



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MODIFIKACE BETONOVÝCH PRVKŮ PRO CHLADICÍ VĚŽE MODIFICATION OF CONCRETE ELEMENTS FOR COOLING TOWERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LUCIE MOHELSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2013



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0761/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Lucie Mohelská	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Modifikace betonových prvků pro chladicí věže

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše.

Návrhy a možnosti povrchových úprav betonů pro chladicí věže v elektrárenských provozech.

Příprava vzorků, laboratorní testy odolnosti povrchových úprav.

Příprava vzorků pro testy v reálném provozu chladicí elektrárenské věže.

Vyhodnocení výsledků, zpracování textu závěrečné práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

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

Bc. Lucie Mohelská
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou potlačení růstu řas v chladicích věžích. Předmětem práce je návrh a testování povrchových úprav již stávajícího vyzrálého betonu s cílem potlačit růst řas. Jako povrchové úpravy jsou testovány komerčně dostupné i nově vytvořené systémy. Testované systémy jsou na bázi portlandského cementu, geopolymérů či tvorbě nerozpustných komplexních sloučenin s obsahem kovového prvku (Zn, Cu). Pro experimenty byla zajištěna možnost uložení připravených vzorků přímo v místě potenciální aplikace v reálném provozu chladicích věží Jaderné elektrárny Dukovany.

ABSTRACT

This master's thesis deals with the suppression of the growing of algae in cooling towers. Subject of the work is suggestion and testing surface modification of the existing mature concrete in order to suppress the growth of algae. In the frame surface modification, several commercially available and newly developed systems were tested. Testing systems are based on the basis of portland cement, geopolymers or formation of insoluble complex compounds containing metal elements (Zn, Cu). Experimental methods were applied in the real environment of cooling towers of Dukovany Nuclear power plant.

KLÍČOVÁ SLOVA

cement, beton, biokoroze, povrchové úpravy betonu, geopolymery, alkalická aktivace, komplexní sloučeniny

KEYWORDS

cement, concrete, biodegradation, coating concrete, geopolymers, alkaline activation, complex compounds

MOHELSKÁ, L. *Modifikace betonových prvků pro chladicí věže*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat svému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za jeho podporu, rady a pomoc při řešení problémů. Dále bych chtěla poděkovat panu Ing. Igoru Petreckému za umožnění testování v Jaderné elektrárně Dukovany, pánům Miroslavu Dvořákovi, Michalu Němcovi a Vladimíru Mohelskému za jejich ochotu a pomoc při aplikaci vzorků. Také bych ráda poděkovala pánům Jiřímu Kopečkovi a Lukáši Mohelskému za pomoc při přípravě vzorků. V neposlední řadě bych ráda poděkovala projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně CZ.1.05/2.1.00/01.0012, za jehož podpory tato diplomová práce vznikla.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Jaderná elektrárna	8
2.1.1. Chladicí systémy	8
2.2. Technologie betonu	10
2.3. Druhy betonů	10
2.3.1. Klasifikace konzistence betonů	11
2.3.2. Klasifikace podle stupně vlivu prostředí	12
2.4. Složky betonu	14
2.4.1. Cement	14
2.4.2. Voda	15
2.4.3. Kamenivo	16
2.4.4. Přísady do betonu	17
2.4.4.1. Plastifikátory a superplastifikátory	18
2.4.4.2. Provzdušňovací přísady	18
2.4.4.3. Přísady urychlující tuhnutí a tvrdnutí cementu	18
2.4.4.4. Retardační přísady	19
2.4.4.5. Příměsi do betonu	19
2.5. Tuhnutí a tvrdnutí betonu	20
2.5.1. Hydratace cementu	20
2.6. Řasy	22
2.6.1. Oddělení Chlorophyta – zelené řasy	24
2.6.1.1. Třída: Ulvophyceae – rod: Cladophora (žabí vlas)	24
2.6.1.2. Třída: Chlorophyceae – rod: Stigeoclonium	25
2.7. Biokoroze	26
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1. Příprava směsí a zkušebních vzorků	27
3.2. Pevnostní zkoušky – pevnost v tlaku	28
3.3. Příprava nátěrů	29
3.3.1. Nátěr Antikon	29
3.3.1.1. Postup přípravy nátěru Antikon	30
3.3.2. Geopolymerní nátěr	31
3.3.2.1. Postup přípravy geopolymerního nátěru	32
3.3.3. Nátěr na bázi zinku - $[3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2]$	33
3.3.3.1. Postup přípravy zinečnatého komplexu	34
3.3.4. Povrchová vrstva na bázi mědi – malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	34
3.3.4.1. Postup přípravy malachitu	34
3.4. Analýza vody	35
3.4.1. Stanovení kovů ve vodách	35
3.4.1.1. Baryum	36
3.4.1.2. Hliník	36
3.4.1.3. Železo	36
3.4.1.4. Mangan	36
3.4.1.5. Měď	37

3.4.1.6.	Zinek	37
3.4.1.7.	Kadmium.....	37
3.4.1.8.	Arsen	37
3.4.1.9.	Chrom	38
3.4.1.10.	Nikl	38
3.4.1.11.	Kobalt.....	38
3.4.1.12.	Vanad	38
3.4.2.	Metoda ICP-OES.....	38
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE	40
4.1.	Zkušební vzorky.....	40
4.2.	Analýza chladicí vody	41
4.3.	Toxikologické hodnocení vodných výluhů ze vzorků	42
4.4.	Testování zkušebních vzorků v reálném provozu	44
4.5.	Vyhodnocení odolnosti povrchových vrstev vůči růstu řas	46
5.	ZÁVĚR.....	52
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	54

1. ÚVOD

V dnešní době je jedním z globálních problémů masový rozvoj řas. K rozvoji řas přispívá kromě přirozené eutrofizace i eutrofizace způsobovaná civilizačními procesy. Důsledkem eutrofizace je zarůstání povrchových vod řasami a sinicemi. Dochází k nežádoucím změnám v druhovém složení ekosystémů a množení často nežádoucích organismů. Na rozdíl od sinic, řasy neprodukují toxiny, ale i přes to mohou způsobovat nemalé technologické problémy. Ke tvorbě řas přispívají především vhodné podmínky, ke kterým patří teplo a světlo. Největší rozvoj řas nastává zejména v letních měsících.

Problém způsobují řasy v průmyslových zařízeních, které využívají technologickou vodu z povrchových zdrojů. Jedním z těchto zařízení jsou i chladicí okruhy v provozech jako jsou elektrárny. Tato problematika byla testována v Jaderné elektrárně Dukovany v rámci této diplomové práce. Ke tvorbě řas dochází v chladicích věžích elektrárny, v tomto prostředí mají řasy pro jejich růst výborné podmínky, jedná se především o vysokou vlhkost, teplo a světlo.

Elektrárenské věže slouží k ochlazování vody z kondenzátorů turbín. Spolu s vodou se do chladicích systémů dostávají i organismy, které způsobují značné potíže. Jedná se o nárůst řas na betonových konstrukcích chladicích věží a jejich následné uvolňování ze stěn betonových sloupů do nádrže pod chladicími věžemi vlivem proudění vody. Poté řasy ulpívají na sítích sloužících jako filtr a ty je pak nutné neustále čistit. Eliminace řas je tedy nutná pro efektivní provoz chladicích věží.

Chladicí voda přiváděná do elektrárny Dukovany pochází z vodní nádrže Mohelno, kam se opět vrací. Proto je nutné brát ohledy na životní prostředí při eliminaci růstu řas.

Boj s řasami není jednoduchý, voda nesmí být znečištěna chemickými látkami s dopadem na životní prostředí, jelikož se voda dostává zpět do přehradní nádrže. V současné době se řasy eliminují algicidními postřiky na betonové sloupy, ty však nesmí být toxické pro životní prostředí a tak růst řas stále činí nemalé potíže.

2. TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části práce je obecně pojednáno o jaderných elektrárnách a jejich chladicích systémech. Tato část práce dále popisuje technologii betonu, druhy betonu, jeho složky a tuhnutí a tvrdnutí. Posledním tématem teoretické části jsou řasy, jejich systematické rozdělení a dále zaměření na konkrétní třídy řas vyskytujících se na betonových sloupech v chladicích věžích jaderné elektrárny Dukovany.

2.1. Jaderná elektrárna

Jaderná elektrárna je komplex několika průmyslových budov, kde se zajišťuje provoz elektrárny a nakládání s palivem. V jaderné elektrárně dochází k transformaci tepelné energie na energii elektrickou stejným způsobem jako v klasických elektrárnách. Rozdíl je pouze ve způsobu získávání tepelné energie. Jadernou elektrárnu tvoří tři okruhy, a to primární, sekundární a terciární (chladicí) okruh. [1]

V primárním okruhu obíhá chladicí médium, které chladí reaktor a získané teplo předává v parogenerátoru přes teplosměnnou plochu do okruhu sekundárního, který je tvořen klasickým parním tepelným oběhem a technologiemi k nim náležejícími. [1]

V sekundárním okruhu je pára z parogenerátorů dopravována na turbínu, která je umístěna na jedné hřídeli s elektrickým generátorem, a roztáčí její lopatky. Po průchodu páry turbínou voda putuje do kondenzátoru, kde zkondenzuje a předává své teplo vodě z terciárního, chladicího okruhu. Poté je vedena zpět do parogenerátorů. [2]

V terciárním okruhu se voda z kondenzátorů ohřívá na teplotu cca 30 °C a ve čtyřech chladicích věžích se její teplo díky proudění vzduchu předává do atmosféry. Ochlazená voda padá ve formě vodních kapek do sběrného bazénu pod věží, odkud je následně čerpána zpět do kondenzátorů. Jelikož se část chladicí vody ve věžích odpaří, je třeba vodu do tohoto okruhu dodávat. [2]

2.1.1. Chladicí systémy

V jaderných reaktorech probíhá štěpná reakce, která uvolňuje velmi velké množství tepla. Toto teplo musí být průběžně odváděno. Bezpečný provoz jaderných elektráren závisí na jejich chladicích systémech, které odstraňují teplo z reaktorů. [3]

Pro chlazení různých technologických zařízení se používá chladicí voda. Většinou se používají cirkulační chladicí systémy s otevřeným okruhem. Chladicí voda cirkuluje chladicím okruhem, přičemž teplo se odvádí stykem oteplené vody s atmosférickým vzduchem v chladicích věžích. [4]

Atmosférické chladicí věže nevyužívají žádné mechanické zařízení k vytvoření proudu vzduchu přes věž. [5] Tyto věže využívají rozdílu teplot mezi vnějším vzduchem a teplejším vzduchem uvnitř věže. Horký vzduch se pohybuje směrem nahoru a čerstvý chladný vzduch je nasáván do věže. Chladicí věž tedy funguje jako tepelný výměník, v němž se předává teplo chladicí vody do okolního vzduchu. Přiváděná voda se v nich rozstříkuje na drobné kapičky, které jsou ochlazovány proudem stoupajícího vzduchu. Chladicí věž přitom působí jako komín. Typický tvar její konstrukce je důležitý pro zajištění přirozeného tahu věže, zvýšení rychlosti v místě zúžení a nasávání vzduchu ze zdola. Z chladicí věže tedy uniká do ovzduší pouze vodní pára a teplo. Nejpoužívanějším typem jsou chladicí věže s přirozeným tahem. [6]

Vlhkostní a teplotní podmínky v chladicích věžích jsou příznivé pro rozvoj různých mikroorganismů. Riziko rozvoje a potenciálního šíření mikroorganismů je řešeno chemickou úpravou vody a údržbou chladicích věží. [6] Problémem je růst řas v chladicích věžích, které narušují chod jaderných elektráren. Tyto řasy jsou ničeny chemickými prostředky, ovšem tento způsob není příliš šetrný k životnímu prostředí. [7] Tato práce se zabývá návrhem způsobu eliminace řas, který by byl nejen ekonomický, ale i nenarušoval životní prostředí. Pro testování bylo použito prostředí chladicí věže v jaderné elektrárně Dukovany, které se od ostatních liší především zdrojem vody.

Voda je, v případě JE Dukovany, odebírána z povrchového zdroje, z vodního díla Dalešice, vyrovnávací nádrže Mohelno. Celkový roční objem surové vody pro doplňování chladicích okruhů při plném provozu elektrárny činí přibližně $40\,000\,000\text{ m}^3$. [4]



Obr. 1: Spodní část chladicí věže.

2.2. Technologie betonu

Beton je nejrozšířenějším stavebním materiálem. [8] Je ho možno považovat za kompozitní stavební materiál, který se skládá z pojiva, plniva, vody, vzduchu, případně přísad a příměsí. Do betonů se používají vhodná anorganická nebo organická pojiva. Plnivem bývá převážně anorganický zrnitý materiál (přírodní, umělý nebo recyklovaný), všeobecně označovaný jako kamenivo do betonů. [9]

Technologie betonu je vědní a technická disciplína, která se zabývá složením, výrobou a vlastnostmi betonu s cílem dosažení potřebných vlastností s minimální energetickou náročností a minimálním zatížením životního prostředí. [8]

Pro stavebnictví má největší význam cementový beton – materiál ze směsi cementu, hrubého a drobného kameniva, vody, resp. vzduchu, s přísadami a příměsemi nebo bez nich. [9]

Promísením složek vznikne čerstvý beton. Po zpracování, tj. uložení do bednění, formy, případně rozprostření a zpravidla následným zhutnění, čerstvý beton tuhne a tvrdne a mění se na zatvrdlý beton, který má určitou pevnost. [9]

2.3. Druhy betonů

Vzhledem k rozdílným požadavkům a účelům použití mají v současnosti jednotlivé betony odlišné složení, způsob zpracování a také širokou škálu vlastností. [9]

Podle objemové hmotnosti se rozlišuje beton lehký ($\rho_v < 2\,000\text{ kg/m}^3$), obyčejný ($\rho_v = 2\,000 - 2\,800\text{ kg/m}^3$) a těžký ($\rho_v > 2\,800\text{ kg/m}^3$). [10]

Podle způsobu a místa uložení v konstrukci se rozlišuje beton:

- monolitický: čerstvý beton je ukládán do bednění přímo na stavbě, kde se zhutní, ošetřuje a nechává zatvrdnout;
- prefabrikovaný: konstrukční prvky (dílce) se vyrábí ve stálých výrobnách ve formách. [10]

Podle způsobu vyztužení se rozlišuje:

- prostý beton – nevyztužený beton nebo beton vyztužený jen pomocnou výztuží, o které se předpokládá, že se nezúčastňuje přenášení vnitřních sil prvku nebo v konstrukci;
- železobeton – nepředpjatý beton vyztužený ocelovými vložkami, které splňují podmínku minimálního stupně vyztužení;
- síťobeton – železobetonová tenkostěnná konstrukce vyztužená nosnými ocelovými sítěmi z drátů s průměrem maximálně 8 mm;
- vláknobeton – beton vyztužený náhodně rozptýlenými krátkými vlákny z oceli, skla, uhlíku, polypropylenu apod.;
- ocelobeton – beton vyztužený tuhými ocelovými vložkami;
- předpjatý beton – beton, do kterého se záměrně vnáší předpínací výztuž. [9]

Podle druhu použitého pojiva se rozlišuje cementový, vápnový, sádrový, magnéziový, asfaltový beton, polymerbeton atd. [9]

Podle velikosti maximálního, resp. minimálního zrna kameniva se rozlišuje:

- drobnozrný beton, vyrobený jen z drobného kameniva (se zrny menšími nebo stejnými 4 mm), používá se například na velmi tenké nebo hustě vyztužené konstrukce;
- hrubozrný beton, vyrobený z převážně hrubého kameniva (se zrny většími jak 4 mm). [9]

Podle zvláštních požadavků na funkci je možné dělit beton trvanlivý, vodotěsný, mrazuvzdorný, provzdušněný nebo žáruvzdorný. [10]

Podle použitého způsobu zhutňování se rozeznává například:

- litý beton – beton dopravovaný a ukládaný do bednění technologií liti;
- samozhutnitelný beton – čerstvý beton, který při kombinaci stálosti s vysokou tekutostí je schopný samozhutnění bez jakékoliv zhutňovací činnosti a při velmi husté výztuži;
- propichovaný beton – polotekutý až tekutý čerstvý beton ručně zhutňovaný propichováním ocelovou tyčí;
- lisovaný beton – beton zhutněný v uzavřené formě statickým tlakem vyvíjeným zpravidla hydraulickým lisem;
- válcovaný beton – čerstvý beton uložený v ploché formě a kontinuálně lisovaný soustavou válců umístěných za sebou;
- vibrovaný beton – beton zhutněný technologickým postupem, při kterém se z vibračního zdroje do čerstvého betonu vnáší mechanické impulsy;
- odstředovaný beton – čerstvý beton rozmetaný odstředivou silou na stěnu otáčející se formy. [9]

Podle způsobu tvrdnutí jsou betony normálně tuhnoucí nebo betony, při kterých se tvrdnutí záměrně urychluje, například použitím aktivnějších cementů, chemických přísad, atd. [9]

Podle pevnostních tříd v tlaku (minimální charakteristická pevnost v tlaku stanovená na válcích s průměrem 150 mm a výškou 300 mm starých 28 dní/minimální charakteristická pevnost v tlaku stanovená na kostkách s hranou 150 mm starých 28 dní – STN EN 206-1) se rozlišují tyto třídy obyčejného a těžkého betonu: C 8/10, C 12/15, C 16/20, C 20/25, C 25/30, C 30/37, C 35/45, C 40/45, C 45/55, C 50/60, C 55/67, C 60/75, C 70/85, C 80/95, C 90/105 a C 100/115. [9]

2.3.1. Klasifikace konzistence betonů

Do klasifikace konzistence patří klasifikace podle sednutí kužele, klasifikace podle Vebe, klasifikace podle zhutnitelnosti a klasifikace podle rozlití.

