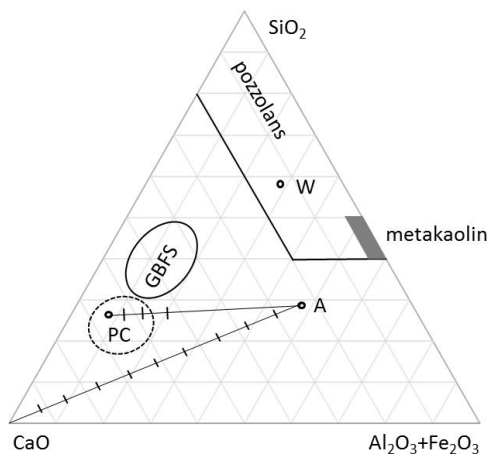
V tabulce 5 jsou porovnány získané výsledky s daty publikovanými pro podobné hlinitokřemičitanové sorbenty, vyjádřené pro lepší názornost v mg/g sorbentu. Z tabulky je zřejmé, že studovaný cihelný prach patří, v rámci aluminosilikátových sorbentů, k těm s vyšší sorpční kapacitou. Velký rozdíl v hodnotách naměřených pro „cihelné“ materiály [37, 38] naznačuje, že každý se chová jinak, pravděpodobně v závislosti na složení (zejména obsah CaO) a stupni slinutí, tedy měrnému povrchu keramiky. V tomto směru patří moderní cihelné bloky, z nichž pochází studovaný prach Libochovice, k „favorizovaným“ výrobkům, protože při jeho výrobě je snaha dosáhnout co nejvíce pórovitý střep, tedy předejít vysokému slinutí. To je naopak žádoucí u střešních tašek, což se odrazilo v minimální sorpční kapacitě pro zinečnatý kationt v [37]. Sorbenty na organické bázi [46, 47] jsou rovněž použitelné pro sorpci těžkých kovů, otázkou je pak jejich vhodná imobilizace. Uhlíkové nanotrubičky patrně nebudou cenově příliš atraktivní pro tento účel, v porovnání s odpady nebo relativně levnými jílovými surovinami.

Tab. 5. Sorpční kapacity (mg/g) studovaného sorbentu Libochovice a relevantní data z literatury pro srovnání.

Sorbent	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Reference
keramický prach	76	186	38	tato práce
keramické střešní tašky			2	37
cihly			3-5	
cihly	154			38
klinoptilolit	2-4	1-62	1-3	39
chabazit	5	6	6-175	
syntetický zeolit modifikovaný Fe		123		40
Ca-montmorillonit	205	612	158	41
bentonit			53	42
		20		43
jíl aktivovaný HCl	83		63	44
vysokopecní struska	133		103	45
Aspergillus niger	33	35		46
modifikované rýžové plevy	29	108		47
uhlíkové nanotrubičky	29			48

3. Realistické využití keramického prachu jako SCM

Využití keramických prachů jako SCM je v literatuře zkoumáno relativně často. Experimenty jsou obvykle uspořádány tak, že keramický prach nahrazuje část cementu v betonové záměsi. Problém je, že takovéto dávkování vede k poklesu pevnosti. Pokud se zaměříme na 28-denní pevnost a jako na typickou míru náhrady zvolíme 20 % dávky cementu, zjistíme pokles pevnosti v tlaku o 7 až 32 % [49-51]. V kratších časech je pokles relativní pevnosti ještě výraznější, kvůli pomalejšímu náběhu pucolánové reakce. To představuje, z hlediska realizace betonových konstrukcí, zásadní problém z důvodu prodlužování času výstavby.



Obr. 5. Složení cihelného prachu Libochovice (W – komplet, A – amorfní podíl), PC – portlandský cement, GBFS – vysokopecní struska.

Z hlediska celkového oxidového složení (Tab. 3), cihelný prach plně odpovídá požadavkům na pucolánově aktivní látky (Obr. 5, bod W pro prach Hevlín). Pro funkci látky jako SCM je však důležité, jak velká část materiálu je schopna reagovat v pucolánové reakci a tedy fungovat jako aktivní složka pojiva. Za reaktivní podíl materiálu je možné považovat podíl amorfní – nekrytalický. Tento podíl se u většiny reaktivních SCM

Tab. 6. Složení vybraných látek používaných jako SCM. Jednotlivé zdroje jsou citovány v [29].

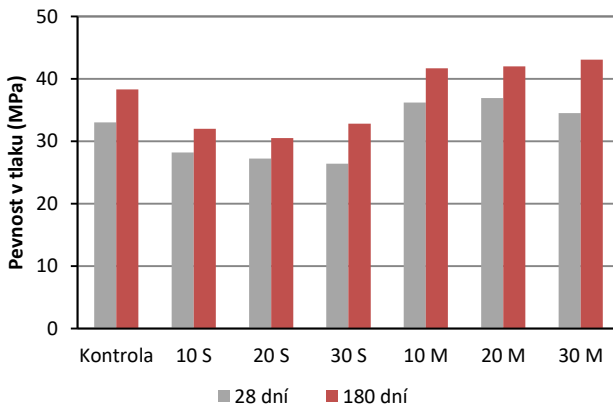
SCM	Oxidové složení	Amorfní podíl
	% wt.	% wt.
mikrosilika	~ 100% SiO ₂	velmi vysoký
popílek F	50-60% SiO ₂ 20-30% Al ₂ O ₃ 4-10% Fe ₂ O ₃ 1-10% CaO	77-86
RHA popel	> 80% SiO ₂	vysoký
vulkanické sklo	64-68% SiO ₂ 13% Al ₂ O ₃ 7% Fe ₂ O ₃	57-71
zeolit (heulandite II)	67% SiO ₂ 13% Al ₂ O ₃ 3% CaO	proměnlivý
metakaolin	47-54% SiO ₂ 30-47% Al ₂ O ₃	velmi vysoký
keramika	52-67% SiO ₂ 14-19% Al ₂ O ₃ 5-7% Fe ₂ O ₃ 2-6% CaO	proměnlivý
GBFS	35-45% CaO 35-40 % SiO ₂ 5-15% Al ₂ O ₃ 5-15% MgO	vysoký

pohybuje blízko 100 % (metakaolin, mikrosilika, popílek), případně kolem 80 % (vysokopecní struska, přírodní pucolány) (Tab. 6). Pro keramické materiály, a cihly obzvláště, je typické, že obsahují velké množství krystalických minerálů a pouze (velmi zhruba) polovina hmoty je amorfní podíl (tepelně rozložené jílové minerály). Od cihelného prachu tedy nelze očekávat, že bude schopen nahradit cement v poměru 1:1. Proto byl navržen alternativní přístup k dávkování keramického prachu do betonu.

Tento přístup je založen právě na tom, že reaktivní podíl keramického prachu není blízko 100 %, ale nižší. Tyto experimenty byly prováděny s prachem Libochovice; tento má obsah amorfního podílu 47 % (Tab. 2). Z důvodu „opatrnosti“ bylo předpokládáno, že reaktivní podíl je pouze 40 % a zbývajících 60 % se uplatní pouze jako filler. V Tab. 6 jsou uvedeny směsi betonu, které byly použity pro ověření tohoto konceptu. Cílem nebylo dosažení HPC betonu, ale spíše materiálu s nízkými náklady na výrobu. Směsi označené „S“ byly namíchány „standardně“ – 1 kg cementu byl nahrazen 1 kg cihelného prachu (resp. 10, 20 a 30 % cementu bylo nahrazeno). Směsi „M“ byly namíchány jako „modifikované“ – byl uvažován 40% podíl reaktivní složky v cihelném prachu, tedy 1 kg cementu byl nahrazen 2,5 kg keramického prachu. Zvýšená dávka keramického prachu samozřejmě vyústila v potřebu vyšší dávky plastifikátoru, protože prach, stejně jako další reaktivní příměsi, je porézní a absorbuje záměsovou vodu.

