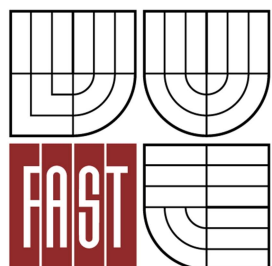




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

OVĚŘENÍ TERMODYNAMICKÉ STABILITY ETTRINGITU

VERIFICATION OF THE THERMODYNAMIC STABILITY OF ETTRINGITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Jana Mokrá

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. Jana Mokrá
Název	Ověření termodynamické stability ettringitu
Vedoucí diplomové práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2015
Datum odevzdání diplomové práce	15. 1. 2016
V Brně dne 31. 3. 2015	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

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

Podklady a literatura

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9

WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. Cement and Concrete Research: An International Journal [online]. Hong Kong: Elsevier, 2009, roč. 39, č. 11

CHANDRA, S. Waste materials used in concrete manufacturing. Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1997. ISBN 0-8155-1393-3.

PURNELL, P, FRANCIS, O. J., PAGE, C. L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. Cement and Concrete Composites [online]. 2003, roč. 25, č. 8

Zásady pro vypracování

Při řešení úvodní studie grantového zadání ústavu, zabývající se přípravou a dlouhodobým sledováním chování ettringitu, byl po zhruba půlroční expozici připraveného vzorku v laboratorním prostředí detekován jeho rozpad na hydroxid hlinitý, anhydrit a kalcit. Jelikož je uvedené zjištění zcela neočekávané, je nutné experiment zopakovat a ve studii získaný výsledek verifikovat.

Práce bude provedena v souladu s následujícími pokyny:

- rešerše současného stavu poznání,
- příprava ettringitu postupem hydratace yeelimitu,
- příprava ettringitu postupem reakce mezi oktaedekahydrátem síranu hlinitého a hydroxidem vápenatým v molárním poměru 1:2,
- podrobné sledování průběhu hydratačního procesu obou vzorků ettringitu exponovaného v prostředí nasycené vodní páry a v laboratorním prostředí,
- vyhodnocení výsledků a návrh opatření pro další etapy výzkumu.

Rozsah práce cca 80 stran formátu A4 včetně příloh.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

.....

prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Práce se zabývá možností využití fluidních popílků pro směsné cementy. Zaměřuje se na termodynamickou stabilitu ettringitu, který vzniká při hydrataci směsných cementů. Konkrétně je sledován vliv vnějšího prostředí a vliv prostředí kalciumhydrosilikátů na stabilitu ettringitu.

Klíčová slova

Portlandský cement, portlandský směsný cement, fluidní popílek, AFt fáze, ettringit, yeelimite, thaumasit, síran hlinitý, hydroxid vápenatý

Abstract

The thesis deals with possibilities of FBC fly ash utilization for composite cements. It focuses on thermodynamic stability of ettringite, which is produced during composite cements hydration. Specific tasks are dedicated to observation of influence of outdoor environment and influence of calciumhydrosilicate environment to stability of ettringite.

Keywords

Portland cement, portland-composite cement, FBC fly ash, AFt phases, ettringite, yeelimite, thaumasite, aluminum sulfate, calcium hydroxide

Bibliografická citace VŠKP

Bc. Jana Mokr *Ovření termodynamické stability ettringitu*. Brno, 2016. 121 s. Diplomov práce. Vysok učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichov, CSc.

Prohlášení:

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

V Brně dne 15.01.2016

.....
podpis autora
Bc. Jana Mokrá

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. za odborné a pedagogické vedení. Poděkování patří také panu Ing. Karlovi Dvořákovi, Ph.D. a všem ostatním zaměstnancům ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu diplomové práce pomáhali.