Klasifikace podle sednutí kužele zohledňuje konzistenci betonu prostřednictvím sednutí betonu v mm ve formě komolého tvaru (Abramsův kužel). [11] Stupně klasifikace podle sednutí v mm jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Při zkoušce podle přístroje Vebe se čerstvý beton zhutní jako v případě zkoušky sednutí, s tím rozdílem, že forma je umístěna v kruhové nádobě, která je pevně přichycena k vibračnímu stolku. Poté se forma rovnoměrným pohybem odstraní, a pokud se vzorek i po odstranění formy nedotýká stěn nádoby, zaznamená se sednutí kužele. Pak se průhledná kruhová deska spouští dolů až se dotkne betonu a opět se zaznamená sednutí betonu. Měří se čas potřebný k úplnému dosednutí průhledové desky k cementové maltě. [11] Z tohoto času lze určit stupeň konzistence podle Vebe, tyto stupně jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Při zkoušce zhutnitelnosti se čerstvý beton plní do navlhčené formy, tak aby nebyl zhutněn. Beton se poté hutní na vibračním stole a určí sednutí (pokles výšky) v mm. [11] Klasifikace podle zhutnitelnosti je uvedena v tabulce č. 3.

Hodnota rozlití udává schopnost tečení betonu bez toho, že by mu v tom něco bránilo. [12] Typické třídy rozlití jsou uvedeny v tabulce č. 4.

Tabulka č. 1: Klasifikace podle sednutí kužele. [13]

Stupeň	Sednutí (mm)
S1	10 až 40
S2	50 až 40
S3	100 až 150
S4	160 až 210
S5	≥ 220

Tabulka č. 2: Klasifikace podle Vebe. [13]

Stupeň	Vebe čas (s)
V0	≥ 31
V1	30 až 21
V2	20 až 11
V3	10 až 6
V4	5 až 3

Tabulka č. 3: Klasifikace podle zhutnitelnosti. [13]

Stupeň	Stupeň zhutnitelnosti
C0	$\geq 1,46$
C1	1,45 až 1,26
C2	1,25 až 1,11
C3	1,10 až 1,04

Tabulka č. 4: Klasifikace podle rozlití. [13]

Stupeň	Průměr rozlití (mm)
F1	≤ 340
F2	350 až 410
F3	420 až 480
F4	490 až 550
F5	560 až 620
F6	≥ 630

2.3.2. Klasifikace podle stupně vlivu prostředí

Vliv prostředí je klasifikován ve stupních uvedených v tabulce č. 5. Uvedené příklady jsou informativní. Beton může být vystaven působení více než jednoho z vlivů, které jsou uvedeny v tabulce č. 5. V tom případě se vliv prostředí vyjadřuje jako kombinace stupňů. [13]

Tabulka č. 5: Stupně vlivu prostředí. [13]

Označení stupně	Popis prostředí	Informativní příklady výskytu stupně vlivu prostředí
1 Bez nebezpečí koroze nebo narušení		
X0	pro beton bez výztuže nebo zabudovaných kovových vložek: - všechny vlivy s výjimkou střídavého mrazu a rozmrazování, obrusu nebo chemicky agresivní prostředí; pro beton s výztuží nebo se zabudovanými kovovými vložkami: - velmi suché	beton uvnitř budov s velmi nízkou vlhkostí vzduchu
2 Koroze vlivem karbonatace		
Pokud beton obsahující výztuž nebo jiné zabudované kovové vložky je vystaven ovzduší a vlhkosti, pak se stupeň vlivu prostředí musí určit následovně:		
XC1	suché nebo stále mokré	beton uvnitř budov s nízkou vlhkostí vzduchu; beton trvale ponořený ve vodě
XC2	mokré, občas suché	povrch betonu vystavený dlouhodobému působení vody; většina základů
XC3	středně mokré, vlhké	beton uvnitř budov se střední nebo velkou vlhkostí vzduchu; venkovní beton chráněný proti dešti
XC4	střídavě mokré a suché	povrchy betonu ve styku s vodou, které nejsou zahrnuty ve stupni vlivu prostředí XC2
3 Koroze vlivem chloridů, ne však z mořské vody		
Pokud beton s výztuží nebo s jinými zabudovanými kovovými vložkami přichází do styku s vodou obsahující chloridy, včetně rozmrazovacích solí, ze zdrojů jiných než z mořské vody, musí být vliv prostředí odstupňován následovně:		
XD1	středně mokré, vlhké	povrchy betonů vystavené chloridům rozptýleným ve vzduchu
XD2	mokré, občas suché	plavecké bazény; beton vystavený působení průmyslových vod obsahujících chloridy
XD3	střídavě mokré a suché	části mostů vystavené postřikům obsahujícím chloridy; vozovky, betonové povrchy parkovišť
4 Koroze vlivem chloridů z mořské vody		
Pokud beton s výztuží nebo s jinými zabudovanými kovovými vložkami, přichází do styku s chloridy z mořské vody nebo slaným vzduchem z mořské vody, musí být vliv prostředí odstupňován následovně:		
XS1	vystaven slanámu vzduchu, ale ne v přímém styku s mořskou vodou	stavby blízko mořského pobřeží nebo na pobřeží
XS2	trvale ponořen ve vodě	části staveb v moři
XS3	smáčený a ostříkovaný přílivem	části staveb v moři

5 Střídavé působení mrazu a rozmrazování (mrazové cykly), s rozmrazovacími prostředky nebo bez nich		
Pokud je mokrá beton vystaven značnému střídavému působení mrazu a rozmrazování (mrazovým cyklům), musí být vliv prostředí odstupňován následovně:		
XF1	mírně nasycen vodou bez rozmrazovacích prostředků	svislé betonové povrchy vystavené dešti a mrazu
XF2	mírně nasycen vodou s rozmrazovacími prostředky	svislé betonové povrchy konstrukcí pozemních komunikací vystavené mrazu a rozmrazovacím prostředkům rozptýleným ve vzduchu
XF3	značně nasycen vodou bez rozmrazovacích prostředků	vodorovné betonové povrchy vystavené dešti a mrazu
XF4	značně nasycen vodou s rozmrazovacími prostředky nebo mořskou vodou	vozovky a mostovky vystavené rozmrazovacím prostředkům; betonové povrchy vystavenému přímému ostříku rozmrazovacími prostředky a mrazu omývaná část staveb v moři vystavená mrazu
6 Chemické působení		
XA1	slabě agresivní chemické prostředí	
XA2	středně agresivní chemické prostředí	
XA3	vysoce agresivní chemické prostředí	

2.4. Složky betonu

Složky betonu nesmí obsahovat škodlivé látky v takovém množství, které by ohrozilo trvanlivost betonu nebo bylo příčinou koroze výztuže a musí být vhodné pro zamýšlené použití v betonu. I když je vhodnost složek pro beton obecně prokázána, neznamená to, že jsou vhodné pro jakýkoliv případ a pro každé složení betonu. Pro beton vyhovující EN 206-1 se musí použít pouze složky betonu s prokázanou vhodností pro specifikované použití. [13]

Základními složkami pro výrobu betonu jsou cement, voda a kamenivo. Doplňkovými složkami jsou přísady a příměsi do betonu. [14]

2.4.1. Cement

Cement je práškové hydraulické pojivo, které obsahuje jemně rozemletý slínek a případné přísady a příměsi. Po smísení cementu s vodou vznikne kaše, která tuhne a tvrdne na vzduchu i ve vodě. Zatvrdnutá cementová kaše je stálá jak na vzduchu, tak i ve vodě. [9]

Slínek může být portlandský (křemičitanový) nebo hlinitanový. [9]

Portlandský slínek je zrnitá látka, která obsahuje zejména křemičitany vápenaté (kalciumsilikáty). Kromě křemičitanů vápenatých obsahuje také hlinitany a hlinitanželezitany vápenaté (kalciumalumináty a kalciumaluminátferity). Portlandský slínek se vyrábí pálením jemně rozemleté rovnorodé suroviny s vhodným složením při teplotách nad hranicí slinutí (okolo 1450 °C). Obsahuje zejména CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. V malých množstvích obsahuje také MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Cr₂O₃, případně další oxidy. Tyto oxidy se pro zjednodušení sloučenin označují zkratkami C, S, A, F a dále také M (MgO), H (H₂O), atd. [15]

Hlinitanový slínek je zrnitá až kusovitá látka, která obsahuje zejména hlinitany vápenaté. Kromě hlinitanů vápenatých obsahuje menší množství křemičitanů, hlinitankřemičitanů a hlinitanželezitanů vápenatých (kalciumsilikátů, kalciumaluminátsilikátů a kalciumaluminátferitů), případně dalších složek. Hlinitanový slínek se vyrábí tavením nebo slinováním suroviny, jejíž hlavní složky jsou CaO a Al_2O_3 . V menší míře jsou zastoupené i Fe_2O_3 a SiO_2 , případně MgO , FeO , TiO_2 i jiné. [9]

Příměsi jsou látky, kterými se upravuje směsnost nebo další vlastnosti cementu. Jde zejména o latentně hydraulickou vysokopecní granulovanou strusku a aktivní minerální příměsi – pucolány (například popílek, křemičitý úlet, kalcinovanou břidlici či jemně mletý vápenec). [9]

Podle chemického a mineralogického složení portlandského slínku, přísad a příměsí je možné cementy z portlandského slínku dělit na:

- cementy na všeobecné použití,
- cementy do malt na vyzdívky a omítky,
- speciální cementy.

Z hlinitanového slínku se vyrábějí:

- hlinitanové cementy,
- speciální cementy. [9]

2.4.2. Voda

Voda, která se dávkuje při výrobě čerstvého betonu, se nazývá záměsová voda. Plní v betonu dvě hlavní funkce:

- v závislosti na dávce použité při výrobě čerstvého betonu ovlivňuje jeho reologické vlastnosti: pohyblivost, zpracovatelnost, soudržnost, tuhost atd. Je technologickou složkou;
- cementový kámen vzniklý hydratací tvoří pevnou vazbu mezi zrny kameniva, reakcí s cementem v tvrdnoucím betonu se stává tedy konstituční složkou.

Množství vody potřebné na plnou hydrataci závisí na mineralogickém složení cementu a podmínkách hydratace. Pohybuje se přibližně okolo 23 % hmotnosti cementu. [9]

Záměsová voda se obvykle z technologických důvodů (přispívá k zmenšení tření mezi zrny) dávkuje mnohem víc, než třeba na úplnou hydrataci cementu. Její konečné množství závisí například na způsobu zpracování, dopravě a zhuťování čerstvého betonu. Současně je však třeba si uvědomit, že každý litr vody navíc v konečném důsledku zvyšuje pórovitost cementového kamene, a tím negativně ovlivňuje významné technické vlastnosti betonu, jako jsou nasákavost, pevnost, vodotěsnost, trvanlivost atd. Tento problém je možné částečně řešit výběrem adekvátních složek do betonu na dané použití, zejména volbou vhodných plastifikačních přísad. [9]

STN EN 206-1 zavádí pojem celkový obsah vody a účinný obsah vody v betonu. Do celkového obsahu vody se započítává:

- záměsová voda,
- voda obsažená v kamenivu a na povrchu zrn kameniva,
- voda v přísadách a příměsích,
- voda kondenzovaná z páry při výrobě teplého betonu.

Účinný obsah vody je rozdíl mezi celkovým obsahem vody přítomné v čerstvém betonu a vodou nasáknutou v kamenivu. [9]

Poměr hmotnosti účinného obsahu vody k hmotnosti cementu v čerstvém betonu se vyjadřuje tzv. vodním součinitelem. [9]

Voda, která při tvrdnutí betonu udržuje dostatečné množství vlhkosti, aby mohl cement dále hydratovat, se nazývá ošetřovací voda. [9]

Společný název pro záměsovou a ošetřovací vodu je betonářská voda. Záměsová voda se v procesu tuhnutí a tvrdnutí betonu rozdělí do třech forem: chemicky vázaná, fyzikálně vázaná a volná voda. [9]

Chemicky vázanou vodu je možné opět uvolnit jen při vyšší teplotě (od 200 do 700 °C). Fyzikálně vázaná voda je adsorbovaná na povrchu jemných částic a nachází se i v kapilárách. Vypařující se část fyzikálně vázané vody způsobuje vznik kapilárních napětí a smršťování betonu. [9]

Volná voda se nachází ve větších dutinách a pórech a nejsnadněji se vypařuje. Její množství se časem zmenšuje. V suchém prostředí se odpařuje rychleji. Zůstávají po ní póry, které snižují hutnost a pevnost betonu. [9]

Když se část záměsové vody odpaří, přičemž se nenahradí ošetřovací vodou, snižuje se množství fyzikálně vázané vody v betonu. Dochází ke smršťování, které vyvolává napětí až 5 MPa v čase, kdy beton ještě nemá dostatečnou pevnost v tahu. Tím můžou vzniknout trhliny, což snižuje dlouhodobou pevnost a trvanlivost betonu. Při tvrdnutí v suchém prostředí ani cement nemůže vázat potřebné množství vody, hydratace se zpomalí, a dokonce se může až úplně zastavit. [9]

Vhodnost vody na výrobu betonu všeobecně závisí na jejím původu. Norma STN EN 1008 rozlišuje tyto druhy vody: pitná, recyklovaná z postupů betonářských prací, voda z podzemních zdrojů, přírodní povrchová a průmyslová odpadová, mořská nebo poloslaná a splašková. [9]

2.4.3. Kamenivo

Kamenivo je anorganický zrnitý materiál používaný do konstrukcí. Hlavní funkcí kameniva v betonu je vytvoření pevné kostry s předepsanou, zpravidla co nejmenší mezerovitostí. Kamenivo zabírá 70 až 80 % objemu betonu. [9]

Kamenivo může být přírodní, umělé nebo recyklované. [9]

Přírodní kamenivo je kamenivo z minerálních zdrojů, které se zpracovalo jen mechanickým procesem. Může se těžit z přírodních ložisek nebo drtit z přírodního kamene. Těžené kamenivo má zaoblená zrna. Získává se těžením z ložisek přirozeně rozpadnutých hornin. Může obsahovat rovnoměrně promísený podíl zrn získaný rozdrčením oblázků. Drcené kamenivo se získává drcením přírodního kamene, případně jiných vhodných anorganických látek. Patří sem i těžené kamenivo s obsahem nerozdrčených zrn nižším jak 20 % hmotnosti kameniva. [9]

Umělé kamenivo je kamenivo minerálního původu získané průmyslovými postupy zahrnující tepelnou nebo jinou úpravu. [9]

Recyklované kamenivo se získá úpravou anorganických materiálů, které se už předtím použily v konstrukci. [9]

Znovu použité kamenivo se získává rozplavením zbytkového betonu z autodomíchávače a výrobních zařízení při jejich čištění. Podle STN EN 206-1 je však možné použít kamenivo získané praním čerstvého betonu bez další úpravy v objemu maximálně 5 % z množství kameniva dávkovaného do jednotlivých záměsů při výrobě betonu. [9]

Kamenivo se nejčastěji klasifikuje podle objemové hmotnosti:

- těžké kamenivo má objemovou hmotnost zrn vysušených v sušárně větší nebo rovnající se 3000 kg/m^3 . Patří sem např. kamenivo vyrobené z barytu, magnetitu, hematitu, ilmenitu;
- hutné kamenivo má objemovou hmotnost zrn vysušených v sušárně větší jak 2000 kg/m^3 a menší jak 3000 kg/m^3 . Patří sem přírodní těžené kamenivo nebo kamenivo vyrobené např. ze žuly, čediče, amfibolitu, vápence, dolomitu;
- pórovité kamenivo má objemovou hmotnost zrn vysušených v sušárně menší nebo rovnající se 2000 kg/m^3 a sypnou hmotnost volně sypaného kameniva vysušeného v sušárně menší nebo rovnající se 1200 kg/m^3 . Patří sem drcené pórovité horniny, upravené průmyslové odpady nebo umělá kameniva. [9]

Na výrobu obyčejného betonu se používá kamenivo, kterého objemová hmotnost ve vysušeném stavu se pohybuje obvykle v rozpětí 2500 až 2800 kg/m^3 . [9]

Pórovité kamenivo se používá jako plnivo do lehkých betonů. Těžké kamenivo se používá jako plnivo do některých speciálních betonů. [9]

Horniny, ze kterých pochází kamenivo do betonu, můžou být:

- vyvřelé, např. žula, ryolit, syenit, diorit, trachyt, andezit, gabro nebo čedič;
- usazené, např. pískovec, vápenec nebo dolomit;
- přeměněné, např. rula, křemenec nebo mramor. [9]

2.4.4. Přísady do betonu

Přísady do betonu jsou chemické sloučeniny, které se přidávají během míchání do betonu v množství do 5 % z hmotnosti cementu za účelem modifikace vlastností čerstvého nebo ztvrdlého betonu. Přísady se rozdělují podle vlastností, které charakterizují jejich hlavní funkci. Moderní technologie betonu se orientuje na využívání těchto přísad. Požadované vlastnosti přísad do betonu jsou deklarovány v evropské normě EN 934-2, tato norma uvádí následující typy přísad:

- plastifikační (redukující vodu);
- superplastifikační (velmi redukující vodu);
- stabilizační (zadržující vodu);
- provzdušňovací;
- urychlující tuhnutí cementu;
- urychlující tvrdnutí cementu;
- zpomalující tuhnutí cementu;
- hydrofobizační (odpužující vodu).