Tab. 7. Složení betonových směsí (kg/m³).

	Kontrola	10 S	20 S	30 S	10 M	20 M	30 M
CEM II 32.5	260	234	208	182	234	208	182
Keramický prach	0	26	52	78	65	130	195
Kamenivo 0/4	910	910	910	910	910	910	910
Kamenivo 4/8	1140	1140	1140	1140	1140	1140	1140
Voda	155	155	155	155	155	155	155
Pastifikátor	3.12	3.12	3.12	3.12	3.20	3.20	3.20



Obr. 6. Pevnost v tlaku betonů s keramickým prachem, připravených „standardním“ a „modifikovaným“ přístupem.

Výsledky pevnosti v tlaku měřené po 28 a 180 dnech ukazují rozdíl v chování betonů připravených oběma přístupy; při použití „standardního“ přístupu mají betony s obsahem keramického prachu nižší pevnost než kontrolní směs. Pevnost v čase narůstá, jak je u betonu obvyklé. Při použití „modifikovaného“ přístupu nedochází k poklesu pevnosti proti kontrolní směsi. Vzorek „20 M“, s 20% náhradou cementu, se zdá být optimální, přinejmenším z pohledu pevnosti.

Na základě provedených experimentů není možné určit, do jaké míry je díky efektu filleru a do jaké míry díky pucolánové reakci cihelného prachu. Nicméně je možné uvážit složení „amorfního podílu“ cihelného prachu a graficky posoudit, jak se mění složení systému při různých poměrech keramického prachu a cementu (Obr. 5). Z této úvahy plyne, že směs cementu a 20 % keramického prachu se ještě nachází v oblasti vysoké pevnosti. Vyšší dávka keramického prachu by už byla mimo tuto oblast a dosažená pevnost by klesala s rostoucím obsahem pucolánu, jak naznačuje nižší 28-denní pevnost vzorku „30 M“. Zkoušky mrazuvzdornosti vzorků „20 S“ a „20 M“ [29] potvrdily, že „modifikovaný přístup“ rovněž zlepšuje odolnost betonu. Provedené experimenty naznačují perspektivní směr pro využití i méně reaktivních SCM příměsí v betonu.

4. Vliv sorbentu s těžkými kovy na vlastnosti cementové malty

V této kapitole je diskutován vliv sorbentu s maximálním množstvím nasorbovaných těžkých kovů (Cu, Pb, Zn), jak je popsáno v kapitole 2, tabulce 4. Dále byla zkoumána míra imobilizace – vyluhování – těžkých kovů z cementových malt, kde byl kov dodán jednak ve formě sorbentu, jednak přímo do malty, ve formě oxidu (ZnO, CuO, PbO). Jako kontrolní vzorek byl použit sorbent – prach Libochovice – bez těžkých kovů.

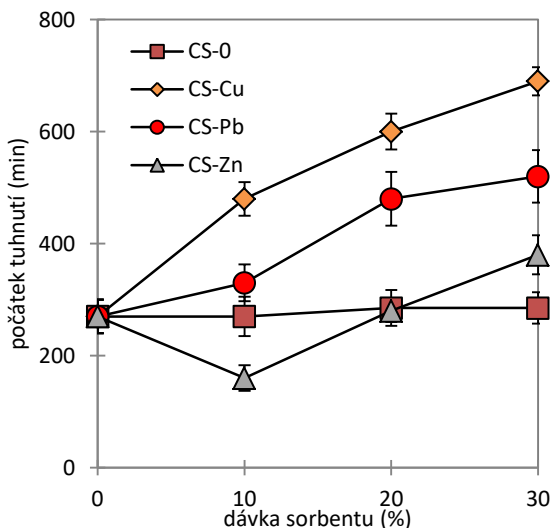
4.1 Cementové malty – mechanické vlastnosti

Pro posouzení vlivu těžkých kovů, nasorbovaných na keramickém prachu Libochovice, byla připravena série malt S (Tab. 7). Opět bylo uvažováno, že reaktivní podíl keramického prachu je 40 %. Přiměřeně rostoucí dávkou keramického prachu (CS) byl snižován obsah písku (zbývajících 60 % sorbentu). Číslice 10, 20 a 30 znamenají náhradu 10, 20 a 30 % cementu, x znamená konkrétní těžký kov. Jako cement byl použit CEM I 42,5 R. Dávka vody rostla s rostoucím obsahem keramického prachu, kvůli jeho nasákovosti.

Tab. 7. Složení malt S s keramickým sorbentem.

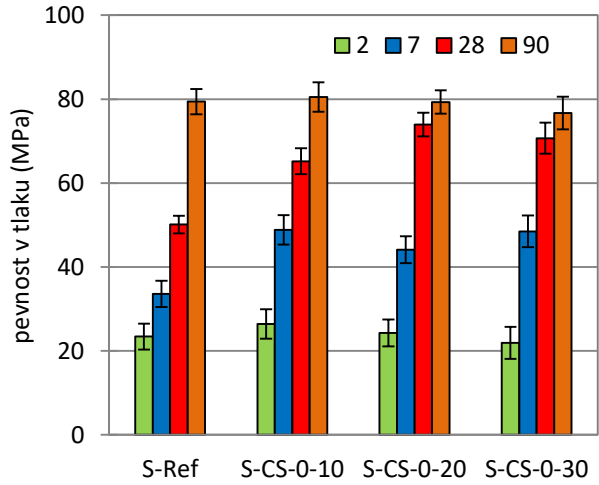
	CS-x	CEM I	písek	voda
	(g)			
S-Ref	0	60	120	28
S-CS-x-10	15	54	111	33
S-CS-x-20	30	48	102	38
S-CS-x-30	45	42	93	42

Na Obr. 7 je znázorněn vliv těžkých kovů na počátek tuhnutí cementové kaše. Je zřejmé, že samotný keramický prach nemá na rychlost tuhnutí žádný vliv. Sorbovaný zinek je relativně neutrální, Pb a Cu výrazně retardující. To je v souladu s obecným očekáváním, že těžké kovy působí na hydrataci jako retardační činidlo [9, 10]. Pozoruhodný je mírný urychlující efekt zinku v nízké koncentraci, který v publikacích [52, 53] nebyl pozorován; je nutné ale poznamenat, že studované systémy nebyly zcela totožné z hlediska speciace zinku v cementové pastě.

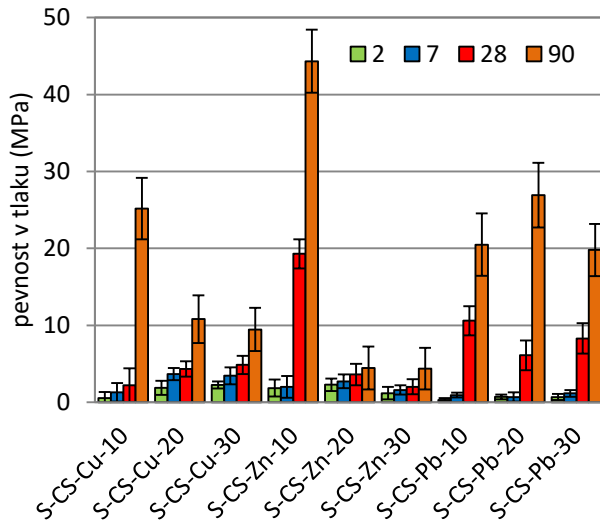


Obr. 7. Počátek tuhnutí cementové kaše s keramickým prachem – sorbentem těžkých kovů.