OBSAH

ÚVOD	10
I. Teoretická část.....	11
1. CEMENT	11
1.1. Suroviny	11
1.1.1. Vápenaté složky.....	11
1.1.2. Jílové složky	12
1.1.3. Korekční složky.....	12
1.1.4. Doplnující složky	13
1.2. Výpočet složení surovinové směsi.....	13
1.3. Výroba slínku	15
1.3.1. Suchý způsob výroby slínku.....	15
1.3.2. Výpal surovinové směsi	16
1.3.3. Chlazení slínku	16
1.3.4. Drcení a mletí slínku	17
1.3.5. Skladování, balení a expedice cementu.....	17
1.4. Mineralogické složení slínku.....	17
1.4.1. Alit.....	18
1.4.2. Belit.....	18
1.4.3. C_3A - trikalciumaluminát.....	19
1.4.4. C_4AF – tetrakalciumaluminátferit, brownmillerit, celit.....	20
1.5. Druhy portlandského cementu.....	21
2. SMĚSNÉ PORTLANDSKÉ CEMENTY	23
3. PŘÍMĚSI DO PORTLANDSKÉHO CEMENTU.....	24
3.1. Struska.....	24
3.2. Popílek	25
3.2.1. Klasický vysokoteplotní popílek.....	25
3.2.2. Fluidní popílek	27
3.2.2.1. Fluidní kotle	28
3.3. Křemičité úlety.....	29
3.4. Vápenec.....	30
4. AFt FÁZE.....	31
4.1. Ettringit.....	31
4.1.1. Syntéza ettringitu z yeelimitu.....	33
4.2. Thaumazit	34
5. TERMODYNAMICKÁ STABILITA ETTRINGITU – SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ	35

II. Experimentální část	39
CÍL PRÁCE	39
1. METODIKA	39
1.1. Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu	39
1.2. Posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumhydrosilikátů	40
2. POSTUP PRÁCE	41
2.1. Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu	41
2.1.1. Ettringit připravený způsobem hydratace yeelimitového slínku	41
2.1.2. Ettringit připravený přímou syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	42
2.2. Posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumhydrosilikátů	43
3. POUŽITÉ PŘÍSTROJE A SUROVINY	45
3.1. Použité suroviny	45
3.2. Použité přístroje	45
4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	46
4.1. Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu	46
4.1.1. Ettringit připravený způsobem hydratace yeelimitového slínku	46
4.1.1.1. RTG-difrakční analýza	46
4.1.1.2. Termická analýza	66
4.1.2. Ettringit připravený přímou syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého	94
4.1.2.1. RTG-difrakční analýza	94
4.1.2.2. Elektronová rastrovací mikroskopie	97
4.2. Posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumhydrosilikátů	102
4.2.1. RTG-difrakční analýza	102
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ	109
ZÁVĚR	111
POUŽITÁ LITERATURA	113
SEZNAM OBRÁZKŮ	118
SEZNAM TABULEK	121
SEZNAM VÝPOČETNÍCH VZTAHŮ	121
SEZNAM CHEMICKÝCH REAKCÍ	121

ÚVOD

Beton patří v současnosti mezi nepoužívanější stavební materiály. Výroba cementu je proto důležitým průmyslovým odvětvím, přestože není právě šetrná k životnímu prostředí z důvodu těžby surovin, ničení krajiny a emise skleníkových plynů. Nicméně tu lze nalézt i určitý kladný přínos v podobě spalování alternativních paliv, což je výhodné z hlediska ekologického i ekonomického, a také používáním směsných cementů využitím vedlejších produktů jiných výrob, čímž dochází k úspoře primárních surovin. Mezi takové již dnes používané produkty se řadí např. struska, křemičité úlety, vápenec nebo klasický vysokoteplotní popílek.

Určitý potenciál skrývá ale i fluidní popílek vznikající při fluidním spalování uhlí. Tyto popílků se ale oproti klasickým vysokoteplotním popílkům liší svým chemickým, mineralogickým i granulometrickým složením. Tato navíc kolísají v závislosti na technologických parametrech. Proto je v současnosti použití fluidního popílku ve stavebnictví velmi limitováno a omezeno pouze na stavby silnic, při zemních pracích, pro solidifikaci nebezpečných odpadů apod. Využití fluidního popílku jako součásti směsného cementu je prozatím vyloučeno z toho důvodu, že hydratací fluidního popílku vzniká nebezpečí tvorby ettringitu jako projevu síranové koroze.

Práce navazuje na výsledky předchozí studie, která se zabývala přípravou ettringitu postupem hydratace minerálu yeelimitu. Po zhruba půlroční expozici došlo k neočekávanému rozpadu ettringitu. Předkládaná práce tak ověřuje závěry předchozího výzkumu.