Přísady podle fyzikálně-chemického působení na částice cementu lze rozdělit do dvou skupin:

- látky ovlivňující kinetiku hydratace cementu cestou změny rozpouštění slinkových minerálů, s kterými nevstupují do chemické reakce nebo cestou reakce se slinkovými minerály a vytvářejí málo disociovaných sloučenin;
- povrchově aktivní látky, které se absorbují na povrchu zrn cementu nebo tvořících se novotvarů a jsou buď hydrofilní, nebo hydrofobní. [14]

2.4.4.1. Plastifikátory a superplastifikátory

Moderní betonářská technologie se neobejde bez pravidelného a plošného používání těchto přísad. Používají se pro dosažení následujících vlastností:

- zlepšování zpracovatelnosti čerstvého betonu a tím omezení použití intenzivní vibrace při zhutňování betonu;
- snížení množství záměsové vody a tím redukování vodního součinitele, tak se zvyšuje pevnost a trvanlivost betonu;
- snížení množství vody i cementu a tak při konstantní požadované vhodné zpracovatelnosti je dosaženo snížení dotvarování betonu při stálém zatížení a objemových změn (smrštění).

Z chemického hlediska se používají tyto skupiny organických sloučenin:

- soli nebo deriváty ligninsulfonátů;
- estery polykarboxylových kyselin;
- sulfonové naftalenformaldehydové kondenzáty;
- sulfonové melaminformaldehydové kondenzáty;
- kopolymery karboxakrylové kyseliny s akrylesterem. [14]

2.4.4.2. Provdzdušňovací přísady

Provdzdušňovací přísady jsou látky, které po přidání během míšení čerstvého betonu, vytváří ve velkém počtu uzavřené vzduchové póry jemně distribuované v betonu. Betony obsahující jemně rozptýlené vzduchové póry lépe odolávají působení mrazu a agresivitě mořské vody. Tyto póry mění pórovitou strukturu cementového kamene, porušují síť kapilár. Vzduch uzavřený v pórech zlepšuje chování betonu proti účinkům ledu vznikajícího zmrznutím vody v kapilárách i proti růstu krystalů chemických solí (rozmrazovací soli, mořská voda). Provdzdušněním vytvořené vzduchové póry jsou expansním prostorem pro zvětšující se objem krystalů ledu a solí, póry snižují hydrostatický tlak v pórovité struktuře. Kritériem účinnosti provdzdušňovací přísady na trvanlivost betonu je vzdálenost pórů od sebe navzájem, označovaný jako součinitel prostorového rozložení vzduchových pórů, který má být menší než 0,25 mm a velikost vytvořených pórů bývá o průměru 25 až 300 μm . Větší vzduchové póry nebo kapiláry snižují trvanlivost, podobně i větší vzdálenost mezi póry. [14]

2.4.4.3. Přísady urychlující tuhnutí a tvrdnutí cementu

Tyto přísady rozdělujeme do dvou skupin, na urychlovače tuhnutí (zkracují dobu přechodu čerstvého betonu z plastického do tuhého stavu) a na urychlovače tvrdnutí (urychlují vývoj počátečních pevností betonu), které mohou a nemusí urychlovat tuhnutí. [14]

Urychlovače tuhnutí nesmí způsobit pokles pevnosti v tlaku za 28 dní pod 80 % pevnosti referenčního betonu a za 90 dnů musí být pevnost v tlaku nejméně stejná, jako 28 denní pevnost referenčního betonu. Doba tuhnutí má být delší než 30 min, při 20 °C zkracují dobu tuhnutí nejméně o 40 % a při +5 °C je doba tuhnutí srovnatelná s dobou tuhnutí referenčního betonu tuhnoucího při 20 °C. [14]

Urychlovače tvrdnutí se posuzují podle pevnosti v tlaku a požaduje se minimálně 120 % pevnosti referenčního betonu za 24 hod a nejméně 90 % pevnosti, kterou referenční beton dosáhne za 28 dní. Dále musí urychlovač za 48 hod při +5 °C zajistit nejméně 130 % pevnosti referenčního betonu, který tvrdne v normových podmínkách. [14]

2.4.4.4. Retardační přísady

Přísady zpomalující tuhnutí cementu prodlužují dobu přechodu čerstvého betonu z plastického stavu do stavu tuhé látky. Obsah chloridů je v těchto látkách omezen do 0,1 %, tyto látky mohou provzdušňovat beton nejvýše do 2 % a především pevnost v tlaku betonu za 7 dní musí být vyšší jak 80 % a za 28 dní vyšší jak 90 % pevnosti v tlaku referenčního betonu. Počátek doby tuhnutí má být o více jak 90 min delší a konec tuhnutí nejvíce o 360 min delší než referenční čerstvý beton. Retardační přísady se používají k prodloužení doby manipulace s čerstvým betonem. Pomalé tuhnutí cementu omezuje vznik trhlinek a obvykle je 28 denní pevnost betonu v tlaku vyšší, než betonu bez přísady, pokud se nepřekročí kritická koncentrace přísady. Účinnost přísad je závislá na druhu a koncentraci přísady a také na druhu cementu. Jejich působení se vysvětluje vznikem sloučenin na povrchu hydratujících zrn cementu, které zpomalují difúzi molekul vody a tím i kinetiku hydratace. [14]

2.4.4.5. Příměsi do betonu

Příměsi jsou většinou práškovité látky přidávané do čerstvého betonu za účelem zlepšení některých vlastností nebo k docílení zvláštních vlastností. Dělí se na dva typy:

- inertní příměsi;
- pucolány nebo latentně hydraulické látky. [14]

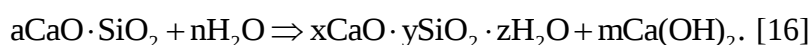
Dále k příměsím řadíme barevné pigmenty a organické polymery, přidávané do polymercementových betonů. Příměsi se přidávají v takovém množství, které nepříznivě neovlivní vlastnosti betonu, zejména jeho trvanlivost nebo nezpůsobí korozi ocele. Do inertních příměsí se řadí mleté horniny, moučky a pigmenty. Do skupiny pucolánů a latentně hydraulických látek zařazujeme úletový popílek, jemně mletou vysokopecní strusku, křemičité nebo železité úlety. [14]

2.5. Tuhnutí a tvrdnutí betonu

Tvrdnutí betonu je způsobeno hydratací cementu, což se projevuje nabýváním pevnosti betonu v závislosti na technologických parametrech a podmínkách prostředí, ve kterém tvrdnutí probíhá. Určujícím faktorem je časová závislost hydratace cementu, tuhnutí a tvrdnutí cementového tmele, který přechází v cementový kámen. [16]

2.5.1. Hydratace cementu

Silikátový slínek obsahuje minerály, které reakcí s vodou tvoří tuhou strukturu cementového kamene. Reakce slínekových minerálů s vodou probíhají v alkalickém prostředí vlivem rozpuštěného Ca(OH)_2 a případně alkálií. Vzniká nasycený roztok Ca(OH)_2 , který vznikl hydratací 0,3-1 % C_3S . Obecně reakci C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ lze vyjádřit ($a = 2$ nebo 3):



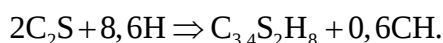
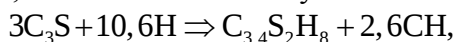
Je-li $y = 1$, $x = 0,5 - 1,5$ a $z = 0,5 - 2,5$, vznikají kalcium hydrosilikáty typu C-S-H I. Je-li $y = 1$, $x = 1,5 - 2,0$ a $z = 1,0 - 4,0$ vzniká typ C-S-H II. Hlavní složkou portlandského cementu je C_3S , který reaguje s vodou při vzniku kubicky krystalického portlanditu CH a amorfního kalcium hydrosilikátového gelu. [16]

Tabulka č. 6: Hlavní minerály portlandského slínku. [17]

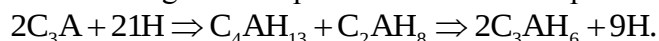
Název	Vzorec	Zkrácený vzorec	Obsah složky (hm%)
Trialkcium silikát (alit)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	44 – 77
Dikalciurn silikát (belit)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	9 – 33
Tetralkcium feroaluminát (celit)	$4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_4AF	4 – 10
Trialkcium aluminát	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	6 – 13

Podstatná část alitu hydratuje do jednoho měsíce na rozdíl od belitu, který reaguje značně pomalu a podílí se na pevnosti cementového kamene až po 30 dnech. Reakcí belitu vznikají shodné fáze jako u alitu. [16]

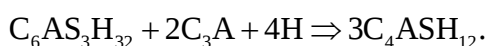
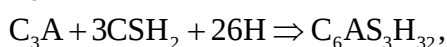
Přibližně lze reakci popsat, nikoli stechiometricky:



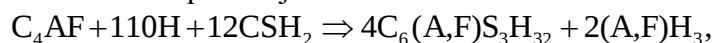
Trialkcium aluminát může reagovat bez přítomnosti sádrovce podle rovnice:



Důležitější je reakce za přítomnosti sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, označení CSH_2), nejdříve vzniká ettringit $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$, který později přechází na monosulfát $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$:



Feritová fáze se v portlandském slinku označuje jako C_4AF nebo C_2AF a hydratuje podobně jako C_3A , avšak značně pomaleji:



Oxid vápenatý C reaguje s vodou H za vzniku hydroxidu (v krystalické formě portlandit), ale je velmi málo reaktivní. Oxid hořečnatý M reaguje s vodou ještě pomaleji a jeho větší podíl je vázán ve struktuře alitu a ostatních slinkových minerálů. [16]

Hydratace cementu se rozděluje do několika period, které se vyznačují určitým stupněm reakce portlandského slinku s vodou. [16]

1. perioda – indukční: rozděluje se na dvě období, první (předindukční) je velmi krátké (asi 10 až 15 min) a představuje smáčení zrn cementu. Suspenze má newtonské reologické chování a současně dochází k prvním reakcím se slinkovými minerály. Vyznačuje se velkou rychlostí uvolňování hydratačního tepla, rozpouštěním aluminátů a síranu a vzniku $Ca(OH)_2$ a AFt (trisulfát). Druhé indukční období se vyznačuje již jen pomalým uvolňováním hydratačního tepla, vzrůstá viskozita suspenze (počátky tuhnutí cementu), nastává úbytek silikátů a tvoří se nuklea (zárodky krystalů) CH a C-S-H, ionty Ca^{2+} dosahují stupně přesycení, pokračuje tvorba AFt, voda proniká k zrnům cementu a tvoří se nové produkty hydratace. Druhé období indukční periody je ukončeno asi za 1 až 2 hod od zamíchání. Pevnost v tlaku cementového tmele je menší než 100 kPa. [16]

2. perioda – přechod do tuhého skupenství: je urychlujícím stupněm hydratace a trvá od 1 až 2 do 12 až 24 hod po zamíchání čerstvého betonu. C_3S rychle reaguje za vzniku dlouhovláknitého C-S-H a krystalů portlanditu. Zvětšuje se měrný povrch systému až 1000×. Zrna cementu se k sobě přibližují tím, že prorůstají krystaly hydratačních produktů. Závisí však na vodním součiniteli, je-li vysoký, zpomaluje se tuhnutí (zrna jsou od sebe více vzdálena). V této periodě se vytváří základy mikrostruktury cementového kamene, neboť se již jedná o tuhou látku s pevností 1 až 20 MPa. [16]

3. perioda – stupeň stabilní struktury: vznikají fáze drobnovláknitého C-S-H, ettringit postupně přechází na monosulfát AFm, nastává hydratace belitu, snižuje se vývin tepla, hydratační reakce jsou řízeny difúzí. Tuto periodu lze rozdělit na období klesající rychlosti hydratace (asi do 28 dnů) a na období „dozrávání“, které může trvat i několik let. V prostoru mezi zrny cementu nastává rekrytalizace fází a na místě původních zrn cementu vznikají vnitřní hydratační produkty difúzí vody hydratovanou obálkou zrn. Vnější hydratační produkty vznikají ve vodním roztoku mimo zrna cementu a vyplňují kapiláry a póry cementového kamene. Objem hydratačních produktů je 2 až 2,2× větší než objem cementu. [16]

Již na počátku hydratace se uvolňuje výrazný podíl tepla v důsledku hydratace C_3A a potom jeho reakcí se sádrovcem. Vzniklé teplo má příznivý vliv na hydrataci hlavního slinkového minerálu alitu. Hydratační teplo – entalpie ΔH – je disipační energií při transformaci chemických vazeb. Hydratační teplo uvolněné úplnou hydratací cementu (asi za 1 rok) lze vypočítat z rovnice dosazením hmotnostních podílů slinkových minerálů:

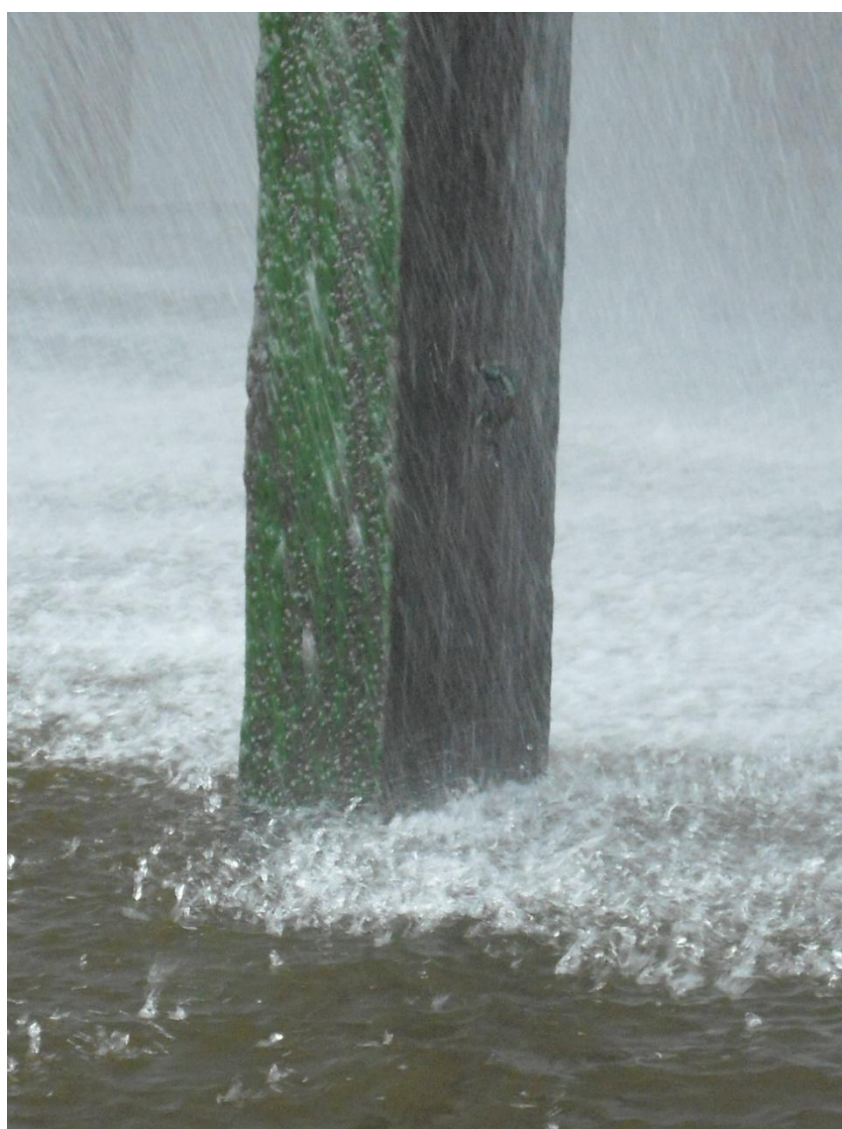
$$\Delta H_{1r} = 490 \cdot C_3S + 225 \cdot C_2S + 1160 \cdot C_3A + 335 \cdot C_4AF \text{ [J} \cdot g^{-1}\text{]}. [16]$$

2.6. Řasy

Řasy se vyskytují všude kolem nás, zejména ve vodním prostředí. V ČR bylo podle databáze platně publikovaných údajů nalezeno asi 6 000 druhů řas. [18]

Jednou z nejdůležitějších vlastností vody je, že se v ní rozpouští velké množství anorganických i organických látek, včetně všech živin důležitých pro sinice a řasy. Voda svou pufrací schopností poskytuje vyvážené prostředí pro život organismů a vzhledem k viskozitě jim nabízí i nosné prostředí. [19]

Žádná vodní masa není bez pohybu, takže jsou řasy vystaveny neustálým změnám prostředí. Pohyb a proudění vody mají za následek přísun čerstvého média a odstraňování produktů metabolismu. Vlivem cirkulace vody dochází k vyrovnání teplot v celém vodním sloupci a živiny ode dna se dostávají do prosvětlené zóny. Řasy mohou žít volně ve vodním sloupci nebo přisedají na různé substráty. [19]



Obr. 2: Řasy přichycené na betonovém sloupu v chladicí věži.

Řasy jsou jednoduché fotosyntetizující organismy, tradičně řazené mezi nižší rostliny. Ve skutečnosti jsou řasy seskupením nepříbuzných skupin organismů a jen některé z nich jsou blízké rostlinám. Mezi řasami najdeme jednobuněčné i mnohobuněčné formy, tělo mnohobuněčných řas je tvořeno stélkou. Nejsou schopné přežít v suchém prostředí, žijí proto ve sladké nebo slané vodě, suchozemské formy jsou malé, nenápadné a hojněji se vyskytují ve vlhkých tropických oblastech. [20]

Většina řas je schopná fotosyntézy a je proto autotrofní. Chloroplasty vznikly primární endosymbiózou se sinicí nebo až sekundárně symbiózou s jinou řasou. Některé jednobuněčné řasy jsou mixotrofní nebo sekundárně chloroplasty dokonce úplně ztratily. Řasy jsou součástí vodních ekosystémů, ruduchy a chaluhy poskytují potravu i úkryt, mikroskopické řasy tvoří fytoplankton. Věda, která studuje řasy, se nazývá algologie. [20]

U těchto organismů se setkáváme s rozmnožováním pohlavním, nepohlavním i vegetativním. U řas můžeme odlišit několik typů stélek: bičíkatá, měňavkovitá, kapsální, kokální, trichální, heterotrichální, pletivná, signální, sifonokladální. [21]

Především podle typu stélky jsou dnes řasy systematicky rozděleny do devíti oddělení: [21]

- Oddělení: Glaucophyta
- Oddělení: Rhodophyta – ruduchy
- Oddělení: Dinophyta – obrněnky
- Oddělení: Cryptophyta – skrytěnky
- Oddělení: Heterokontophyta (Chromophyta)
- Třída: Chrysophyceae – zlativky
- Třída: Synurophyceae
- Třída: Dictyochophyceae
- Třída: Pelagophyceae
- Třída: Bacillariophyceae – rozsivky
- Třída: Phaeophyceae – chaluhy
- Třída: Xanthophyceae – různobrvky
- Třída: Raphidophyceae – chloromonády
- Třída: Euglenophyta – krásnoočka
- Třída: Eustigmatophyceae
- Oddělení: Prymnesiophyta (Haptophyta)
- Oddělení: Euglenophyta – krásnoočka
- Oddělení: Chlorophyta - zelené řasy
- Třída: Prasinophyceae (Micromonadophyceae)
- Třída: Chlamydomonadophyceae
- Třída: Chlorophyceae – zelenivky
- Třída: Pleurostrophyceae
- Třída: Ulvophyceae
- Třída: Zygnematophyceae – spájivky
- Třída: Charophyceae – parožnatky
- Oddělení: Chlorarachniophyta

Oddělení Chlorophyta má mezi ostatními taxony řas zvláštní postavení vycházející ze zvláštností, které jsou právě pro tuto skupinu charakteristické. Stavba buněk a chloroplastů je nápadně podobná vyšším rostlinám, s nimiž shodně syntetizuje škrob při světelné asimilaci. [22]

Masový rozvoj řas bývá často způsoben právě touto skupinou organismů. Nejčastějšími rody vedoucí k těmto projevům eutrofizace jsou: Cladophora, Chlamydomonas, Oedogonium, Chaetophora, Pediastrum, Stigeoclonium. V dobách největšího rozvoje způsobují vegetační zákaly vody nebo silná nárostová společenstva. [21]

Na betonových součástech chladicích věží jaderné elektrárny, kde byly testovány vzorky, byl prokázán výskyt řas oddělení Chlorophyta (zelené řasy), rodu Cladophora a Stigeoclonium.

2.6.1. Oddělení Chlorophyta – zelené řasy

Zelené řasy jsou velké oddělení (asi 8000 druhů) s vývojovými vztahy k vyšším rostlinám. Můžeme je charakterizovat přítomností chlorofylu *b* a škrobu jako zásobní látky. Bičíkatá stádia mají dva stejně dlouhé (izokontní) bičíky. Právě stavba bičíkatých stádií, postavení bičíků, typ rozmnožování, jaderného a buněčného dělení jsou důležité znaky, podle nichž je oddělení rozděleno na několik tříd - Prasinophyceae, Chlamydomophyceae, Chlorophyceae (zelenivky), Trebouxiophyceae, Ulvophyceae, Oedogoniophyceae, Bryopsidophyceae, Zygnematophyceae (spájkivky), Klebsormidiophyceae, Charophyceae (parožnatky). [18]

2.6.1.1. Třída: Ulvophyceae – rod: Cladophora (žabí vlas)

Bohatě větvená, sytě zelená sifonokladální stélka žabího vlasu tvoří na omak drsné chumáče nebo provazce široké 16 až 1000 μm . Často bývá porostlá epifyty (rozsivkami, sinicemi, bakteriemi). Tvoří bohaté porosty, které jsou mnohdy využívány k analýzám akumulace těžkých kovů rostlinnou biomasou. Metodika jejich stanovení je však teprve v začátcích a potýká se s řadou problémů. [18]

Vyskytuje se v tekoucích a stojatých vodách, nesnáší zastínění. Kameny v potocích bývají porostlé desítky centimetrů dlouhými chomáči řas, vlajícími v proudu. Některé druhy naopak prorůstají prostor malých rybníčků a tůní. [18]

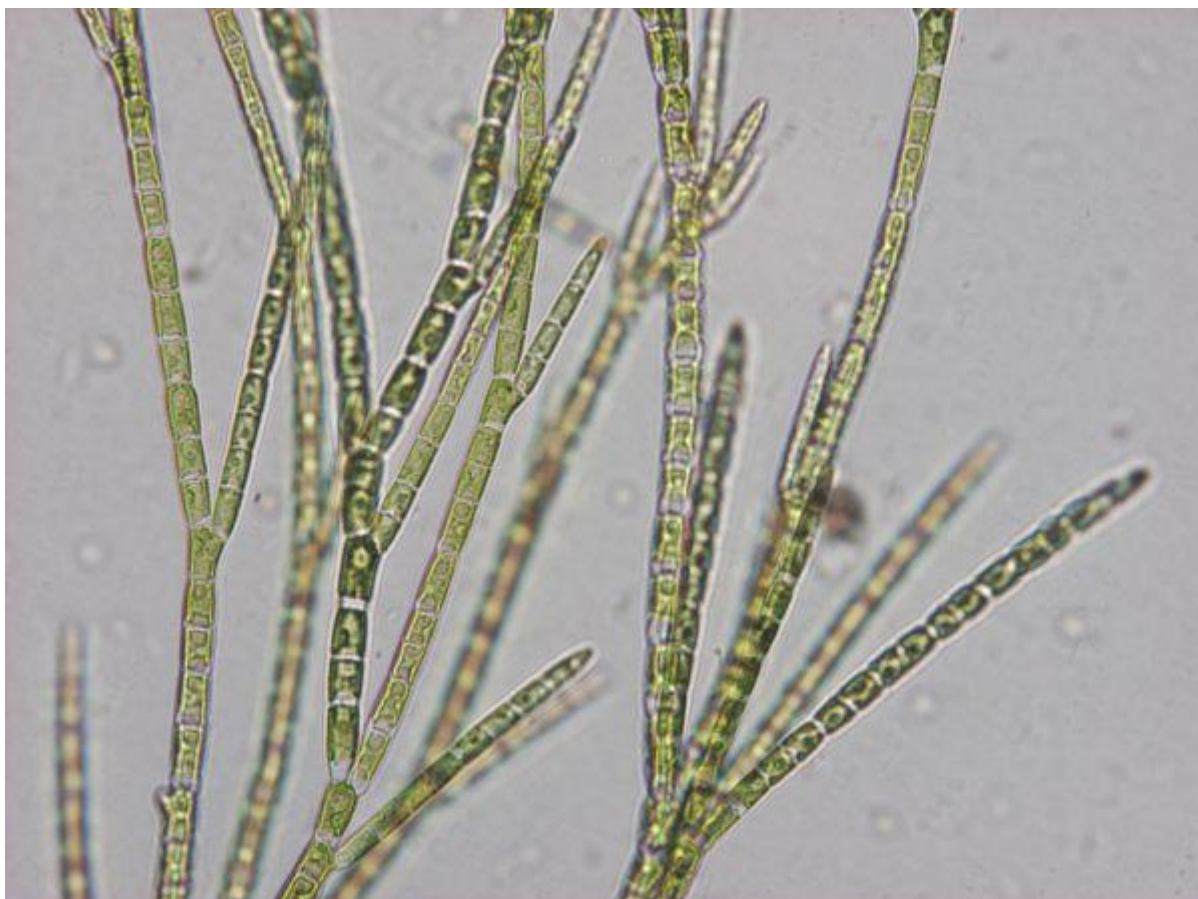


Obr. 3: Oddělení Chlorophyta, třída Ulvophyceae, rod *Cladophora*.

2.6.1.2. Třída: Chlorophyceae – rod: Stigeoclonium

Stigeoclonium je poměrně velký rod sladkovodních řas. [23] Tento rod je řazen mezi zelené makroskopické řasy s heterotrichálním větveným typem stélky, které dorůstají od několika mm až po několik dm. Vzrůst stélky bývá velmi rozmanitý. Ve velké míře je ovlivněn prouděním vody. [24]

Rod Stigeoclonium je celosvětově rozšířený, lze ho najít od tropů až po polární oblasti. Má poměrně širokou ekologickou variabilitu. Vyskytuje se ve všech sladkých a brakických vodách, kde se může přichytit na substrát (organický nebo anorganický). V některé části životního cyklu se může odtrhnout od substrátu a vznášet se volně ve vodním sloupci. Některé druhy jsou vázány na vody se zvýšenou tvrdostí nebo alkalitou. Ale nedá se říct, že je některý druh striktně kyselý nebo zásaditý. U rodu Stigeoclonium byla také zaznamenána široká teplotní variabilita. Optimální teplota se pohybuje mezi 13 až 22 °C. Tento rod je také schopný snášet vysoký stupeň organického znečištění, zvláště v tekoucích vodách. Vykazuje daleko větší toleranci ke znečištění, než je prokázána u ostatních vláknitých zelených řas (rod *Cladophora*). Z mnoha záznamů je zřejmé, že rod Stigeoclonium preferuje substráty s příměsí železa. [24] Je tedy zřejmé, že rod Stigeoclonium je tolerantní vůči širokému rozsahu vodních podmínek, jsou schopny růst ve vodách znečištěných těžkými kovy nebo organickými materiály. [25]



Obr. 4: Oddělení Chlorophyta, třída Chlorophyceae, rod *Stigeoclonium*.

2.7. Biokoroze

Pojmem biokoroze rozumíme korozní jevy vyvolané či podmíněné živými organismy, které způsobují nežádoucí změny vlastností stavebních materiálů. V praxi lze obvykle obtížně odlišit účinky biokoroze na tyto materiály od jiných korozních jevů. Mezi živé organismy, které biokorozí stavebních materiálů mohou vyvolávat, patří bakterie, řasy, houby (plísňe), lišejníky, vyšší rostliny i živočichové. Živé organismy potřebují pro zdárný růst určité vhodné podmínky (vlhkost, teplo, světlo, živiny apod.). [26]

Tato práce není přímo zaměřená na biokorozi jako takovou, tedy na její destrukční účinky, ale na vedlejší problém způsobený živými organismy resp. řasami po uvolnění z pevného podkladu.

Velmi často se setkáváme s nežádoucím výskytem řas v akváriích, domácích bazénech, betonových nádržích či na střešní krytině. Existují sice účinné chemické prostředky na jejich ničení, ale obvykle jich nelze použít z důvodu ekologického nebo zdravotního rizika. Je snaha vytvořit méně příznivé podmínky pro jejich rozvoj ekologickým způsobem likvidace. [18]

Řasy jsou skupinou živých organismů, které vegetují na stavebních materiálech. Ke svému růstu potřebují světlo, dostatek minerálních látek a hlavně dostatek vlhkosti. Snadno je najít v místech, kde se určitý čas hromadí voda. Snášejí i relativně velké výkyvy teplot. Prostředí s pH ≈ 12 je pro ně nepříznivé, v závislosti na druhu může optimální hodnota pH ležet v rozmezí 3,5 až 9. [26]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části jsou popsány postupy přípravy směsí, zkušebních vzorků a jejich pevnostní zkoušky. Dále jsou zde popsány povrchové úpravy připravených zkušebních vzorků a analýza vody pomocí metody ICP-OES.

3.1. Příprava směsí a zkušebních vzorků

Chladicí věže jsou železobetonového typu, přičemž skořepina pláště je z betonu pevnostní třídy C 25/30 a je vyztužena ocelí 10 335. V projektu věží je velký důraz kladen na kvalitu betonu – jeho pevnostní charakteristiky, nenasákavost a vodotěsnost. Návrh složení betonové směsi byl volen s ohledem na tyto požadavky.

Směsi byly připravovány v laboratorní míchačce betonových směsí BS LBM-75, která je na Obr. 5. V kompaktním stojanu je umístěna pohonná jednotka a hydraulická soustava pro manipulaci s oklopným krytem. Ocelová míchací nádoba o objemu 70 l je ze stojanu snímatelná. Oklopné rameno nese míchací lopatky a samostlačitelnou stírací lištu a je na něm umístěna násypka pro dávkování složek betonových směsí. Řídící jednotka je zabudována na levé straně stojanu. Na jejím panelu se nachází ovládací prvky a zobrazovače technologických veličin. Míchání je možno provádět v režimu start-stop nebo automaticky po zvolenou dobu. Po skončení míchání v automatickém režimu se oklopné rameno přesune do horní polohy. [27]



Obr. 5: Laboratorní míchačka betonových směsí BS LBM-75.