Samotný keramický prach měl na pevnost cementové malty kvalitativně stejný vliv, jaký byl pozorován v případě betonů v kapitole 3. „Modifikovaný“ design směsí vedl k tomu, že samotná náhrada cementu keramickým prachem nevedla ke ztrátě pevnosti (Obr. 8), a to ani při náhradě 30 % cementu. Zcela jiná situace nastane, pokud je do malty přidán sorbent obsahující těžké kovy. Nastává výrazný pokles pevnosti v porovnání s maltami, jež obsahují pouze keramický prach. Pozoruhodné navíc je, že každý kov má velmi odlišný vliv. V případě Pb víceméně nezáleží na jeho dávce. V případě Cu a Zn pevnost klesá s rostoucí dávkou kovu, přičemž Zn dosahuje výraznějšího „gradientu“ poklesu pevnosti. Vzorek „S-CS-Zn-10“ vykazuje relativně nejvyšší pevnost, což je v souladu s měřením počátku tuhnutí.



Obr. 8. Pevnost v tlaku malt s nepoužitým sorbentem.



Obr. 9. Pevnost v tlaku malt se sorbentem těžkých kovů.

4.2 Imobilizace těžkých kovů v cementových maltách

Nedílnou součástí studia odstraňování těžkých kovů z vod pomocí sorpce, ale i všech snah o využití materiálů s obsahem toxických prvků, je nutnost imobilizovat tyto prvky a předejít tak jejich pozdějšímu návratu do životního prostředí. V této kapitole je posouzena jednak stabilita vlastního sorbentu se sorbovanými kovy, jednak pak vyluhování kovů z cementových malt – svého druhu „imobilizátů“ těžkých kovů. Už bylo zmíněno v úvodu, že cementová matrice představuje velmi populární prostředí pro imobilizaci potenciálně toxických prvků, protože je cenově dostupná, relativně stabilní v čase, může být velmi nepropustná pro vodu a zároveň je alkalická, což je pro většinu prvků (vyjma As a Cr, tvořících v alkalickém prostředí oxyanionty) prostředí podporující precipitaci málo rozpustných sloučenin, např. hydroxidů nebo hydroxid-uhličitanů.

Tab. 8. Limitní koncentrace pro výluhy z odpadů a jejich imobilizátů dle vyhlášky 294/2005.

	Maximální koncentrace prvku ve výluhu	
	mg/L	
	I (inertní odpad)	II (ostatní odpad)
Cu	0.2	5
Pb	0.05	1
Zn	0.4	5

Posuzování vyluhování těžkých kovů z imobilizátů (i pokud by měly být využity jako stavební materiál) se v ČR provádí podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 294/2005 „Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu“ a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., „O podrobnostech nakládání s odpady“. Tato vyhláška odpady - imobilizáty třídí do kategorií I (inertní odpad), II (ostatní odpad, někdy také nazývaný „odpad nebezpečný“) a III (nebezpečný odpad), což má následně dopad na nakládání s daným imobilizátem. Zatrídění odpadů dle vyluhování se provádí tak, že z rozdrčeného odpadu se připraví vodný výluh (L/S = 10:1, 24 hod na třepačce) a stanoví se koncentrace kovů ve výluhu. Tab. 8 pak představuje limitní koncentrace pro zkoumané kovy pro jednotlivé třídy odpadu. Je zřejmé, že limity pro Pb jsou výrazně nižší než pro zbývající dva kovy.

Kromě vlastních imobilizátů s přidáním sorbenty těžkých kovů byly nejprve proměřeny relevantní „blankové“ systémy – sorbent, cementová pasta a cementová pasta se sorbentem (Tab. 9). Je zřejmé, že – z hlediska olova – i tyto těžkými kovy „nekontaminované“ materiály představují nikoliv inertní, ale ostatní odpad.

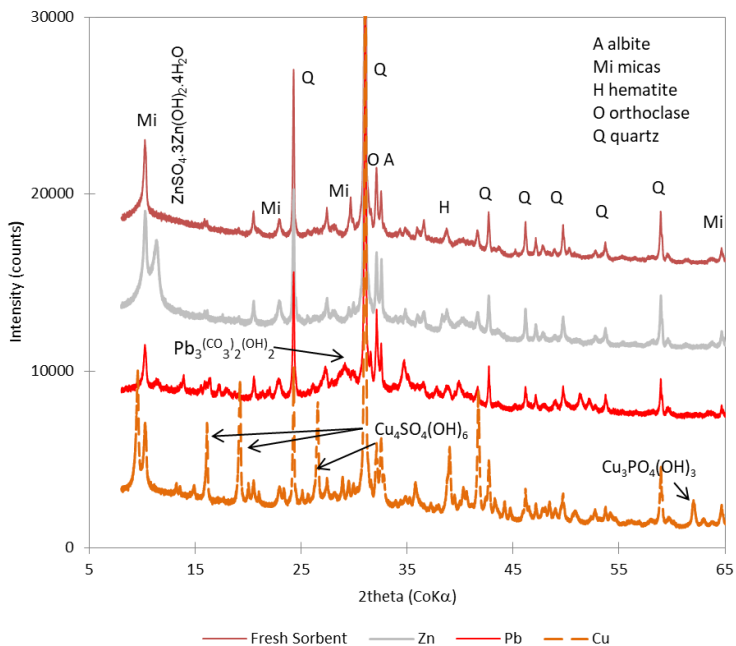
Tab. 9. Výsledky vyluhovacích testů z „blankových“ systémů.

		Koncentrace	Vyluhování	Třída vyluhovatelnosti
		mg/L	mg/kg	
CEM pasta	Cu	0.06	0.6	I (inertní odpad)
	Pb	0.30	3.0	II (ostatní odpad)
	Zn	0.04	0.4	I (inertní odpad)
Keramický prach	Cu	0.03	0.3	I (inertní odpad)
	Pb	0.11	1.1	II (ostatní odpad)
	Zn	0.03	0.3	I (inertní odpad)
CEM + sorbent pasta	Cu	0.03	0.3	I (inertní odpad)
	Pb	0.26	2.6	II (ostatní odpad)
	Zn	0.04	0.4	I (inertní odpad)

Tab. 10. Výsledky vyluhování ze sorbentů s maximálním obsahem těžkých kovů.

	Obsah	Konc. výluhu	Vyluhování		Třída vyluhovatelnosti
	mg/kg	mg/L	mg/kg	%	
Cu	132 604	283	2830	2.1	III (nebezpečný odpad)
Pb	196 680	1370	13700	7.0	III (nebezpečný odpad)
Zn	66 680	0.99	9.9	0.01	II (ostatní odpad)

Použité sorbenty (Tab. 10) vykazují očekávatelně vyšší koncentrace výluhů. Nejstabilnější je sorpce Zn; samotný sorbent vykazuje vlastnosti „ostatního odpadu“ a při vyluhování došlo k uvolnění pouze 0,01 % sorbovaného zinku. Ostatní dva těžké kovy byly sorbovány méně stabilně. To platí zejména pro Pb, které se ze sorbentu vyluhovalo velmi intenzivně a proto další imobilizace použitého sorbentu je nezbytná.



Obr. 10. Pevnost v tlaku malt se sorbentem těžkých kovů.