I. Teoretická část

1. CEMENT

Cement je hydraulické anorganické práškové pojivo, které po rozmíchání s vodou tuhne, tvrdne, nabývá pevnosti a je stabilní jak na vzduchu, tak i ve vodě. Tvoří základní pojivovou složku malty a betonu.

Směs vápna, jílu, písku a vody byla používána již v dávných dobách, např. Egypťany před 2600 lety. Přibližně v prvním století našeho letopočtu začali Římané přidávat k tomuto pojivu vulkanickou půdu z oblasti Pozzuoli. Tato směs vápna a jílu zlepšovala hydraulické vlastnosti. Místo Pozzuoli dalo dnešní označení této látky – pucolán. Na počátku 19. století francouzský inženýr Luis Vicat přesně určil ideální poměr vápence a oxidu křemičitého potřebný pro vznik hydraulického pojiva – cementu. V období průmyslové revoluce pak Skot Joseph Aspdin nazval toto pojivo portlandským cementem podle toho, že cement byl svou šedou barvou a vysokou pevností podobný hornině těžené u města Portland v jižní Anglii. S postupem času a díky moderním technologiím neustále dochází ke zlepšování vlastností portlandského cementu a k vývoji jeho druhů se specifickými charakteristikami pro zvláštní použití. [2, 22]

Rozlišujeme tři hlavní druhy cementů, a to křemičitanové (především portlandský cement), hlinitanové a jiné, např. železitanový, chromitanový apod. [12, 14]

1.1. Suroviny

Obecně mají mít suroviny vhodné chemické i mineralogické složení a vyhovující fyzikálně-chemické vlastnosti. Mají být snadno rozpojitelné a melitelné. Významný je také vliv vlhkosti a homogenity. Tak lze docílit nízké spotřeby energie, malého opotřebení mlecích zařízení a tedy zvýšení produktivity výroby slínku.

1.1.1. Vápenaté složky

Jako nositel CaO se používá snadno těžitelný a melitelný vápenec. Vhodný je ten s obsahem alespoň 76 až 78% CaCO_3 a určitým podílem hydraulických oxidů Al_2O_3 , Fe_2O_3 a SiO_2 . Dále vápenec může obsahovat jílové minerály a další příměsi, např. křemen, chalcedony, opál, fosforečnany, magnezit, dolomit, sádrovec, anhydrit, alkálie a živичné látky. Nehomogenní vápenec je nutné velmi jemně pomlít, často se mísí vápence z různých částí lomu pro dosažení optimálního složení. Nevhodný je obsah $\text{MgO} > 5\%$, protože MgO může být dodatečně hašen a vlivem většího objemu jeho novotvaru způsobovat trhliny a destrukci betonu. Nežádoucí je i obsah křemene ($\beta\text{-SiO}_2$) kvůli opotřebení mlecích zařízení vlivem jeho tvrdosti. Podle obsahu kalcitu, CaCO_3 , a dolomitu, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, se hornina rozlišuje dle následující tabulky. [1, 14]

Tabulka 1: Názvosloví kalcito-dolomitických hornin [70]

Název	Obsah minerálu [%]		Chemické složení [%]	
	kalcit	dolomit	CaCO ₃	MgCO ₃
Vápenec	100-90	0-10	100-95,4	0-4,6
Dolomitický vápenec	50-90	10-50	95,4-77,1	4,6-22,9
Vápenitý dolomit	10-50	50-90	77,1-58,8	22,9-41,2
Dolomit	0-10	100-90	58,8-54,3	41,2-45,7

V České republice se vyskytují rozsáhlá ložiska vápence. Mnohá z nich se netěží z důvodu horší kvality, složitých geologických podmínek a mj. také proto, že se často vyskytují v chráněných krajinných oblastech. Pro výrobu portlandského slínku, resp. cementu, jsou významná ložiska v následujících oblastech.