Při přípravě směsi bylo nejprve do nádoby vlito potřebné množství vody smíchané s plastifikátorem, poté byl přisypán cement a následně písek. Míchání bylo po 3 min přerušeno a směs byla ručně setřena ze stran míchací nádoby. Poté bylo míchání opět spuštěno na další 3 min.

Zkušební vzorky byly připravovány plněním směsi do ocelových forem, zhutnění bylo provedeno na vibračním stole, výsledným produktem byly kostky o hraně 100 mm. Kostky byly následující den vyjmuty z forem a ponechány k volnému zrání na vzduchu při laboratorní teplotě.



Obr. 6: Zkušební vzorky.

3.2. Pevnostní zkoušky – pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku byla měřena na hydraulickém lisu pro mechanické testování BETONSYSTEM DESTTEST 3310, který je na Obr. 7. Toto zkušební pracoviště se skládá z lisu BS-3000 pro zkoušky pevností zkušebních betonových těles v tlaku, lisu BS-300 pro zkoušky pevností cementových zkušebních těles v tlaku, lamačky BS-10 pro zkoušky pevností cementových zkušebních těles v tahu za ohybu, lamačky BS-100 pro zkoušky betonových zkušebních trámů v tahu za ohybu, skříň s hydraulickým agregátem a řídicího počítače s ovládacím panelem. [28]

Pevnost v tlaku byla prováděna na vzorcích po 7 a 28 dnech.



Obr. 7: Zkušební pracoviště *BETONSYSTEM DESTTEST 3310*.

3.3. Příprava nátěrů

Pro zabránění růstu řas na betonových sloupech v chladicích věžích bylo zvoleno několik typů úprav povrchů připravených vzorků. Tyto povrchové úpravy jsou popsány níže.

3.3.1. Nátěr Antikon

Antikon je ochranný nátěr na bázi cementu s obsahem organického pojiva a dalších přísad zajišťujících optimální průběh chemických reakcí a charakteristické vlastnosti Antikonu. Výsledný povlak svými vlastnostmi zabraňuje negativnímu působení okolních vlivů na chráněný povrch, a to tím, že aktivní složky v pórovité struktuře brání přímému kontaktu s ním v průběhu expozice. Dále vytváří příznivé prostředí, které brání dalšímu rozvoji koroze, či jakýmkoliv jiným negativním procesům probíhajícím na nechráněném povrchu. Vzhledem ke své pórovité struktuře a reakcím, které probíhají při kontaktu s vnějšími vlivy, nabývá povlak vlastností polopropustné membrány. [29]

Povlak je šedý, bez lesku, nerovnost 10 až 30 μm . Čerstvě natřený povlak absorbuje při 20 °C a 80% relativní vlhkosti – 1 % vody. Při 30 °C a 100% relativní vlhkosti nasákne za 50 hod 10 až 12 % vody. Hodnota pH na rozhraní povlaku a chráněného povrchu neklesne pod 9,5. Množství pórů u čerstvých povlaků se pohybuje v rozmezí 18 až 20 %. Velikost pórů je 1 až 5 μm . [29]

Antikon se používá pro ochranu povrchu ve styku s pitnou vodou; jako ochrana ocelových konstrukcí, bez nutnosti odstranění pevně lpící rzi; ve vodohospodářství jako ochrana betonových nádrží a podstatné zlepšení vodotěsnosti betonu; v zemědělství jako ochrana zásobníků krmiv, zábran ve stájích, atd.; ve skladech jako ochrana podlah a stěn proti vlhkosti, zlepšení otěruvzdornosti a po konzultaci s výrobcem i v mnoha dalších případech. [29]

Antikonem lze natírat povrchy, jako jsou beton, ocel, omítky, eternit, ale i další. V závislosti na okolních podmínkách se pro správnou funkčnost natírají 2-3 vrstvy o síle 100 až 150 μm , tj. celkem 200 až 450 μm . Další vrstva se natírá na dostatečně vyschlou spodní vrstvu, aby nedošlo k jejímu porušení. Čas, po kterém lze druhou vrstvu natírat, je závislý na konkrétních podmínkách, především na teplotě, relativní vlhkosti a cirkulaci vzduchu. Může se pohybovat v rozmezí 2 až 24 hod. Rozsah teplot, při kterém lze natírat Antikonem, je 0 až 40 °C. Aplikovat lze štětcem, tento způsob zaručí, že nevznikne příliš silná vrstva, která by po vyschnutí praskala. Antikon je vodou ředitelný nátěr, proto ho nelze aplikovat na příliš mokrý podklad, aby nedošlo k dodatečnému ředění. Ze stejného důvodu nelze při venkovní aplikaci provádět nátěr za deště či před ním. Suchý a savý podklad (např. beton) je doporučeno napřed zvlhčit vodou. Mechanicky lze chráněný povrch zatěžovat (tekoucí voda atd.) v závislosti na konkrétních podmínkách. Nátěr Antikon lze použít nejen jako podkladový, jeho poslední vrstva může zůstat i jako vrchní nátěr. V případě potřeby je však možné na vyzrálý nátěr Antikon použít jiné barvy (akrylátové, syntetické, olejové či jiné). [29]

3.3.1.1. Postup přípravy nátěru Antikon

Antikon se skládá z prachové a kapalné složky. V případě prachové složky se jedná o jemně semletý šedý prášek – portlandský cement dle ČSN EN 197-1. Kapalná složka (tekutá suspenze) obsahuje fosforečnan sodný-dekahydrát, amoniak (vodný roztok 24 až 25%) a vodu. [30]

Při přípravě bylo do 40 ml pitné vody postupně vmícháno 100 g prachové složky a poté přidány 4 ml tekuté suspenze. Směs byla ponechána 1 hod v klidu a po uplynutí této doby byla natřena na betonové kostky. První série kostek byla natřena jednou vrstvou směsi a na druhou sérii byly nanесeny 2 vrstvy.



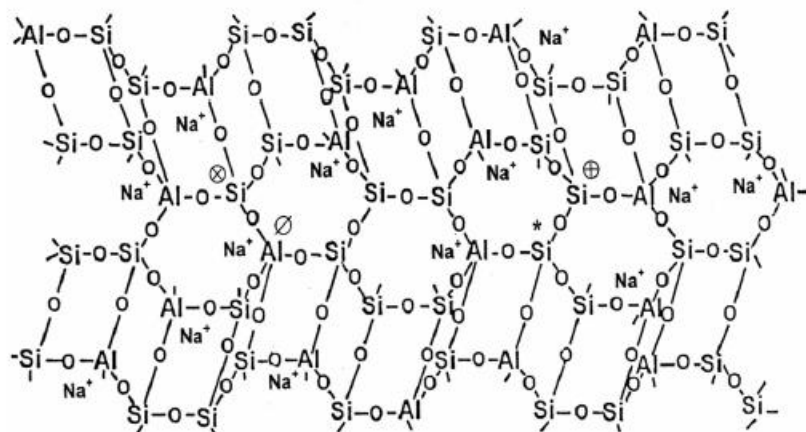
Obr. 8: Ukázka povrchové úpravy zkušebních vzorků Antikonem (vlevo – 1 nátěr, vpravo – 2 nátěry).

3.3.2. Geopolymerní nátěr

Jako geopolymery jsou označovány materiály připravované z alkalicky aktivovaných cementů bez vápenaté složky. Jsou to syntetické materiály na bázi hlinito-křemičitanů. Hlinito-křemičitanová pojiva jsou anorganické geopolymerní sloučeniny získané polykondenzační reakcí tzv. geopolymerací základních hlinito-křemičitanových materiálů. Jedná se o materiály, které obsahují křemík, hliník a alkalický prvek např. sodík nebo draslík. V přírodě se podobné materiály vyskytují v krystalické formě. [33]

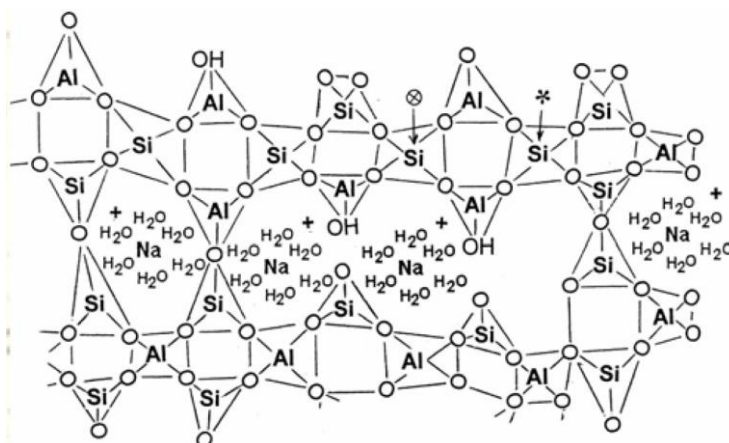
Obecný empirický vzorec geopolimerů lze vyjádřit jako $\text{Na}_n\text{K}_m\left[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2\right]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, kde n je stupeň polykondenzace a z je počet tetraedrických jednotek (1, 2, 3 nebo $\gg 3$). Prostorová struktura geopolimeru se skládá z tetraedrů SiO_4 a AlO_4 , které jsou spojeny přes sdílené atomy kyslíku. Tímto způsobem se vytvářejí kruhy či řetězce, které jsou spojené Si-O-Al můstky. Protože je Al v geopolymerním materiálu přítomen v koordinaci 4 a má negativní náboj, tak musí být tento negativní náboj vyrovnán pozitivními ionty, jako jsou Na^+ , K^+ a Ca^{2+} . [31]

Existují dva pohledy na strukturu geopolimerů. První pohled na strukturu geopolimerů je podle Davidovitse, ten ve svém modelu předpokládá, že geopolimer je v podstatě monolitický polymer podobný organickým polymerům. [31]



Obr. 9: Davidovitsův model geopolymerní struktury. [31]

Další pokrok ve zkoumání mikrostruktury produktů alkalické aktivace ukázal, že oba materiály vykazují stejné 3D uspořádání, nicméně ve struktuře skla není přítomna ani voda ani póry. Podle současného pojetí struktury je geopolimer spíše charakterizován náhodným trojrozměrným uspořádáním, představuje porézní těleso s póry, obsahuje vodu v pórech a v gelu, alkalický kation je ve struktuře přítomen v solvované formě a voda tedy hraje roli nosiče alkalického aktivačního činidla. [31]



Obr. 10: *Současný pohled na strukturu geopolymery.* [31]

Mezi významné vlastnosti geopolymérů patří vysoká pevnost v tlaku, odolnost vůči kyselým dešťům, ohni a především i bakteriím. [32]

Jako zdroj hlinito-křemičitanů se používá metakaolin. Metakaolin je vysoce reaktivní metastabilní jíl. Chemicky se jedná o vysoce reaktivní bezvodý hlinito-křemičitan získaný tepelnou úpravou (kalcinací) kaolinu a kaolinických jílů v rozmezí teplot 650 až 800 °C. Metakaolin zvyšuje odolnost povrchu vůči působení vody a agresivnímu prostředí. [34]

Alkalický prvek je přidáván ve formě vodního skla. [35] Vodní sklo je vodný koloidní roztok alkalického křemičitanu (sodného, draselného, vzácněji i litného), vznikající rozpouštěním příslušného alkalicko-křemičitého skla ve vodě. [26] Koncentrované roztoky sodných nebo draselných vodních skel jsou viskózní, silně alkalické kapaliny. [35]

3.3.2.1. Postup přípravy geopolymerního nátěru

Směs byla připravována v laboratorní míchačce. Ta sestává z míchací nádoby z nerezavějící oceli o objemu asi 4,7 l. Druhou částí míchačky je míchací metla, ta se pomocí elektrického pohonu otáčí kolem své osy a současně planetárním pohybem kolem stěn míchací nádoby. [36]

Při přípravě směsi byl nejprve do míchací nádoby vsypán metakaolin Mefisto K05 a poté bylo postupně přiléváno potřebné množství sodného vodního skla za současného míchání. Po 20 min míchání byla směs připravena k nanesení na vzorek.

Byly vytvořeny 2 hustoty směsi. Na směs s vyšší hustotou bylo použito 100 g vodního skla a 56 g metakaolinu a na směs s nižší hustotou bylo použito 100 g vodního skla a 16,8 g metakaolinu.

První série kostek byla natřena jednou vrstvou hustší směsí, druhá série jednou vrstvou řidší směsí. Stejným způsobem byly připraveny další dvě série vzorků, které byly navíc potřeny koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou, která vytvořila na povrchu vrstvu hexafluorohlinitanu sodného Na_3AlF_6 . Jedná se o syntetický kryolit, který při úniku může způsobit kontaminaci půdy či vodních zdrojů, avšak je ve vodě téměř nerozpustný (rozpuštěnost ve vodě při 20 °C je 0,039 g/100g vody). Tato vrstva byla volena z důvodu toxicity kryolitu pro vodní organismy. [37]



Obr. 11: Ukázka povrchové úpravy zkušebních vzorků hustší směsí geopolymery (vlevo – samotný geopolymer, vpravo – geopolymer s kryolitem).



Obr. 12: Ukázka povrchové úpravy zkušebních vzorků řidší směsí geopolymery (vlevo – samotný geopolymer, vpravo – geopolymer s kryolitem).

3.3.3. Nátěr na bázi zinku - $[3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2]$

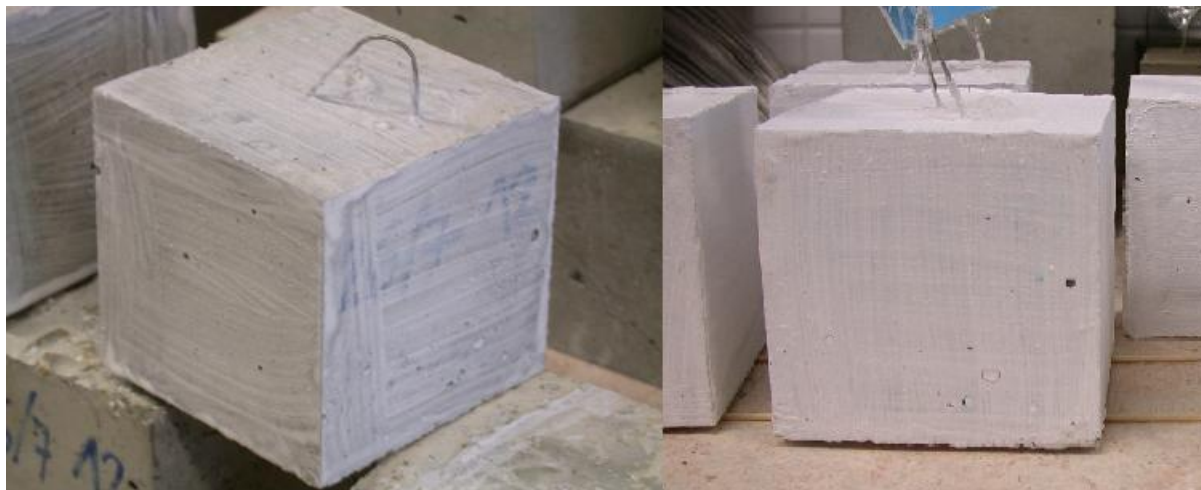
Pro přípravu zinečnatého komplexu bylo využito ZnO a ZnCl_2 . Oxid zinečnatý ZnO je bílá, ve vodě nerozpustná sloučenina, vzniká hořením zinku v oxidační atmosféře. Je to typický amfoterní oxid, který se rozpouští v kyselinách i zásadách. Používá se mimo jiné jako výchozí sloučenina pro výrobu dalších sloučenin zinku a má antiseptické účinky. Chlorid zinečnatý ZnCl_2 je bílá, dobře rozpustná látka. Používá se k impregnaci dřeva proti hnilobě a k čištění povrchu kovů před pájením. [38]

Předpokladem pro zabránění růstu řas touto vrstvou je uvolňování iontů zinku, které ničí bakterie a řasy.

3.3.3.1. Postup přípravy zinečnatého komplexu

Nejprve bylo rozpuštěno 24,5 g ZnCl_2 ve 100 ml vody, poté bylo přidáno 52 g ZnO . Do vzniklé kaše bylo přidáno draselné vodní sklo v poměru 3:4. Míchání bylo prováděno nejprve ručně a poté v planetovém mlýnu po dobu 15 až 30 min. V průběhu míchání proběhla reakce, jejímž produktem je precipitát $[\text{3Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2]$, který byl následně nanášen na testovací tělesa.