V úvodní kapitole (Obr. 1) je uvedeno, že sorpce kovového iontu na aluminosilikátovém sorbentu může probíhat formou vnitřního komplexu, vnějšího komplexu nebo precipitací nové fáze. Všechny tři studované kovy, pokud byly sorbovány v maximálním množství, vytvořily nové sloučeniny (difraktogramy sorbentů v Obr. 10). Tyto byly identifikovány jako: $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ a $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Tento výčet pravděpodobně není úplný, protože nových fází vzniká relativně malé množství a v podmínkách sorpce nemusí být nutně kvalitně vykrytalizované. V kombinaci s poměrně složitým (z pohledu XRD) sorbentem je identifikace nových fází komplikovaná. K tvorbě pozorovaných podvojných bázeických solí na prachu Libochovice přispívá fakt, že samotný sorbent je alkalický, pravděpodobně zejména díky obsahu nezanedbatelného množství CaO v amorfni fázi, který se ve vodě uvolňuje a přechází na $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pro posouzení imobilizace těžkých kovů v cementové matici byly připraveny dvě série vzorků (Tab. 11). Jednak byl imobilizován použitý

sorbent (v označení vzorku figuruje S), jednak bylo stejné množství kovu dávkováno do cementové malty ve formě oxidu (PbO, CuO, ZnO). Cílem bylo zjistit, jaký vliv na stabilitu má přítomnost keramického prachu. Jednotlivé těžké kovy byly dávkovány ve dvou úrovních: 0,5 a 2. Tato čísla znamenají hmotnostní zlomek olova vůči cementu v imobilizátu. Z důvodu navazujícího studia vlivu těžkých kovů na hydrataci jsem se rozhodl, že ostatní (Cu, Zn) kovy budou dávkovány na molární bázi – ve stejném látkovém množství. Hmotnostně tedy byly dávky Cu a Zn nižší, než Pb, v poměru daném jejich molárními hmotnostmi.

Tab. 11. Výsledky vyluhování z imobilizátů.

	Obsah kovu	Konc. výluhu	Vyluhování		Třída vyluhovatelnosti
	mg/kg	mg/L	mg/kg	%	
CEM-Cu-0.5	1 530	0.16	1.6	0.1	I (inertní odpad)
CEM-Cu-2	6 117	0.64	6.4	0.1	II (ostatní odpad)
CEM-S-Cu-0.5	1 516	0.08	0.8	0.05	I (inertní odpad)
CEM-S-Cu-2	5 890	0.24	2.4	0.04	II (ostatní odpad)
CEM-Pb-0.5	4 975	0.33	3.3	0.07	II (ostatní odpad)
CEM-Pb-2	19 585	1.81	18.1	0.09	III (nebezpečný odpad)
CEM-S-Pb-0.5	4 803	0.35	3.5	0.07	II (ostatní odpad)
CEM-S-Pb-2	17 162	1.36	13.6	0.08	III (nebezpečný odpad)
CEM-Zn-0.5	1 572	0.02	0.1	0.01	I (inertní odpad)
CEM-Zn-2	6 250	0.01	0.2	0	I (inertní odpad)
CEM-S-Zn-0.5	1 541	0.02	0.2	0.01	I (inertní odpad)
CEM-S-Zn-2	5 765	0.05	0.5	0.01	I (inertní odpad)

Výsledky vyluhovacích zkoušek ukazují, že nejlépe se stabilizuje zinek; bez ohledu na formu (sorbovaný nebo volný ZnO) docházelo prakticky k nulovému vyluhování tohoto kovu (i při jeho vyšším obsahu). V případě mědi bylo vyluhování o něco vyšší, ovšem i tak došlo k vyloužení maximálně 0,1 % přítomného kovu. Významný je přínos sorbentu na stabilizaci Cu, v porovnání s „volným“ CuO dochází pouze k polovičnímu vyluhování. Nižší dávka Cu vyhovuje kategorii „inertní odpad“, vyšší pak „ostatní odpad“. Zdálnivě nejhorších výsledků dosahují vzorky s olovem. Přítomnost či nepřítomnost keramického sorbentu zde v podstatě nemá vliv. Vyluhované množství je opět pod jednou desetinou procenta přítomného kovu, ale vzhledem k vysoké molární hmotnosti a nízkým přípustným koncentracím Pb ve vodách, je možné výsledky testů považovat za neúspěšné – kategorii „inertní odpad“ se nepodařilo dosáhnout.

5. Vliv volného a sorbovaného zinku na hydrataci cementu

Zinek je obecně rozšířený kov, přítomný v řadě průmyslových odpadů, jakož i v komunálním odpadu a popelovinách ze spalování komunálního odpadu, kde jeho koncentrace dokonce o řád převyšuje ostatní těžké kovy [54]. Je tedy vysoká pravděpodobnost, že zinečnaté ionty se spolu s cementem nebo některou SCM přiměsí dostanou do betonu a budou ovlivňovat jeho vlastnosti. Tento výzkum bezprostředně navazuje na kapitoly 3 a 4 tohoto spisku; klade si za cíl popsat vliv volného (přidaného ZnO) a sorbovaného Zn^{2+} na hydrataci portlandského cementu.

5.1 Experimentální část

Tab. 12. Složení cementových past pro studium hydratace za přítomnosti zinku.

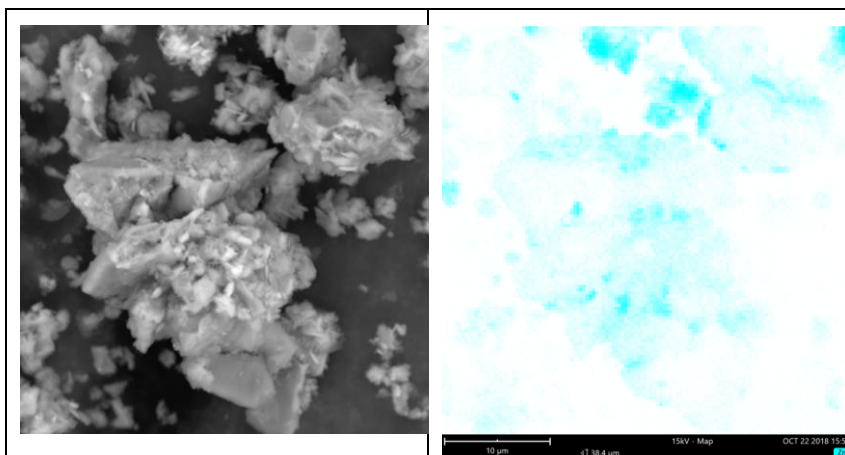
	OPC	Sorbent	ZnO	Sorbent se Zn	Voda
CEM	100	0	0	0	48
CEM-Sorb-0.64	100	8.8032	0	0	48
Zn-0.08	100	0	0.0996	0	48
Zn-0.16	100	0	0.1992	0	48
Zn-0.64	100	0	0.7968	0	48
Sorb-Zn-0.08	100	0	0	1.2000	48
Sorb-Zn-0.16	100	0	0	2.4000	48
Sorb-Zn-0.64	100	0	0	9.6000	48

Byly připraveny cementové pasty podle Tab. 12; Zn byl opět dávkován jako ZnO nebo jako sorbovaný na keramickém prachu. Maximální dávka zinku (0,64 hm. % vzhledem k cementu) odpovídá dávce „2“ v předchozí kapitole (vzhledem k poměru molárních hmotností Zn a Pb). Jako kontrolní vzorky byly použity jednak pasta pouze z cementu a vody, jednak pasta z keramického sorbentu (prach Libochovice) v nejvyšším dávkování, cementu a vody. Nižší dávky zinku pak představují 1/4 a 1/8 dávky maximální. Vzorky past (krychličky o hraně 20 mm) byly uloženy v laboratorních podmínkách a testovány po 7 a 28 dnech. Sorbent se zinkem odpovídal maximální kapacitě; obsah zinku (vyjádřeno jako ZnO) byl 8,3 hm. %. Testování spočívalo v určení pevnosti past v tlaku a zejména ve

studiu hydratačního procesu pomocí termické analýzy a rentgenové práškové difrakce.