- Střední Čechy, najdeme tu vysokoprocenní vápenec (více než 98 % CaCO₃), který využívají vápenky v Čertových Schodech a v Loděnicích a cementárny Králův Dvůr a Radotín.
- Ložiska ve východních Čechách s 90 % CaCO₃ využívá závod Prachovice.
- Ložiska v oblasti moravského devonu obsahující 96-98 % CaCO₃ jsou využívány ve vápence a cementárně Mokrá a v cementárně v Hranicích.
- Jílovité vápence z ložisk u Kolína se zpracovávají v cementárně Čížkovice.
- V Západních Karpatech se těží vápenec s obsahem 95-97 % CaCO₃ a také jílovitý vápenec. Tato surovina se těžila pro vápenku a cementárnu ve Štramberku, výroba cementu zde byla ale ukončena. [29]

1.1.2. Jílové složky

Jílovou složku tvoří zeminy, převážně to jsou různé druhy jílu, slínů, břidlice, lupky a hlíny. Nejreaktivnější jílové částice mají velikost do 0,001 mm. Obsahují tzv. hydraulické oxidy: křemičitý (SiO₂), hlinitý (Al₂O₃) a železitý (Fe₂O₃), dále často i CaCO₃, křemen a další minerály. Výše uvedené oxidy jsou obsaženy v jílových minerálech. Pro výrobu slínku jsou vhodné zeminy montmorillonitické a kaolinitické. Naopak nežádoucí jsou zeminy illitické. [2, 12, 14]

1.1.3. Korekční složky

Nedostatečné množství CaO se upravuje vysokoprocenním vápencem. Nedostatek potřebného Fe₂O₃ se řeší přidávkou kyzových výpražků, železných rud nebo sideritu. Korekce na Al₂O₃ se provádí bauxitem. Nedostatek SiO₂ je výjimečný a řeší se korekcí jemným křemičitým pískem nebo křemelinou. [2, 14]

1.1.4. Doplnující složky

Zlepšení slinovatelnosti suroviny a zvýšení aktivity slínku se docílí látkami, které působí jako intenzifikátory, mineralizátory nebo legující přísady. Funkce těchto přídatných látek se mohou i překrývat.

Za účelem zvýšení reaktivity suroviny se přidávají intenzifikátory, které zmenšují viskozitu kapalně fáze vznikající ve slínku. Snižují tak teplotu výpalu až o 100 °C. Patří sem fluoridy, především CaF_2 (fluorit neboli kazivec). Jeho podíl v surovinové směsi činí 0,5-2,0 %.

Pomocí mineralizátorů se upřednostňuje tvorba jednoho slínkového minerálu před jiným, především alitu na úkor belitu. To způsobují fluorosilikáty, konkrétně Na_2SiF_6 a Ca_2SiF_6 , také CaF_2 .

Melitelnost surovin a kvalita slínku se ovlivňuje legujícími přísadami, např. fosforečnany (obsah do 1 %) a CaF_2 . [2, 57]

V surovinách se také vyskytují nečistoty, jejichž celkový obsah je limitován hodnotou 3 %. Jedná se o alkálie (Na_2O , K_2O), SO_3 , MgO , TiO_2 , P_2O_5 a MnO . [8, 12, 14]

1.2. Výpočet složení surovinové směsi

Surovinová směs se míchá s maximální odchylkou $\pm 0,2$ % hm. Vhodnost složení suroviny pro výrobu slínku se posuzuje podle hodnot tzv. modulů a podle stupně sycení vápnem. Moduly byly odvozeny na základě dlouhodobých empirických zkušeností. Snahou je dodržovat hodnoty těchto výpočtových vztahů v určitých mezích. Tak se dosáhne maximálního vzniku žádaných sloučenin a úplného využití CaO v surovinové směsi. Volný CaO je na závadu, protože (stejně jako MgO) může hydratovat až po ztvrdnutí cementu za zvětšení objemu a způsobovat tak trhliny a snížení pevnosti. [2]

$$M_H = \frac{C}{S + A + F} \in 1,7 - 2,4 \quad (\text{často } 1,9 - 2,2)$$

kde S, C, A, F jsou obsahy daných oxidů ve směsi v % hmot.