První série vzorků byla natřena jednou vrstvou připraveného $[\text{3Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2]$ a na druhou sérii byly nanесeny 2 vrstvy, druhá vrstva byla natřena po 24 hod schnutí první vrstvy.



Obr. 13: Ukázka povrchové úpravy zkušebních vzorků zinečnatým komplexem (vlevo – 1 nátěr, vpravo – 2 nátěry).

3.3.4. Povrchová vrstva na bázi mědi – malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Měď se v přírodě nachází ryzí nebo ve sloučeninách s prvky 16. skupiny. Nejdůležitější rudou je podvojný sulfid chalkopyrit CuFeS_2 , dále chalkosin Cu_2S , kuprit Cu_2O , zelený minerál malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ a modrý minerál azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. [38]

Malachit je zásaditý uhličitán mědi. Je zelený v různých odstínech od světle zelené po černozelelou, je neprůhledný. Tvoří práškovité nálety a povlaky, často ve směsi s velmi příbuzným azurem. [39], [40]

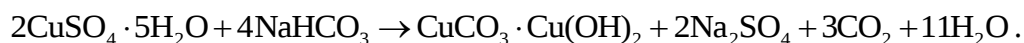
Předpokladem pro zabránění růstu řas touto vrstvou je uvolňování iontů mědi, které ničí bakterie a řasy. Má však toxické účinky k rybám a jiným vodním organismům, proto je důležité kontrolovat výluh malachitu do vody, dle bezpečnostního listu je malachit nerozpustný. [41]

3.3.4.1. Postup přípravy malachitu

Při přípravě dochází ke srážecí reakci pentahydrátu síranu měďnatého a hydrogenuhličitanu sodného na povrchu vzorku.

Vrstva malachitu $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ byla vytvořena máčením vzorků nejprve v 0,5 M roztoku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ po dobu 10 min a poté ponořením v nasyceném roztoku NaHCO_3 o teplotě 50 °C po dobu 20 min.

Došlo k následující reakci:



Jedna série vzorků byla připravena jednou expozicí vzorků, druhá série vzorků byla podrobena dvěma koly expozice.



Obr. 14: Ukázka povrchové úpravy zkušebních vzorků s vrstvou malachitu (vlevo – 1 expozice, vpravo – 2 expozice).

3.4. Analýza vody

Analýza vody byla prováděna na výluhu povrchově upravených zkušebních vzorků se zaměřením na stanovení kovů. Dále byla provedena analýza vody odebrané z chladicí věže. Analýza vody byla prováděna metodou ICP-OES.

3.4.1. Stanovení kovů ve vodách

Kovy patří mezi hygienicky i vodohospodářsky významné ukazatele. Stále se zpřísňují kritéria vymezující jejich obsahy v pitných, povrchových i odpadních vodách, ale také v kalech, půdě, dále pak v různých zemědělských produktech a potravinářských výrobcích. Ve vodách se mohou vyskytovat ve formě jednoduchých kationtů nebo aniontů, komplexních aniontů nebo neutrálních molekul. Toxicita je především závislá na formách výskytu příslušného kovu. Je zřejmé, že podstatně vyšší toxicita přísluší iontové formě kovu než formě komplexní. [42]

Zdrojem těžkých kovů v povrchových vodách jsou především různá průmyslová odvětví, k menším zdrojům se řadí exhalace, ev. menší nespécifické zdroje, které mnohdy patří k nárazově nejvýznamnějším. Limitní koncentrace kovů v tekoucích povrchových vodách vymezuje nařízení vlády č. 82/1998 Sb. formou ukazatelů III, ve vyčištěných průmyslových vodách formou ukazatelů I. [42]

Významnou vlastností těžkých kovů je jejich akumulární schopnost v sedimentech a v biomase některých vodních organismů. Z toho důvodu jsou minimalizovány i mezní koncentrace kovů v tocích vodárenských a ostatních. [42]

3.4.1.1. Baryum

Baryum se vyskytuje ve vodách převážně ve formě jednoduchých iontů. Z dalších forem výskytu přicházejí v úvahu iontové asociáty s uhličitany a sírany. Baryum se značně kumuluje ve vodních organismech. Baryum nepatří mezi esenciální prvky, je značně toxické. Baryum patří mezi ukazatele přípustného znečištění povrchových vod. Jeho koncentrace ve vodárenských tocích nemá překročit 0,7 mg/l a v ostatních tocích 1,0 mg/l. [43]

3.4.1.2. Hliník

Hliník se vyskytuje ve vodách buď v rozpuštěné, nebo suspendované formě a v koloidní disperzi. Koncentrace hliníku v prostých podzemních a povrchových vodách se pohybují obvykle jen v setinách až desetínách mg/l. Hliník je toxický pro ryby, toxicita značně závisí na formách existence hliníku. Obvykle jsou komplexní formy méně toxické než jednoduché ionty. V ukazatelích přípustného znečištění povrchových vod je u hliníku uvedena pro vodárenské toky hodnota 1,5 mg/l a pro ostatní povrchové vody hodnota 5,0 mg/l. [43]

3.4.1.3. Železo

V malých koncentracích je železo běžnou součástí vod. V povrchových vodách se železo vyskytuje obvykle v setinách až desetínách mg/l. Voda většiny toků v ČR obsahuje železa méně než 0,5 mg/l. Železo je závadné ve vodě určené pro chov ryb. Ve vodárenských tocích nesmí koncentrace železa překročit hodnotu 0,5 mg/l a v ostatních tocích hodnotu 2,0 mg/l. [43]

3.4.1.4. Mangan

Mangan se může vyskytovat ve vodách v rozpuštěné a nerozpuštěné formě především v oxidačních stupních II, III a IV. V technologii vody může mít význam i mangan v oxidačním stupni VII. Zvýšená koncentrace železa v přírodních vodách je obvykle doprovázena i zvýšenou koncentrací manganu. Manganu bývá obvykle méně než železa. Mangan je nezbytný pro rostliny a živočichy. V koncentracích vyskytujících se v přírodních vodách je zdravotně nezávadný. Významně však ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody. V ukazatelích přípustného znečištění povrchových vod se uvádí pro vodárenské toky koncentrace veškerého manganu 0,1 mg/l a pro ostatní toky koncentrace 0,5 mg/l. [43]

3.4.1.5. Měď

Koncentrace mědi ve vodách závisí značně na jejich celkovém složení. V prostých podzemních a povrchových vodách se vyskytuje měď obvykle v koncentracích řádově v jednotkách až desítkách $\mu\text{g/l}$. Lze však najít koncentrace i mimo tyto uvedené meze. Pokud jde o nádrže a jezera, bývají koncentrace mědi v desetinách až jednotkách $\mu\text{g/l}$ a lze pozorovat vertikální stratifikaci mědi, a to zejména tehdy, pokud se měď dává jako algicidní prostředek. Měď negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody (chuť) již v koncentracích kolem 1 mg/l. U vodárenských toků se připouští koncentrace mědi nejvýše 0,005 mg/l a u ostatních toků nejvýše 0,1 mg/l. Poměrně přísné limity pro koncentraci mědi v povrchových vodách jsou dány její značnou toxicitou pro vodní organismy včetně ryb. Toxické působení mědi na řasy je známo již od konce 19. století. Mezi klasické algicidní preparáty patří síran měďnatý, je však obtížné přesně určit limitní koncentraci, protože toxicita mědi vůči rybám, řasám a ostatním vodním organismům závisí na formách jejího výskytu. Nelze proto předepsat univerzální dávku mědi v boji proti fytoplanktonu. Měď je rovněž silně toxická pro ryby. [43]

3.4.1.6. Zinek

V prostých podzemních a povrchových vodách bývá zinek přítomen obvykle v koncentračním rozmezí asi od 5 $\mu\text{g/l}$ do 200 $\mu\text{g/l}$, jsou však známy vody obsahující i přes 1 mg/l zinku. Zinek je ve vodách z hygienického hlediska málo závadný, avšak je značně toxický pro ryby a jiné vodní organismy. Jde o koncentrace pohybující se řádově již v desetinách mg/l. Ve vodárenských tocích se připouští koncentrace zinku nejvýše 0,002 mg/l a v ostatních tocích nejvýše 0,2 mg/l. [43]

3.4.1.7. Kadmium

Kadmium ve vodách doprovází zinek avšak v podstatně menších koncentracích. Kadmium není esenciálním prvkem pro organismy. Patří mezi velmi nebezpečné jedy. Značně se kumuluje v biomase. Stejně jako zinek je i kadmium značně toxické pro vodní organismy. Škodlivé působení na zooplankton a ryby bylo pozorováno již při koncentracích řádově v jednotkách až desítkách $\mu\text{g/l}$. U vodárenských toků připouští koncentrace nejvýše 1 $\mu\text{g/l}$, u ostatních toků 5 $\mu\text{g/l}$. [43]

3.4.1.8. Arsen

Protože arsen je v přírodě v malých množstvích značně rozšířen, je běžnou součástí podzemních i povrchových vod. Jde obvykle o koncentrace v jednotkách až desítkách $\mu\text{g/l}$. Ve vodárenských tocích je nejvyšší přípustná koncentrace arsenu 0,05 mg/l a v ostatních tocích 0,1 mg/l. [43]

3.4.1.9. Chrom

U většiny přírodních vod jsou koncentrace chromu menší než 50 µg/l. Chrom patří mezi esenciální mikroprvky, avšak ve vyšších koncentracích je toxický. Ve vodárenských tocích se připouští koncentrace veškerého chromu nejvýše 0,05 mg/l, v ostatních tocích se připouští koncentrace veškerého chromu nejvýše 0,3 mg/l. [43]

3.4.1.10. Nikl

Nikl není pro člověka příliš toxický, avšak patří mezi potenciální karcinogeny. Toxicita pro některé vodní organismy je poměrně vysoká, a proto je jeho přípustná koncentrace ve vodárenských tocích limitována přísněji než v pitné vodě. Ve vodárenských tocích se připouští koncentrace niklu nejvýše 0,025 mg/l a v ostatních tocích nejvýše 0,15 mg/l. [43]

3.4.1.11. Kobalt

V povrchových vodách se nacházejí obvykle koncentrace kobaltu v setinách až desetinách µg/l. Kobalt je esenciálním mikroprvkem a zúčastňuje se řady biochemických reakcí. Jeho vliv na různé organismy je dosud málo prozkoumán. Ve vodárenských tocích nesmí být překročena koncentrace 0,05 mg/l a v ostatních tocích 0,1 mg/l. [43]

3.4.1.12. Vanad

Vanad patří mezi esenciální prvky nezbytné pro život, avšak ve větších koncentracích má naopak toxické účinky. Ve vodárenských tocích se připouští koncentrace nejvýše 0,02 mg/l a v ostatních tocích 0,1 mg/l. [43]

3.4.2. Metoda ICP-OES

Jedná se o indukčně vázané plazma v optické emisní spektrometrii.

Plazma představuje značně nebo úplně ionizovaný plyn, složený z plynných iontů, metastabilních atomů argonu a elektronů. Plazma je kvazimolekulární, silně elektricky vodivé. Zvláštní význam má argonové plazma za atmosférického tlaku, jehož energie pochází od radiofrekvenčního nebo vysokofrekvenčního elektromagnetického pole. Teplota plazmy je 5 000 až 10 000 K. Do takové plazmy se zmlžuje roztok vzorku, který se v plazmě atomizuje a ionizuje a vzniklé atomy a ionty po vybuzení emitují záření. [44]

Přenos radiofrekvenční nebo vysokofrekvenční energie z generátoru do plazmy je zprostředkován cívkou, která je součástí ladícího obvodu generátoru. Cívka představuje 2 až 3 závity primárního vinutí, plazma sekundár s jednozávitovým vinutím. Frekvence generátoru se pohybuje od 2,5 kHz, přes 27,12 MHz do 60 MHz. Energie se přenáší z indukční cívky do plazmatu. Hlavní součástí je plazmová hlavice (hořák), na níž hoří plazma a kterou prochází aerosol do plazmového plamene, o rozmanité konstrukci. [44]

Analýza vody byla provedena na přístroji ICP-OES ULTIMA 2 od firmy HORIBA Jobin Yvon. Spektrometr poskytuje rychlou analýzu, kratší zahřívací dobu a vysoký výkon. Přístroj je určen pro velké množství aplikací. Vysoce kvalitní optika nabízí nejnižší detekční limity v kombinaci s nejlepším spektrálním rozlišením. K dispozici je plnospektrální rozsah vlnových délek 120 až 800 nm. Frekvence generátoru je 40,68 MHz, generátor a cívky jsou chlazeny vodou. [45]



Obr. 15: Spektrometr ICP-OES ULTIMA 2 od firmy HORIBA Jobin Yvon.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

V této kapitole je uvedeno složení betonu pro přípravu vzorků a jejich mechanické charakteristiky. Kapitola dále diskutuje účinnost jednotlivých ochranných „nátěrů“, které měly za úkol chránit beton proti růstu řas. Dále je zde zhodnocena míra vyluhovatelnosti škodlivin (především těžkých kovů) z takto ošetřených vzorků a je kvantifikována na styčnou plochu vzorku a množství vody. Toto je následně přepočteno na reálný průtok vody v chladicí věži a reálnou plochu, jež je ve věži vodou smáčena.

4.1. Zkušební vzorky

Složení směsi bylo voleno dle pevnostní třídy betonu C 25/30. Aby tato pevnostní třída byla splněna, byly použity následující suroviny: CEM I 42,5 R Mokrý, plastifikátor CHRYSO Fluid GT (polymelamin), písek Olbramovice o velikosti zrn 0/4 mm, 4/8 mm a 8/16 mm, voda. Při volbě surovin bylo přihlédnuto i ke stáří betonových sloupů chladicích věží, to vysvětluje použití polymelaminu jako plastifikátoru. Receptura směsi vyjádřena v procentech je uvedena v tabulce č. 7.

U připravených vzorků byly ověřeny mechanické vlastnosti. Ty byly testovány z důvodu ověření pevnostní třídy betonu. Měření pevnosti v tlaku bylo provedeno na vzorcích po 7 a 28 dnech. Ke zkoušení pevností bylo použito 5 vzorků. Výsledné pevnosti v tlaku jsou uvedeny v tabulce č. 8. Všechny testované vzorky splnily požadavky na jejich pevnost.

Tabulka č. 7: Receptura směsi pro přípravu zkušebních vzorků.

surovina	množství (%)
CEM I 42,5 R Mokrý	16,14
plastifikátor (Fluid GT)	0,22
písek 0/4 mm	35,33
drť 4/8 mm	8,51
drť 8/16 mm	34,67
voda	5,13

Tabulka č. 8: Pevnosti v tlaku testovaných zkušebních vzorků.

vzorek (10x10x10) cm	pevnost v tlaku (MPa)
1 (7 dní)	36,23
2 (7 dní)	35,85
3 (28 dní)	64,37
4 (28 dní)	62,38
5 (28 dní)	63,03

4.2. Analýza chladicí vody

Z vody v chladicí věži byl odebrán reprezentativní vzorek a podroben analýze. Výsledky analýzy vody, která byla provedena metodou ICP-OES, jsou uvedeny v tabulce č. 9.

Tabulka č. 9: Výsledné hodnoty analýzy vody z chladicí věže.

prvek	obsah	jednotky
Al	14,531	µg/l
V	2,133	µg/l
Cr ^{III}	6,934	µg/l
Cr ^{VI}	1,176	µg/l
Mn	0,001	mg/l
Co	0,146	µg/l
Ni	2,334	µg/l
Cu	0,017	mg/l
Zn	31,639	µg/l
As	1,313	µg/l
Se ^{IV}	0,440	µg/l
Se ^{VI}	0,387	µg/l
Sr	40,526	mg/l
Mo	0,325	µg/l
Ag	0,008	µg/l
Cd	0,018	µg/l
Sb ^V	0,273	µg/l
Sb ^{III}	0,255	µg/l
Ba	0,179	mg/l
Tl	0,014	µg/l
Pb	0,543	µg/l
Na	19,962	mg/l
Mg	7,313	mg/l
K	4,008	mg/l
Ca	59,178	mg/l
Fe	0,023	mg/l
B	105,449	µg/l

Výsledné hodnoty obsahů prvků Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb a As byly porovnány s mezními hodnotami těchto kovů jako ukazatelů tříd jakosti povrchových vod dle normy ČSN 75 7221. Z porovnání vyplývá, že vzorek lze klasifikovat jako povrchovou vodu II. třídy. Ostatní stanovované prvky nejsou v této normě zahrnuty, avšak jejich množství v analyzované vodě je považováno za přirozené pozadí povrchových vod. [46], [45]

4.3. Toxikologické hodnocení vodných výluhů ze vzorků

Vodný výluh je roztok, který byl vytvořen při styku vzorku s destilovanou vodou v určitém poměru za určitou dobu. Výluh byl testován u všech druhů vzorků ve dvou fázích.