5.2 Mikroskopická charakterizace sorbentu se Zn^{2+}

Práškový difraktogram sorbentu ze zinkem byl ukázán v Obr. 10; byla zjištěna přítomnost nové zinečnaté fáze $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Kromě difrakce byla použita i elektronová mikroskopie (Obr. 11), jednak v BSE módu, jednak byla změřena mapa distribuce zinku (a dalších prvků) na vzorku sorbentu. Toto měření ukázalo, že zinek je na sorbentu přítomen přinejmenším ve dvou podobách. Jednak ve zmíněné krystalické fázi (vyšší intenzita modré – korelovala i s mapou výskytu síry), jednak (menší intenzita modré) ve formě povrchového komplexu, jak je naznačeno na Obr. 1. Rozlišit, zda komplex je vnější nebo vnitřní, použité metody neumožňují. Vyluhovací experimenty ukázaly, že obě formy jsou velmi stabilní, což ale neznamená, že nemůže nastat ovlivnění hydratace cementu.

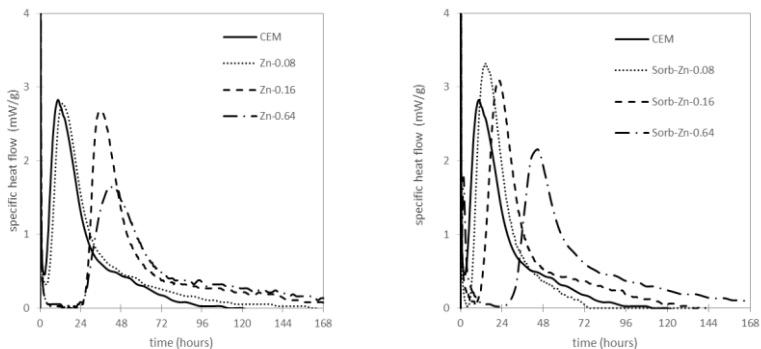


Obr. 11. SEM snímky keramického sorbentu se zinkem. BSE a mapa rozložení Zn.

5.3 Izotermická kalorimetrie

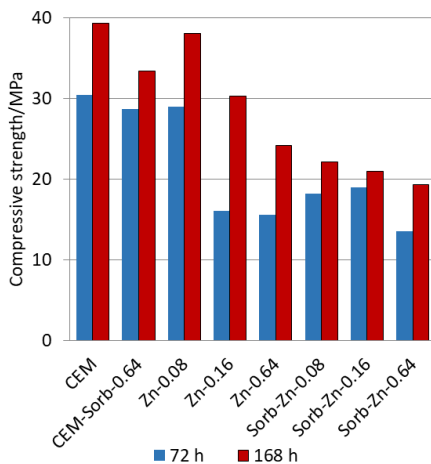
Prvních 168 hodin hydratace bylo sledováno klasickým způsobem – pomocí izotermického kalorimetru při 25 °C (Obr. 12). Samotný sorbent (vzorek CEM-Sorb-0,64) neměla na průběh kalorimetrické křivky žádný vliv. Přítomnost zinku, jak ve formě ZnO , tak ve formě sorbované, s rostoucí koncentrací postupně posouvala čas náběhu hlavního

hydratačního píku (hydratace alitu), neboli způsobil retardaci hydratačního procesu o až 1 den. Zajímavý je rozdíl mezi vzorky s volným ZnO a sorbentem, které obsahují 0,16 % Zn. „Volný“ posouvá hydrataci v čase výrazněji, než „sorbovaný“. Nejnižší dávka sorbovaného zinku má jistý akcelerační efekt, což bylo naznačeno i při zkoušce počátku tuhnutí.



Obr. 12. Vývoj hydratačního tepla v systémech se Zn.

5.4 Vlastnosti a složení cementových past s obsahem zinku

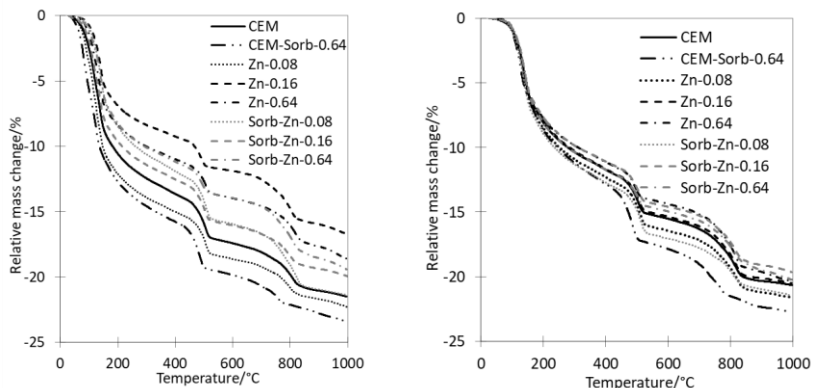


Obr. 13. Pevnost cementových past s obsahem zinku po 3 a 7 dnech.

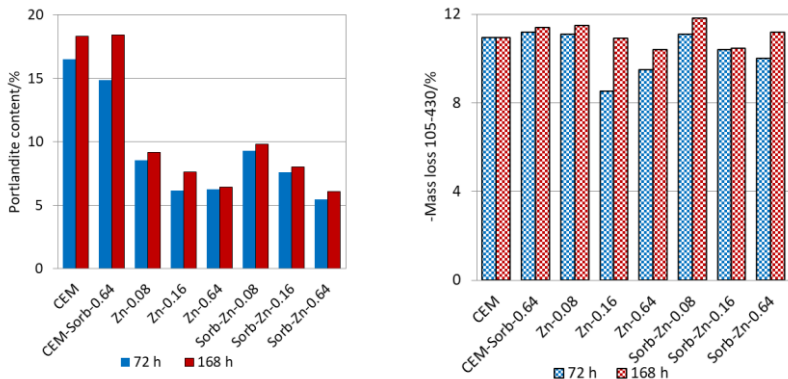
Přítomnost zinku měla významný vliv i na pevnost past v tlaku (Obr. 13). Je zřejmé, že samotný keramický prach – sorbent – nemá na pevnost zásadní vliv, zatímco rostoucí obsah zinku ji postupně snižuje. Zajímavé je, že z pohledu „konečné pevnosti“ se zdá být více škodlivý sorbovaný, než volný zinek (u rychlosti hydratace sledované kalorimetrií to bylo naopak).

Vysvětlení jednotlivých pozorovaných efektů přítomnosti zinečnatých kationtů v pastách bylo sledováno pomocí termogravimetrie (Obr. 14). Měření bylo prováděno po 72 a 168 hodinách. Hydratační reakce byla v daný čas zastavena pomocí extrakce rozdrceného vzorku diethyletherem a isopropanolem; tento byl posléze použit i jako úložné médium pro vzorky do vlastní testování. Tím zároveň došlo k zamezení nejen hydratace, ale i karbonatace.

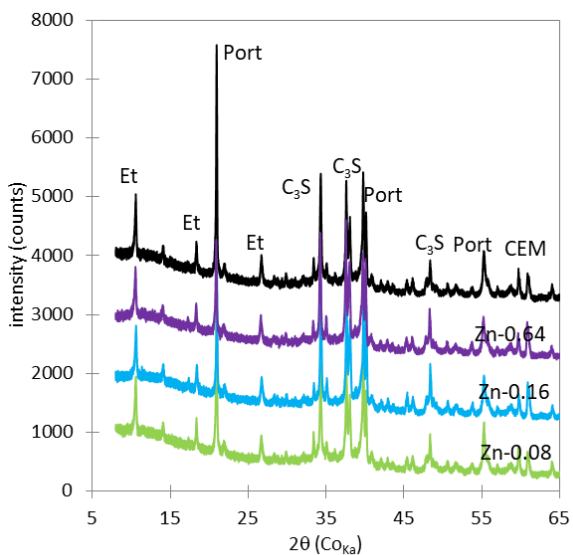
Výsledky termogravimetrických analýz past po 72 a 168 hodinách hydratace (Obr. 14) kvalitativně odpovídají obecně očekávatelným výsledkům; první pokles hmotnosti do 400 °C odpovídá odchodu (zbytku) fyzikálně vázané, ale zejména chemicky vázané vody z C-S-H, AFm a AFt fází. Další výrazný pokles hmotnosti kolem 450 °C odpovídá rozkladu portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na vodu a CaO. Nakonec dochází k postupnému rozkladu různých forem CaCO_3 (kalcitu, vateritu, amorfního). Z letmého pohledu na grafy v obr. 14 je zřejmé, že rozptyl složení past po 72 hodinách je výrazně větší, než po 168 h. To znamená, že v čase se složení jednotlivých past navzájem přiblíží, nicméně kinetika hydratačního procesu je velmi rozdílná, jak ukázala už kalorimetrie.