Výpočetní vztah 1: Výpočet hydraulického modulu

S rostoucí hodnotou M_H roste nutná teplota výpalu, slínek má vyšší počáteční pevnosti, menší odolnost proti agresivním látkám a větší vývin hydratačního tepla díky vyššímu obsahu C_3S a C_3A . Pod hranicí 1,7 způsobuje malou pevnost, nad 2,4 menší objemovou stálost.

$$M_S = \frac{S}{A + F} \in 1,7 - 2,7 \quad (\text{často } 2,4 - 2,7)$$

Výpočetní vztah 2: Výpočet silikátového modulu

Čím je hodnota silikátového modulu vyšší, tím je potřeba vyšší vypalovací teplota. Slínek pak sice tuhne pomaleji, ale je více chemicky odolný.

$$M_A = \frac{A}{F} \in 1,5 - 2,5$$

Výpočetní vztah 3: Výpočet aluminátového (hlinitanového) modulu

S rostoucím M_A se zvyšují počáteční pevnosti a hydratační teplo i smrštění.

Množství CaO , potřebné k úplné reakci surovinové směsi a vzniku žádaných sloučenin je určeno empirickým vztahem dle Výpočetního vztahu 4, který vychází z teoretických hodnot hmotnostních poměrů oxidů.

$$C = 2,8 \cdot S + 1,1 \cdot A + 0,7 \cdot F$$

Výpočetní vztah 4: Ideální množství CaO v surovinové směsi

Poměr skutečně obsaženého CaO ve směsi k teoreticky potřebnému udává stupeň sycení vápnem podle Bogua.

$$S_S = \frac{100 \cdot C}{2,8 \cdot S + 1,65 \cdot A + 0,35 \cdot F}$$

Výpočetní vztah 5: Stupeň sycení podle Bogua

Podle Kühla je vhodnější tzv. standard vápna:

$$S_{SK} = \frac{100 \cdot C}{2,8 \cdot S + 1,1 \cdot A + 0,7 \cdot F}$$

Výpočetní vztah 6: Stupeň sycení podle Kühla

Podle vztahu Lee a Parkera je stupeň sycení vápnem dán vztahem:

$$S_{SLP} = \frac{C}{2,8 \cdot S + 1,18 \cdot A + 0,65 \cdot F} \cdot 100\% \geq 93\%$$

Výpočetní vztah 7: Stupeň sycení podle Lee a Parkera

Čím vyšší je hodnota stupně sycení vápnem, tím roste obsah C_3S a C_3A ve slínku, a tedy roste množství hydratačního tepla i počáteční pevnost. Běžně je stupeň sycení v rozmezí hodnot 85 a 95. Pro belitický slínek je stupeň sycení vápna nižší než 80.

Méně častý je výpočet modulu tepla (kalorického modulu) nebo modulu agresivity.

$$M_k = \frac{C_3S + C_3A}{C_2S + C_4AF} \in 0,3 - 1,8$$

Výpočetní vztah 8: Výpočet kalorického modulu

$$M_{ag} = \frac{S + F}{C + A + M} \geq 0,3$$

Výpočetní vztah 9: Výpočet modulu agresivity

V praxi nejsou tyto vztahy zcela přesné, protože při výpalu vznikají kromě C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF ještě další sloučeniny a tavenina. Surovinová směs také obsahuje ještě jiné složky ovlivňující konečné fázové složení.

Výpočet složení surovinové směsi se nejčastěji provádí na základě požadovaného stupně sycení vápnem a modulů nebo méně častěji podle určeného složení slínku. Poměry jednotlivých složek se dále upravují podle jejich reaktivnosti, lepivosti a palitelnosti. [2, 8, 12, 14]