Tabulka č. 10: Výsledné hodnoty kovů obsažených ve výluzích vzorků.

		Stanovované kovy v (mg/l)											
vzorek		Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
čistý	1. fáze	1,529	0,010	0,236	0,004	0,002	0,030	0,006	0,001	0,001	0,011	0,004	0,004
	2. fáze	1,746	0,012	0,108	0,004	0,005	0,014	0,011	0,002	0,002	0,013	0,001	0,000
	Σ	3,275	0,022	0,344	0,008	0,007	0,044	0,017	0,003	0,003	0,024	0,005	0,004
malachit (1 expozice)	1. fáze	6,103	0,034	0,017	0,005	0,005	0,377	0,041	0,005	0,003	0,017	0,085	0,009
	2. fáze	1,333	0,014	0,026	0,005	0,007	0,044	0,031	0,005	0,003	0,020	0,031	0,000
	Σ	7,436	0,048	0,043	0,010	0,012	0,421	0,072	0,010	0,006	0,037	0,116	0,009
malachit (2 expozice)	1. fáze	5,792	0,030	0,020	0,006	0,008	0,410	0,098	0,004	0,004	0,022	0,022	0,006
	2. fáze	1,356	0,014	0,018	0,006	0,008	0,064	0,046	0,008	0,004	0,022	0,046	0,028
	Σ	7,148	0,044	0,038	0,012	0,016	0,474	0,144	0,012	0,008	0,044	0,068	0,034
Zn (1 nátěr)	1. fáze	1,758	0,090	0,060	0,015	0,050	0,588	0,253	0,038	0,010	0,098	0,173	0,248
	2. fáze	1,050	1,650	0,043	0,018	0,068	0,068	0,285	0,045	0,013	0,123	0,165	0,048
	Σ	2,808	1,740	0,103	0,033	0,118	0,656	0,538	0,083	0,023	0,221	0,338	0,296
Zn (2 nátěr)	1. fáze	1,091	0,216	0,066	0,022	0,086	0,178	0,337	0,057	0,015	0,156	0,189	0,277
	2. fáze	1,085	0,264	0,066	0,024	0,088	0,055	0,337	0,055	0,015	0,165	0,172	0,095
	Σ	2,176	0,480	0,132	0,046	0,174	0,233	0,673	0,112	0,031	0,321	0,361	0,372
geopolymer (hustý) + kryolit	1. fáze	0,956	0,268	0,048	0,022	0,082	0,178	0,318	0,054	0,014	0,154	0,220	0,046
	2. fáze	1,156	0,282	0,054	0,026	0,098	0,060	0,394	0,062	0,016	0,180	0,200	0,034
	Σ	2,112	0,550	0,102	0,048	0,180	0,238	0,712	0,116	0,030	0,334	0,420	0,080
geopolymer (řidký) + kryolit	1. fáze	1,080	0,342	0,056	0,028	0,104	0,202	0,390	0,068	0,016	0,190	0,242	0,038
	2. fáze	1,122	0,328	0,056	0,028	0,104	0,060	0,404	0,066	0,016	0,196	0,204	0,036
	Σ	2,202	0,670	0,112	0,056	0,208	0,262	0,794	0,134	0,032	0,386	0,446	0,074
geopolymer (hustý)	1. fáze	1,680	0,510	0,081	0,039	0,153	0,093	0,561	0,093	0,024	0,285	0,294	0,057
	2. fáze	1,056	0,438	0,063	0,036	0,123	0,072	0,402	0,069	0,018	0,234	0,195	0,042
	Σ	2,736	0,948	0,144	0,075	0,276	0,165	0,963	0,162	0,042	0,519	0,489	0,099
geopolymer (řidký)	1. fáze	0,093	0,123	0,013	0,010	0,018	0,021	0,038	0,010	0,005	0,043	0,011	0,006
	2. fáze	0,032	0,005	0,008	0,005	0,005	0,006	0,014	0,003	0,003	0,013	0,006	0,005
	Σ	0,125	0,128	0,021	0,015	0,023	0,027	0,052	0,013	0,008	0,056	0,017	0,011
Antikon (1 nátěr)	1. fáze	0,039	0,017	0,007	0,003	0,002	0,005	0,015	0,002	0,003	0,010	0,009	0,005
	2. fáze	0,039	0,019	0,075	0,003	0,003	0,005	0,015	0,003	0,003	0,010	0,009	0,007
	Σ	0,078	0,036	0,082	0,006	0,005	0,010	0,030	0,005	0,006	0,020	0,018	0,012
Antikon (2 nátěr)	1. fáze	0,046	0,018	0,008	0,006	0,004	0,006	0,020	0,004	0,004	0,012	0,010	0,008
	2. fáze	0,050	0,018	0,010	0,006	0,004	0,006	0,020	0,004	0,004	0,012	0,008	0,008
	Σ	0,096	0,036	0,018	0,012	0,008	0,012	0,040	0,008	0,008	0,024	0,018	0,016
přípustná koncentrace v povrchových vodách	-	1,500	0,050	0,700	0,001	0,050	0,050	0,005	0,500	0,100	0,025	0,020	0,002

V 1. fázi byl proveden výluh po dobu 98 dní, ve 2. fázi byl proveden výluh týchž vzorků po dobu 28 dní ve stejném množství nového rozpouštědla (vody). Výsledné hodnoty prvků obsažených ve výluzích jsou uvedeny v tabulce č. 10 včetně součtu množství vyluhovaných prvků v obou fázích. Výluh je v jednotkách (mg/l), jedná se o rozpouštění v destilované vodě z plochy vzorku 600 cm².

Množství obsažených kovů ve vodě mělo po I. fázi většinou klesající tendenci. Při srovnání možných koncentrací kovů v povrchových vodách s výsledky analýzy vody z výluhů splňují prvky Ba, Fe a Mn požadavky na přípustné koncentrace v povrchových vodách. Stanovené hodnoty ostatních kovů přesahují přípustné koncentrace, nutno však zmínit fakt, že výluh byl proveden do poměrně malého množství rozpouštědla, proto byl proveden přepočet pro zjištění uvolňování množství těchto kovů do vody po nanesení testovaných „nátěrů“ na betonové sloupky v chladicí věži při běžném provozu. Pro výpočet byl použit průtok vody za jeden den a plocha betonových sloupů v chladicí věži. Během jednoho dne proteče každou chladicí věží přes 900 000 m³ vody, plocha sloupů uvnitř věže byla odhadnuta na 10 000 m². Vezmeme-li v úvahu výsledné hodnoty možných koncentrací prvků uvolněných do vody v chladicí věži, jež jsou uvedeny v tabulce č. 11, pak by kvalita vody neměla být navrženými povrchovými úpravami snížena.

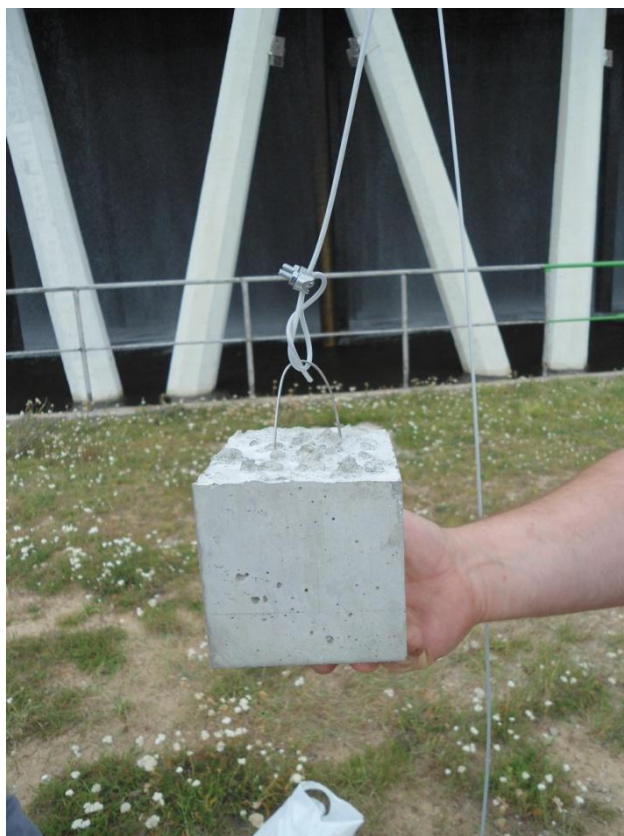
Z tabulky č. 10 je zřejmé, že v některých případech došlo k uvolňování škodlivého prvku pouze po určitou dobu, v jiných případech docházelo k uvolňování postupně. Rychlejší ani postupné uvolňování nežádoucích kovů však vzhledem k velmi nízkým hodnotám získaných výpočtem pro reálnou aplikaci nebude mít nepříznivý vliv na kvalitu vody.

Tabulka č. 11: Hodnoty možných koncentrací prvků uvolněných do vody v chladicí věži.

vzorek	Stanovované kovy (mg/l)											
	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
čistý	6·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁷	7·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁶	9·10 ⁻⁷	7·10 ⁻⁷
malachit (1 expozice)	13·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶
malachit (2 expozice)	13·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	9·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁶
Zn (1 nátěr)	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵
Zn (2 nátěr)	4·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	9·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁵
geopolymer (hustý) + kryolit	4·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	9·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵
geopolymer (řidký) + kryolit	4·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
geopolymer (hustý)	5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵
geopolymer (řidký)	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶
Antikon (1 nátěr)	1·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁶	9·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶
Antikon (2 nátěr)	2·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁶
přípustná koncentrace v povrchových vodách	1,5	5·10 ⁻²	7·10 ⁻¹	1·10 ⁻³	5·10 ⁻²	5·10 ⁻²	5·10 ⁻³	5·10 ⁻¹	1·10 ⁻¹	2,5·10 ⁻²	2·10 ⁻²	2·10 ⁻³

4.4. Testování zkušebních vzorků v reálném provozu

Zkušební vzorky byly aplikovány do bazénu chladicí věže v Jaderné elektrárně Dukovany, aby byly vystaveny vhodným podmínkám pro růst řas. Vzorky byly upevněny k zábradlí pomocí ocelových lanek a ponořeny do vody. Vzorky v chladicí věži byly ponechány 74 dnů a po této době byly vytaženy. Vzorky byly v chladicí věži uloženy od konce srpna do začátku listopadu. Ukládání vzorků pro test při provozu a následné vytahování vzorků je vidět na Obr. 16 až 18. Testování byly podrobeny vždy dva vzorky od každého druhu povrchové úpravy a jeden vzorek neupravený pro srovnání.



Obr. 16: Ukázka upevnění vzorku k ocelovému lanku.



Obr. 17: *Ukázka zavěšení vzorku.*



Obr. 18: *Vytažené vzorky po expozici.*

4.5. Vyhodnocení odolnosti povrchových vrstev vůči růstu řas

Vyhodnocení účinnosti povrchů proti nárůstu řas bylo provedeno nejprve vizuálně, poté proběhlo vyhodnocení kvantitativní.

Zkušební vzorky byly podle vzhledu seřazeny od nejméně zarostlých (stupeň 1) po vzorky s největší vrstvou řas (stupeň 11). Toto seřazení je uvedeno v tabulce č. 12.

Z tohoto hodnocení je zřejmé, že nejlepší výsledky vykazují vzorky s povrchem pokrytým malachitem vzniklým dvěma sériemi přípravy. Dobré výsledky jsou zřejmé i u povrchů na bázi zinku. Naopak nejhůře se jeví vzorky s Antikonem a geopolymerním nátěrem v řídké formě. Ke středně zarostlým povrchům patří geopolymery s kryolit. Neošetřený vzorek byl zařazen k zarostlejšímu, což se potvrdilo i při dalším vyhodnocení.

Tabulka č. 12: Seřazení vzorků od nejméně zarostlých po nejvíce zarostlé podle vzhledu.

stupeň	povrch
1	malachit (2 expozice)
2	Zn (2 nátěry)
3	Zn (1 nátěr)
4	geopolymer (hustý)
5	geopolymer (hustý) + kryolit
6	geopolymer (řídký) + kryolit
7	malachit (1 expozice)
8	Antikon - 1 nátěr
9	Antikon - 2 nátěry
10	geopolymer (řídký)
11	čistý

Ukázky vzorků po vytažení z bazénu chladicí věže jsou na Obr. 19 až 29.



Obr. 19: Zkušební vzorek – povrch: malachit (2 expozice).



Obr. 20: Zkušební vzorek – povrch: Zn (2 nátěry).



Obr. 21: Zkušební vzorek – povrch: Zn (1 nátěr).



Obr. 22: Zkušební vzorek – povrch: geopolymér (hustý).



Obr. 23: Zkušební vzorek – povrch: geopolymer (hustý) + kryolit.



Obr. 24: Zkušební vzorek – povrch: geopolymer (řidký) + kryolit.



Obr. 25: Zkušební vzorek – povrch: malachit (1 expozice).



Obr. 26: Zkušební vzorek – povrch: Antikon (1 nátěr).



Obr. 27: Zkušební vzorek – povrch: Antikon (2 nátěry).



Obr. 28: Zkušební vzorek – povrch: geopolymer (řidký).

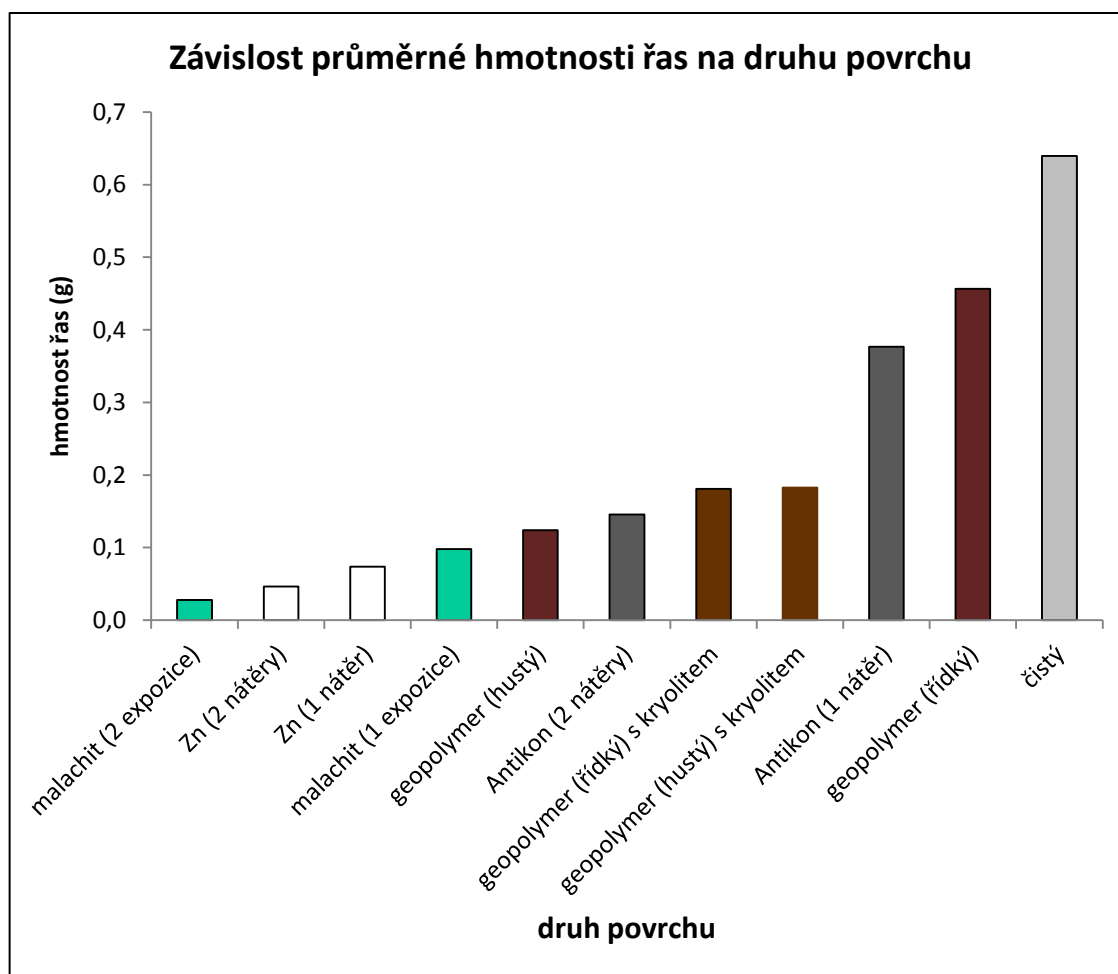


Obr. 29: Zkušební vzorek – povrch: čistý.