Obr. 14. Termogravimetrické křivky past s obsahem zinku po třech a sedmi dnech.



Obr. 15. Obsah portlanditu a chemicky vázané vody (vyjma portlanditu) v cementových pastách se zinkem.



Obr. 16. Difraktogramy cementových past s přidáním ZnO. Et – ettringite, Port – portlandite.

Termogravimetrické křivky byly „kvantitativně vytěženy“ prostřednictvím určení obsahu portlanditu a chemicky vázané vody (neboli obsahu hydratačních produktů) (Obr. 15). Zde je jasně vidět, že jakákoliv forma a koncentrace zinečnatého aniontu v systému zásadně snižuje množství portlanditu v pastě. Na druhou stranu množství chemicky vázané vody v hydratačních produktech se zásadně nemění, jen v některých systémech je patrný retardační efekt zinečnatých iontů. Z obsahů portlanditu a chemicky vázané vody plyne, že složení C-S-H gelu v systémech se zinkem je jiné, než v kontrolních směsích. Konkrétně, poměr Ca/Si je za přítomnosti zinku vyšší, než v jeho nepřítomnosti.

Rentgenová difrakce je při studiu hydratace cementových systémů spíše pomocná metoda; to plyne zejména z faktu, že C-S-H gel je amorfní a není tedy přímo detekován. Nicméně z provedených měření plyne, že zinečnaté ionty snižují stupeň konverze slínekových minerálů v porovnání s kontrolními systémy. Toto, společně se zmíněným vyšším poměrem Ca/Si v hydrátech se odráží ve zřetelném negativním vlivu Zn na pevnost.

5.5 Shrnutí

Provedené hydratační experimenty se zinkem ve volné a sorbované formě ukázaly, že:

- zinečnaté ionty zpomalují hydrataci ve smyslu vývoje hydratačního tepla i rychlosti nárůstu pevnosti.
- není zásadní rozdíl mezi vlivem obou studovaných forem přídavku Zn^{2+} .
- přítomnost Zn^{2+} omezuje konverzi slínekových minerálů na gel C-S-H a portlandit.
- vznikající C-S-H má vyšší poměr Ca/Si, než v nepřítomnosti zinku.
- užití sorbentu s obsahem Zn vždy snižuje pevnost cementové pasty.

Retardační efekt (jakékoliv) složky, včetně síranových iontů, na hydrataci cementu byl tradičně popisován prostřednictvím precipitace (předpokládané) stabilní vrstvy nějakého reakčního produktu, který obalí cementová zrna a tím omezí přístup vody k povrchu cementového zrna. Aktuálně [56] se má za to, že nedochází k tvorbě této „ochranné vrstvy“, ale spíše k blokování reaktivních míst na povrchu cementového zrna. V této

souvislosti je zmiňována tvorba $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ale i dalších potenciálních sloučenin [52], ovšem jejich detekce ve zkoumaném systému je velmi problematická. Výše zmíněný krystalizující podvojný hydroxid vápenato-zinečnatý může mít i další vliv na průběh hydratace; svou precipitací snižuje přesycení vodného roztoku na Ca^{2+} ionty a OH^- , čímž oddaluje v čase počátek krystalizace portlanditu a C-S-H. Vliv Zn na morfologii C-S-H gelu byl pozorován i v [57] a následně úspěšně modelován v recentním článku [58]. Ten mimochodem ukazuje, že celkové objasnění role zinečnatých iontů na hydrataci je aktuálním tématem a prezentované výsledky snad přispěly k celkovému poznání role zinku při hydrataci cementu.

6. Závěr

Tato přednáška shrnuje poměrně širokou problematiku vybraných těžkých kovů (Cu, Pb, Zn) při jejich interakci s keramickým prachem, použitým jednak jako sorbent pro záchyt uvedených kovů, jednak jako složka (SCM) cementové malty/betonu. Práce měla tři východiska: a) odstraňování těžkých kovů z vod sorpcí na keramickém prachu; b) keramický prach jako SCM; c) vliv těžkých kovů (obecně z různých zdrojů) na hydrataci cementu. Všechna tato tři jednoduchá východiska se postupně setkávala a protínala v kapitolách 2 až 5.

Keramický prach je, při vhodném dávkování, účinnou náhradou portlandského cementu v betonu. Keramický prach se rovněž ukázal být i účinným sorbentem iontů těžkých kovů. Ve všech třech případech docházelo jednak k povrchové adsorpci tvorbou vnějšího nebo vnitřního komplexu, tak ke krystalizaci nových fází, např. $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v případě zinku. Použitý sorbent bylo třeba stabilizovat za účelem zabránění úniku sorbovaných iontů zpět do životního prostředí. K tomu byla využita cementová matrice. Účinnost stabilizace je velmi vysoká pro zinek, pro Cu a Pb je o něco méně efektivní, nicméně stále funkční.

Při imobilizaci sorbentu s obsahem těžkých kovů dochází k ovlivnění hydratace cementu. Toto téma má však přesah i mimo imobilizaci – jakákoliv forma přítomnosti (přinejmenším některých) těžkých kovů ovlivňuje průběh hydratace. V této přednášce byla věnována pozornost hlavně vlivu zinečnatých kationtů. Bylo zjištěno, že zpomalují průběh hydratace a významně snižují obsah portlanditu v cementové pastě. Zn má vliv i na poměr Ca/Si v C-S-H gelu, což vede k nižší pevnosti finálního materiálu.

Publikace mající úzký vztah k tématu přednášky

Keppert M., Jerman M., Scheinherrová L., Reiterman P., Doušová B., Černý R. Influence of free and sorbed zinc on cement hydration. *J. Therm. Anal. Calorim.* 138 (2019) 1935-1943.

Keppert M., Scheinherrová L., Jerman M., Doušová B., Kobera L., Brus J., Černý R., Hydration of Ordinary Portland Cement in Presence of Lead Sorbed on Ceramic Sorbent. *Materials* 12 (2019) 19.

Keppert M., Kobera L., Scheinherrová L., Doleželová M., Brus J., Černý R. Kinetics of pozzolanic reaction and carbonation in ceramic - lime system: Thermogravimetry and solid-state NMR spectroscopy study. *J. Building Eng.* 32 (2020) 101729.

Keppert M., Urbanová M., Brus J., Cachova M., Fort J., Trník A., Scheinherrova L., Zaleska M., Cerny, R. Rational design of cement composites containing pozzolanic additions. *Con. Build. Mat.* 148 (2017) 411-418.

Keppert, M., Doušová, B., Reiterman, P., Koloušek, D., Záleská, M., Černý, R. Application of heavy metals sorbent as reactive component in cementitious composites. *J. Cleaner Prod.* 199 (2018) 565-573.

Doušová B., Koloušek D., Keppert M., Machovič V., Lhotka M., Urbanová M., Brus J., Holcová L., Use of waste ceramics in adsorption technologies. *App. Clay Sci.* 134 (2016) 145-152.

Doušová B., Koloušek D., Lhotka M., Keppert M., Urbanová M., Kobera L., Brus J., Waste Brick Dust as Potential Sorbent of Lead and Cesium from Contaminated Water. *Materials* 12 (2019) 1647.

Kulovaná T., Vejmelková E., Keppert M., Rovnaníková P., Keršner Z., Černý R., Mechanical, durability and hygrothermal properties of concrete produced using Portland cement-ceramic powder blends. *Struct. Conc.* 17 (2016) 105-115.

Jerman M., Tydlitát V., Keppert M., Čáchová M., Černý R., Characterization of early-age hydration processes in lime-ceramic binders using isothermal calorimetry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. *Thermochim. Acta* 633 (2016) 108-115.

Literatura

- [1] Schneider M., The cement industry on the way to a low-carbon future. *Cement and Concrete Research* 124 (2019) 105792.
- [2] Provis J.L., Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* 114 (2018) 40–48.
- [3] Guo Y., Zhang Y., Soe K., Pulham M., Recent development in magnesium oxychloride cement. *Structural Concrete* 19 (2018) 1290-1300.
- [4] Shi C., Qu B., Provis J.L., Recent progress in low-carbon binders. *Cement and Concrete Research* 122 (2019) 227–250.
- [5] Giergiczny Z., Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research* 124 (2019) 105826.
- [6] Sharma M., Bishnoi S., Martinera F., Scrivener K., Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Research* 149 (2021) 106564.
- [7] Shi C., Meyer C., Behnood A., Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling* 52 (2008) 1115–1120.
- [8] Chen D., Zhang Y., Xu Y., Nie Q., Yang Z., Sheng W., Qian G., Municipal solid waste incineration residues recycled for typical construction materials – a review. *RSC Advances* 12 (2022) 6279.
- [9] Weeks C., Hand R.J., Sharp J.H., Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cement & Concrete Composites* 30 (2008) 970–978.
- [10] Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M., Carey P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* 29 (2009) 390–403.
- [11] Sun X., Yi Y., Acid washing of incineration bottom ash of municipal solid waste: Effects of pH on removal and leaching of heavy metals. *Waste Management* 120 (2021) 183–192.
- [12] Gineys N., Aouad G., Damidot D., Managing trace elements in Portland cement – Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement. *Cement & Concrete Composites* 33 (2011) 629–636.

- [13] Durães N., Bobos I., Ferreira da Silva E, Speciation and precipitation of heavy metals in high-metal and high-acid mine waters from the Iberian Pyrite Belt (Portugal). *Environmenatl Science Pollution Research* 24 (2017) 4562–4576.
- [14] Paidar M., Bouzek K., Laurich M., Thonstad J, Application of a three-dimensional electrode to the electrochemical removal of copper and zinc ions from diluted solutions. *Water Environmetal Research* 72 (2000) 618-625.
- [15] Lee C.-G, Song M.-K., Ryu J.-C., Park C., Choi J.-W., Lee S.-H., Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent. *Chemosphere* 159 (2016) 1-9.
- [16] Leinonen H., Lehto J., Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Management Research* 19 (2001) 45-57.
- [17] Ribeiro C., Scheufele F.B., Espinoza-Quinones F.R., Modenes A.N., Adeodato Vieira M.G., Kroumov A.D, Borba C.E., A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. *Journal Materials Science* 53 (2018) 7976–7995.
- [18] Postacchini L., Ciarapica F.E., Bevilacqua M., Environmental assessment of a landfill leachate treatment plant: Impacts and research for more sustainable chemical alternatives. *Journal Cleaner Production* 183 (2018) 1021-1033.
- [19] Prechthai T., Parkpian P., Visvanathan C., Assessment of heavy metal contamination and its mobilization from municipal solid waste open dumping site. *Journal Hazardous Materials* 156 (2008) 86–94.
- [20] Kong Q., Yao J., Qiu Z., Shen D., Effect of Mass Proportion of Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash Layer to Municipal Solid Waste Layer on the Cu and Zn Discharge from Landfill. *BioMed Research International* 2016 (2016) 9687879.
- [21] Deycard V.N., Schäfer J., Blanc G., Coynel A., Petit J.C.J, Lancelleur L., Dutruch L., Bossy C., Ventura A., Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary,

- France) from urban wastewater. *Marine Chemistry* 167 (2014) 123–134.
- [22] Robledo Zacarías V.H., Velázquez Machuca M.A., Montanez Soto J.L., Pimentel Equihua J.L., Vallejo Cardona A.A., López Calvillo M.D., Venegas González J., *Hydrochemistry and emerging pollutants in urban-industrial wastewater of Morelia, Michoacan, Mexico. Revista Internacional Contaminacion Ambiente* 33 (2017) 221-235.
- [23] Srivastava S., Agrawa S.B., Mondal M.K. A review on progress of heavy metal removal using adsorbents of microbial and plant origin. *Environmental Science Pollution Research* 22 (2015) 15386–15415.
- [24] Grace M.A., Clifford E., Healy M.G., The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. *Journal Cleaner Production* 137 (2016) 788-802.
- [25] Al-Saydeh S.A, El-Naas M.H., Zaidi S.J., Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal Industrial Engineering Chemistry* 56 (2016) 35–44.
- [26] Glasser F.P., Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials* 52 (1997) 151-170.
- [27] Youcai Z., Lijie S., Guojian L., Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *Journal of Hazardous Materials* 95 (2002) 47-63.
- [28] Wong C.L., Mo K.H., Yap S.P., Alengaram U.J., Ling T.-C., Potential use of brick waste as alternate concrete-making materials: A review. *Journal of Cleaner Production* 195 (2018) 226-239.
- [29] Keppert M., Urbanová M., Brus J., Cachova M., Fort J., Trník A., Scheinherrova L., Zaleska M., Cerny, R. Rational design of cement composites containing pozzolanic additions. *Con. Build. Mat.* 148 (2017) 411-418.
- [30] Vejmelková E., Koňáková D., Čáchová M., Záleská M., Svora P., Keppert M., Rovnaníková P., Černý R. High-strength concrete based on ternary binder with high pozzolan content. *Structural Conc.* 19 (2018) 1258-1627.
- [31] Keppert M., Kobera L., Scheinherrová L., Doleželová M, Brus J, Černý R. Kinetics of pozzolanic reaction and carbonation in ceramic - lime system: Thermogravimetry and solid-state NMR

- spectroscopy study. *Journal of Building Engineering* 32 (2020) 101729.
- [32] Keppert, M., Vejmelkova, E., Bezdička, P., Doleželova, M., Cachova, M., Scheinherrova, L., Pokorny, J., Vysvaril, M., Rovnanikova, P., Cerny, R. Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content. *App. Clay Sci.* 161 (2018), 82-89.
- [33] Fořt, J., Vejmelková, E., Keppert, M., Rovnaníková, P., Bezdička, P., Černý, R. Alkaline activation of low-reactivity ceramics: Peculiarities induced by the precursors' dual character. *Cem. Conc. Res.* 105 (2020) 103440.
- [34] Keppert, M., Scheinherrová, L., Doleželová, M., Vejmelková, E., Černý, R. Phase composition of ceramic-based alkali-activated polymers: combination of X-ray diffraction and thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 142 (2020) 157-166.
- [35] Doušová, B., Koloušek, D., Keppert, M., Machovič, V., Lhotka, M., Urbanová, M, Brus, J., Holcová, L. Use of waste ceramics in adsorption technologies. *App. Clay Sci.* 134 (2016) 145-152.
- [36] Keppert, M., Doušová, B., Reiterman, P., Koloušek, D., Záleská, M., Černý, R. Application of heavy metals sorbent as reactive component in cementitious composites. *J. Cleaner Prod.* 199 (2018) 565-573.
- [37] Arabyarmohammadi H., Salarirad M.M., Behnamfard A., Characterization and utilization of clay-based construction and demolition wastes as adsorbents for zinc (II) removal from aqueous solutions: an equilibrium and kinetic study. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33 (2014) 777-789.
- [38] Djeribi R., Hamdaoui O., Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination* 225 (2008) 95-112.
- [39] Babel S., Kurniawan T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard Mater.* B97 (2003) 219-243.
- [40] Nah I.W., Hwang K.Y., Jeon C., Choi H.B., Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite. *Miner. Eng.* 19 (2006) 1452-1455.