Pro kvantitativní vyhodnocení nejprve proběhlo odebrání řas z jedné (nejvíce zarostlé) strany každého vzorku, tedy ze 100 cm^2 . Řasa po odebrání obsahovala i část povrchu, proto proběhlo nejprve vysušení a následně vyžhání odebraných vzorků. Úbytek byl počítán jako skutečné množství řas. Ke zpřesnění výsledku bylo zjištěno i procentuální množství úbytku povrchu při žihání a následně byla výsledná hodnota množství řas upravena. K úbytku povrchu při žihání bylo použito zkušebních vzorků, které nebyly vystaveny působení řas. Výsledné hodnoty u jednotlivých druhů povrchů byly zprůměrovány a jsou uvedeny v tabulce č. 13. Pro lepší názornost jsou zjištěné hodnoty množství řas odebraného z plochy 100 cm^2 vyneseny do grafu na Obr. 30.

Tabulka č. 13: Výsledné hodnoty zjištěného množství řas odebraného z plochy 100 cm^2 .

druh povrchu	množství řas z plochy 100 cm^2 (mg)
malachit (2 expozice)	27,8
Zn (2 nátěry)	46,2
Zn (1 nátěr)	73,9
malachit (1 expozice)	97,8
geopolymer (hustý)	124,0
Antikon (2 nátěry)	145,7
geopolymer (řidký) s kryolitem	181,0
geopolymer (hustý) s kryolitem	182,6
Antikon (1 nátěr)	376,8
geopolymer (řidký)	456,6
čistý	639,6



Obr. 30: Graf závislosti průměrné hmotnosti řas na druhu povrchu.

Zhodnocení

Při srovnání vizuálního hodnocení a hodnocení kvantitativní formou došlo k menším nepřesnostem, kdy výsledky v několika případech nekorespondují. Jako vhodnější způsob hodnocení bylo zvoleno zjišťování množství řas prostřednictvím odběru z povrchu vzorků.

Nejmenší nárůst řas byl zaznamenán na kostkách s povrchem pokrytým malachitem po dvou expozicích. Tento výsledek byl očekáván vzhledem k tomu, že měď je pro své herbicidní účinky vůči řasám často využívána, zpravidla však ve formách rozpustných sloučenin. Na malachitovém povrchu vytvořeném jedním cyklem se uchytilo množství řas o něco více.

Dobré výsledky vykazaly také vzorky s povrchem na bázi zinku a to s jedním i dvěma nátěry. Předpokladem účinnosti je postupné uvolňování iontů zinku, který ničí sinice i řasy.

Dalšími typy povrchů, které měly uspokojující výsledky, jsou nátěry samotného geopolymeru (hustý), Antikonu s dvěma vrstvami, geopolymeru (řidký) s kryolit a geopolymeru (hustý) s kryolit. Kryolit pravděpodobně hraje svoji roli, vzhledem k jeho toxicitě pro vodní organismy.

Nátěr geopolymeru (řidký) bez kryolitu vykázal o něco větší množství řas uchycených na povrchu a proto se spolu s nátěrem jedné vrstvy Antikonu jeví jako méně vhodné. Hodnocení těchto dvou nátěrů se nejvíce blíží vzorku bez ošetření povrchu.

5. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo navrhnout vhodné povrchové úpravy betonů chladicích věží v elektrárenských provozech. V rámci diplomové práce byly navržené povrchové úpravy aplikovány na vzorky tvaru krychle o hraně 10 cm. Vzorky byly testovány laboratorně v destilované vodě pro srovnání s reálnými podmínkami a ke kvantifikaci vyluhovaných látek v reálných podmínkách v chladicí věži v Jaderné elektrárně Dukovany, kde byly vzorky vystaveny expozici růstu řas.

Pro testování odolnosti povrchů vůči růstu řas byly nejprve připraveny betonové vzorky ve formě kostek. Receptura připravovaných směsí byla volena s ohledem na pevnostní třídu betonových sloupů v chladicích věžích. Pro kontrolu zvolené směsi byla na několika zkušebních vzorcích provedena zkouška pevnosti v tlaku, která potvrdila dobré mechanické vlastnosti připraveného betonu a ztotožnila jeho třídu.

Pro eliminaci růstu řas na betonových součástech chladicích věží bylo zvoleno několik druhů úprav povrchů. Jedná se o betonové vzorky s povrchem pokrytým malachitem, Antikonem, geopolymery s kryolit, geopolymery bez kryolitu a vrstvou na bázi zinku. Připravené vzorky byly v destilované vodě ponechány na vyluhování, pro zjištění množství vyluhovatelných látek, které byly následně stanoveny metodou ICP-OES.

Většina kovů v laboratorních výluzích přesahovala jejich přípustné koncentrace v povrchových vodách. Avšak při uvážení, že během 24 hodin proteče každou chladicí věží přes 900 000 m³ vody, tak při aplikaci daných povrchů na betonové sloupky v chladicích věžích Jaderné elektrárny Dukovany nedojde k výraznému zhoršení kvality vody u žádného typu povrchu, stanovené koncentrace takového teoretického roztoku jsou zanedbatelné.

Vzorky ošetřené testovanými nátěry byly na dobu 74 dní umístěny přímo v bazénu chladicí věže Jaderné elektrárny Dukovany, která byla v běžném provozu. Po vyjmutí byl nárůst řas na vzorcích vyhodnocen nejprve vizuálně a poté byla provedena kvantitativní analýza množství narostlých řas.

Dle vizuálních testů nejlépe potlačuje růst řas povrch pokrytý malachitem vzniklým dvěma koly přípravy, dalším typem povrchu vykazujícím dobré výsledky se jeví povrchy na bázi zinku. Při srovnání výsledků vizuálním a kvantitativním způsobem nedošlo k přesným shodám, proto za hlavní metodu byla považována kvantitativní vážková analýza řas (ztráta žíháním) právě z důvodu, že ji lze kvantifikovat.

Nejmenší nárůst řas byl zaznamenán oběma druhy hodnocení na kostkách s povrchem pokrytým malachitem po dvou expozicích. Při srovnání účinnosti malachitu vytvořeného jedním a dvěma cykly přípravy, bylo zřejmě na povrchu vzorku po jedné expozici vytvořeno malé množství malachitu a tak nevykazoval tak dobré výsledky. Předpokladem účinnosti malachitu je uvolňování iontů mědi, které ničí bakterie a řasy a tím eliminují jejich růst. Toxicky na řasy působí i ionty Zn, to se potvrdilo i na vzorcích pokrytých jednou i dvěma vrstvami na bázi zinku, které vykazovaly rovněž dobré výsledky. Ve středu účinnosti zkoumaných modelů jsou umístěny vzorky s hustým nátěrem geopolymery a vzorky s povrchem vzniklým dvěma nátěry připraveného Antikonu. Uspokojující výsledky byly zjištěny u vzorků s geopolymery s vytvořeným kryolit. Kryolit byl rovněž volen díky svému toxickému působení na řasy. Jako nejméně vhodné se jeví jeden nátěr komerčního přípravku Antikon a vzorek s nanesenou řídkou vrstvou geopolymery. Hodnocení těchto dvou nátěrů se nejvíce blíží vzorku bez ošetření.

Z testovaných vzorků nejlépe vyhovují vzorky s povrchem pokrytým malachitem, tomuto způsobu ošetření betonu by se bylo dobré věnovat i do budoucna. Neboť věže jsou již vystavěny a beton je bohatě vyzrálý, z toho důvodu připadá v úvahu pouze ošetření jeho povrchu. Rozptýlení herbicidu přímo do vody není možné, protože voda je stále odebírána z vodní nádrže Mohelno a opět do ní vracena. Jako další vhodná ochrana by mohlo být ošetření nátěrem s vrstvičkou Zn, avšak při přihlédnutí k ekonomické stránce je zinek a jeho sloučeniny příliš nákladný.

V budoucnosti by bylo zřejmě vhodné vyvíjet betony pro stavby namáhané vodou, které by rovnou obsahovaly složky pro hubení či eliminaci růstu řas.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ŠKORPÍK, J. Jaderná energetika, *Transformační technologie*, 2006-12, [date od last update 2012-11]. Brno: Jiří Škorpík, [online] pokračující zdroj, ISSN 1804-8293. Dostupné z <http://www.transformacni-technologie.cz/jaderna-energetika.html>.
- [2] COPEK, T., HRADIL, D., MICHALICA, M.: *Základní zařízení primárního okruhu jaderné elektrárny*. Olomouc, 2011.
- [3] Cooling in nuclear power stations. In: *EDF ENERGY* [online]. [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: <http://www.edfenergy.com/energyfuture/key-info/safety/cooling>.
- [4] HLAVÁČOVÁ, J. *Chemie JE VVER 440, Modul 2: Specializace I.O., II.O., RO*. Brno, 2010.
- [5] Cooling Tower Fundamentals. In: HENSLEY, John C. *SPX Cooling Technologies* [online]. SECOND EDITION. Kansas USA: SPX Cooling Technologies, 2009 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: <http://spxcooling.com/pdf/Cooling-Tower-Fundamentals.pdf>.
- [6] HYKYŠOVÁ, S.: Chemie a životní prostředí: Chladicí věže. *Ekologické centrum Most* [online]. 2008 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: http://www.ecmost.cz/chemie.php?page=chladici_veze.
- [7] VERNER, M.: Chod jaderných elektráren ohrožují řasy. *TÝDEN.cz* [online]. 2010 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: http://www.tyden.cz/rubriky/domaci/chod-jadernych-elektraren-ohrozuji-rasy_162627.html.
- [8] Příručka technologa: Beton. In: *Beton University* [online]. 2010 [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: <http://www.betonuniversity.cz/>.
- [9] BAJZA, A., ROUSEKOVÁ, I.: *Technológia betónu*, Bratislava 2006. ISBN 80-8076-032-2.
- [10] SIČÁKOVÁ, A.: *Stavebné materiály – Vybrané kapitoly*. Košice: Stavebná fakulta, 2007. ISBN 978-80-553-0492-2.
- [11] Zkoušení čerstvého betonu: Vypracováno v rámci projektu FRVŠ 1772/2010. In: [online]. [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: http://ecentrum.fsv.cvut.cz/fotogalerie/2010/rp2010_2/pouster12.pdf.
- [12] Česká betonářská společnost, & Česko. Ministerstvo dopravy. (2007). *Samozhutnitelný beton pro mostní objekty pozemních komunikací: Technické podmínky: schváleno MD-OI čj. 1082/07-910-IPK/1 ze dne 5. 12. 2007 s účinností od 1. ledna 2008* Praha: Česká betonářská společnost ČSSI.
- [13] ČSN EN 206-1. *Beton – Část 1: Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [14] HELA, R., SOKOLÁŘ, R.: *Zkušebnictví a technologie: Technologie betonu, stavební keramika*. 2007.
- [15] ŠKVÁRA, F.: *Technologie anorganických pojiv II.: Užití maltovin, koroze cementu*. Praha: VŠCHT Praha, 1995.
- [16] PYTLÍK, P.: *Technologie betonu*. Druhé vydání. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1647-5.
- [17] COLLEPARDI, M.: *The new concrete*. S.l.: Grafiche Tintoretto, 2006, 421 s. ISBN 88-901469-4-X..
- [18] POULÍČKOVÁ, A., JURČÁK, J.: *Malý obrazový atlas našich sinic a řas*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2001. ISBN 8024402424.

- [19] POULÍČKOVÁ, A. *Základy ekologie sinic a řas*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN 978-80-244-2751-5.
- [20] BÍLÝ, M., HÁJEK, J., KOUTECKÝ, P., KRATZEROVÁ, I.: *Rozmnožování organismů*. Praha: Ústřední komise biologické olympiády. 2000.
- [21] JANČULA, D.: *Ekotoxikologické hodnocení metod používaných pro omezení masového rozvoje řas*. Brno, 2006. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně – přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Blahoslav Maršálek.
- [22] FOTT, B. (1956): *Sinice a řasy*. – Nakladatelství SAV, Praha, 373 p.
- [23] COLLINS, F.S. 1909: The green algae of North America. Tufts College Studies (Science) 2: 79-480, 18 plates.
- [24] CAISOVÁ L. (2007): Taxonomie rodu *Stigeoclonium* v ČR. (A taxonomy of the genus *Stigeoclonium* in the Czech Republic). University of South Bohemia, Faculty of Biological Sciences, České Budějovice.
- [25] JOHN, D.M., WHITTON, B.A., BROOK, A.J., ed. 2002: *The freshwater algal flora of the British Isles*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [26] KOTLÍK P.: *Stavební materiály historických objektů*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 1999. ISBN 80-7080-347-9.
- [27] Technický list. *Laboratorní míchačka betonových směsí BS LBM-75*. Brno: Beton System.
- [28] Technický list. *Zkušební pracoviště DESTTEST 3310 COMPACT A*. Brno: Beton System.
- [29] Technický list. *ANTIKON*. Dostupné z: <http://www.antikon.cz/userfiles/files/technick%C3%BD%20list%20Antikon.pdf>.
- [30] Bezpečnostní list. *ANTIKON*. Dostupné z: http://www.antikon.cz/userfiles/files/BL_ANTIKON%20CK-S%20prachova%20slozka.pdf.
- [31] ŠKVÁRA, František. *Alkalicky aktivované materiály – geopolymery*. Česká společnost pro výzkum a využití jílu. 2007. ISSN 1802-2499.
- [32] SVOBODA, P., DOLEŽAL, J., ŠKVÁRA, F., KOPECKÝ, L., LUCUK, M. et al. In: *Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů*. Praha: Česká rozvojová agentura, o.p.s., 2005.
- [33] BURIAN, A., ANTOŠ, P., KAJZAROVÁ, M., VYKOUKAL, M., NOVOTNÝ, J., 2005: *Samotvrdnoucí směsi s geopolymerním pojivovým systémem*. In: *Sborník mezinárodní konference „Formovací materiály a snižování nákladů na odlitky“*, duben 2005.
- [34] ŠRÁMKOVÁ, E. *Příprava historických geopolymérů*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [35] ŠKVÁRA, F.: *Technologie anorganických pojiv I*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 150 s. ISBN 8070802243.
- [36] BRANDSTILLEROVÁ, M., VAVŘÍN, F.: *Maltoviny: Návod do cvičení*. 2. přeprac. vyd. Brno: VUT Brno, 1987. 79 s. ISBN 55-620-87.
- [37] Bezpečnostní list. *Kryolit syntetický*. Trutnov: Fintex chemie, 2007.
- [38] KULVEITOVÁ, H. *Chemie II: Chemie prvků*. Zlín, 2003. ISBN 978-80-248-1322-6. Dostupné z: <http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/ChemieII/ChemieII.pdf>. Studijní opory. Vysoká škola Báňská – Technická univerzita Ostrava.

- [39] VELEBIL, D. Malachit, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. *Geologie, mineralogie, historie dolování* [online]. 2005 [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/malachit>.
- [40] CHADIMOVÁ, V., M. CHVÁTAL, J. KÜHN a D. MATĚJKA. Malachit a azurit. In: *Univerzita Karlova v Praze: Přírodovědecká fakulta* [online]. [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/malachit.html>
- [41] Bezpečnostní list. *Uhličitán měďnatý zásaditý*. Praha, 2010.
- [42] HORÁKOVÁ, M.: *Analytika vody*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2003. ISBN 80-7080-520-X.
- [43] PITTER, P. (2009): *Hydrochemie*. VŠCHT Praha.
- [44] SOMMER, L.: *Analytická spektrometrie I*. 1. vyd. Brno: Univerzita J. E. Purkyně, 1986.
- [45] Horiba Scientific. *Horiba.com* [online]. 1996 [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/cz/scientific/products/atomic-emission-spectroscopy/icp-oes-spectrometer/ultima-2/ultima-2-556/>
- [46] ČSN 75 7221. *Jakost vod - Klasifikace jakosti povrchových vod*. Praha: Český normalizační institut, 1998.