- [41] de Pablo L., Lourdes Chavez M., Abatal M., Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1276-1286.
- [42] Mellah A., Chegrouche, S., The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Wat. Res.* 31 (1997) 621-629.
- [43] Naseem R., Tahir S.S., Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.* 35 (2001) 3982-3986.
- [44] Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A., Nickel, copper, and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 183-190.
- [45] Dimitrova S.V., Metal sorption on blast furnace slag. *Wat. Res.* 30 (1996) 228-232.
- [46] Dursun A.Y., A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus Niger*. *Biochem. Eng.* 28 (2006) 187-195.
- [47] Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J., Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere* 50 (2003) 23-28.
- [48] Li Y.H., Liu F.Q., Xia B., Du Q.J., Zhang P., Wang D.C., Wang Z.H., Xia Y.Z., Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *J. Hazard Mater.* 177 (2010) 876-880.
- [49] Pacheco-Torgal F., Jalali S., Reusing ceramic wastes in concrete. *Constr Build Mater* 24 (2010) 832-838.
- [50] Naceri A., Hamina M.C., Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar. *Waste Manag* 29 (2009) 2378-2384.
- [51] Lavat A.E., Trezza M.A., Poggi M., Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Manag* 29 (2009) 1666-1674.
- [52] Švec J., Šiler P., Másilko J., Novotný R., Koplík J., Janča M., Hajzler, J., Matějka L., Opravil T., Kolářová I., Simultaneous

thermogravimetric and differential thermal analysis determination of products formed during hydration of blended Portland cement doped with zinc. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 142 (2020) 1749–1758.

- [53] Šiler P., Kolářová I., Novotný R., Másilko J., Pořízka J., Bednárek J., Švec J., Opravil T., Application of isothermal and isoperibolic calorimetry to assess the effect of zinc on cement hydration. *J Therm Anal Calorim* 133 (2018) 27–40.
- [54] Keppert M., Pavlík Z., Tydlitát V., Volfová P., Švarcová S., Šyc M., Černý R. Properties of municipal solid waste incineration ashes with respect to their separation temperature. *Waste Management Research* 30 (2012) 1041–1048.
- [55] Scrivener K., Ouzia A., Juilland P., Mohamed A.K., Advances in understanding cement hydration mechanisms. *Cem Conc Res* 124 (2019) 105823.
- [56] Bazzoni A., Suhua M., Wang Q., Shen X., Cantoni M., Scrivener K.L., The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C3S, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3684–3693.
- [57] Ouzia A., Scrivener K., The needle model: a new model for the main hydration peak of alite. *Cem. Concr. Res.* 115 (2019) 339–360.

Poděkování

Poděkování patří kolegům z Katedry materiálového inženýrství a chemie za jejich dlouholetou spolupráci. Poděkování patří také kolegům z VČHT v Praze, jmenovitě Báře Doušové, za spolupráci (zejména) na projektu GAČR 16-13778-S „Selektivní sorbenty toxických iontů připravené z odpadní keramiky: charakterizace, metody a aplikace“, který je základem této přednášky.

V neposlední řadě bych rád poděkoval mé skvělé rodině za podporu nejen v profesním životě.

Životopis

doc. Ing. Martin Keppert, Ph.D.

Datum narození: 25. 12. 1978

Kontakt: martin.keppert@fsv.cvut.cz

Vzdělání, pedagogické a vědecké hodnosti

- 2016 doc. v oboru Teorie stavebních materiálů a konstrukcí, FSv ČVUT v Praze. Habilitační práce: Vlastnosti a využití popelovin ze spalování komunálního odpadu
- 2006 Ph.D. v oboru Materials engineering, NTNU Trondheim. Disertační práce na téma: Behaviour of phosphorus species in molten salts.
- 2002 Ing. v oboru Technologie anorganických látek, VŠCHT Praha. Diplomová práce: Nové TiO₂ fotokatalyzátory pro rozklad organických látek.

Zaměstnání

- 2016 Docent, Katedra materiálového inženýrství a chemie, FSv ČVUT v Praze
- 2007 – 2016 Odborný asistent, Katedra materiálového inženýrství a chemie, FSv ČVUT v Praze
- 2006 – 2007 Pracovník vědy a výzkumu, UJV Řež, oddělení fluorové chemie

Odborné zaměření

Studium mikrostruktury stavebních materiálů pomocí mikroskopie, práškové rentgenové difrakce a dalších metod. Hydratační procesy v pojivech, kalorimetrie. Využití druhotných surovin. Degradace materiálů.

Pedagogické aktivity

Přednášky z předmětů Chemie, Chemistry a Stavební hmoty v bakalářském studiu SI. Přednášky a cvičení v předmětech specializace Materiálové inženýrství (Bc. + Mgr, studium): Studium struktury a vlastností materiálů, Základy fyzikální chemie, Degradace stavebních materiálů. Doktorský studijní předmět Interakce materiálů a prostředí.

Vedení diplomových prací (6x), školitel doktorandů (1x obhájená, 3x po SZZ).

Vědecko-výzkumné aktivity

Řešitel dvou projektů GA ČR, spoluřešitel jednoho projektu GA ČR Člen týmu více než 20 výzkumných projektů (GA ČR, MPO, NAKI).

Publikace

Autor či spoluautor asi 100 článků v impaktovaných časopisech, dále 50 konferenčních příspěvků dle WoS. 1770 citací bez autocitací (WoS), h-index 23.

Aplikační výstupy

Spoluautor 2 užitečných vzorů.

Významné publikace

Keppert M., Vejmelková E., Bezdička P., Doleželová M., Čáchová M., Scheinherrová L., Pokorný J., Vyšvařil M., Rovnaníková P., Černý R. Red-clay ceramic powders as geopolymer precursors: Consideration of amorphous portion and CaO content. *App. Clay Sci.* 161 (2018) 82-89.

Keppert M., Pavlík Z., Tydlitát V., Volfová P., Švarcová S., Šyc M, Černý R. Properties of municipal solid waste incineration ashes with respect to their separation temperature. *Waste Manag. Res.* 30 (2012) 1041–1048.

Keppert M., Urbanová M., Brus J., Cachova M., Fort J., Trník A., Scheinherrova L., Zaleska M., Cerny, R. Rational design of cement composites containing pozzolanic additions. *Con. Build. Mat.* 148 (2017) 411-418.

Keppert, M., Doušová, B., Reiterman, P., Koloušek, D., Záleská, M., Černý, R. Application of heavy metals sorbent as reactive component in cementitious composites. *J. Cleaner Prod.* 199 (2018) 565-573.

Keppert M., Davidová V., Doušová B., Scheinherrová L., Reiterman P. Recycling of fresh concrete slurry waste as supplementary cementing material: Characterization, application and leaching of selected elements. *Con. Build. Mat.* 300 (2021) 124061.

Keppert M., Kobera L., Scheinherrová L., Doleželová M, Brus J, Černý R. Kinetics of pozzolanic reaction and carbonation in ceramic - lime system: Thermogravimetry and solid-state NMR spectroscopy study. *J. Building Eng.* 32 (2020) 101729.