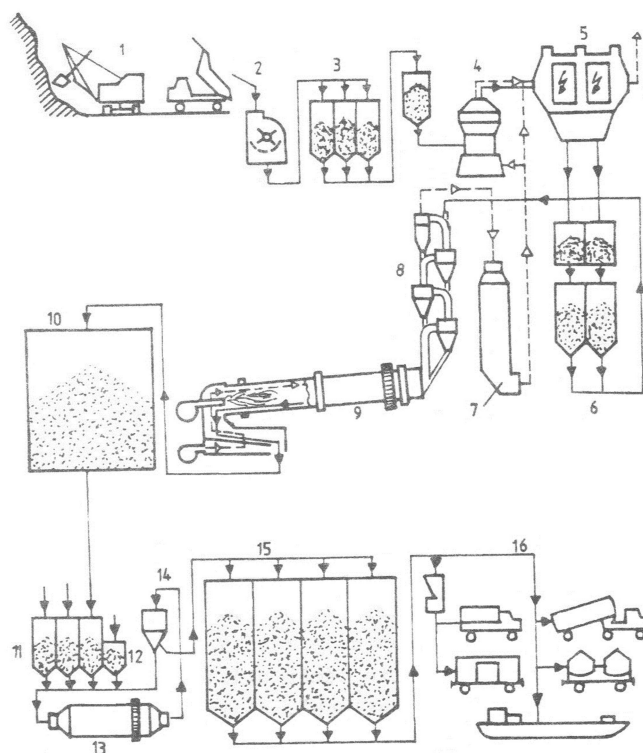
1.3. Výroba slínku

Slínek se může vyrábět suchým, polosuchým nebo mokrým způsobem. Tyto způsoby se od sebe liší v postupu přípravy surovinové směsi i používanými agregáty technologické linky. Typ výroby je nejvíce ovlivněn vlastnostmi surovin, dále např. typem paliva a požadovaným výkonem. V dnešní době se v nejširší míře uplatňuje způsob suchý. [2]

1.3.1. Suchý způsob výroby slínku

Tento způsob výroby slínku je znázorněn na Obrázku 1. Natěžené (1) a podrcené (2) suroviny přes surovinové silo (3) putují do oběhové mlýnice (4) doplněné třidiči (5), kde se suroviny společně melou a zároveň suší. Namletá směs je poté dopravována do homogenizačního sila (6) a pak do výměňkového systému (8). Předehřátá surovinová směs padá do rotační pece (9), kde dochází k vlastnímu slinování. Vypálený slínek putuje do slínkovny (sila) (10). Po přidavku složek směsného cementu (11) a sádrovce (12) následuje společné mletí v oběhové mlýnici (13) s třidiči (14). Hotový cement se uskládá v silech (15) a po určité době odležení se balí a expeduje (16).

Suchý postup umožňuje vysokou účinnost a výkonnost pecí a tedy i energetickou úsporu oproti mokrému postupu. Nevýhodou je poněkud nižší stupeň homogenizace. [12]



Obrázek 1: Schéma výroby slínku suchou technologií [14]

1.3.2. Výpal surovinové směsi

Samotný výpal surovinové směsi může probíhat podle způsobu zpracování surovin v několika typech zařízení. Podle nejstaršího způsobu se vypalovalo v šachtové peci. Dnes převažujícím pecním zařízením je rotační pec. [2, 8, 12, 14]

Tepelné výměníky fungují jako předeřhřivače suroviny. Využívají tepla spalin. Jsou předloženy před rotační pec a zlepšují tepelnou bilanci pece. Mezi nejpoužívanější u suchého způsobu výroby patří typ Humboldt, Dopol, Lepol, Přerovský dvoustupňový a Přerovský pětistupňový výměník. [2, 8, 12, 14, 57]

Jako palivo se využívá uhlí, koksová krupice, alternativní paliva, výjimečně zemní plyn či mazut. [8, 12, 14, 29]

V průběhu tepelného zpracování probíhá celá řada reakcí. Pečlivě připravená a zhomogenizovaná surovinová moučka se vypaluje při teplotě cca 1450 °C. Z hlavních slínekových minerálů vzniká nejdříve C₃A, C₄AF, poté belit.

Tvorba belitu probíhá do teploty cca 1250 °C, toto stádium označujeme jako suché slinování. Od 1250 °C rozpouštěním belitu a reakcí s volným CaO vzniká kapalná fáze – tavenina. Mluvíme o tzv. taveninovém slinování. Vzniká alit, C₃S, a to podle následující reakce.



Reakce 1: Vznik alitu během výpalu slínku

1.3.3. Chlazení slínku

Z pece odchází vypálený slínek o teplotě 1400 až 1460 °C. Následuje proces chlazení, které má být pro získání kvalitního slínku co nejrychlejší. Existuje pro to hned několik důvodů.

- Při pomalém chlazení dochází k modifikační přeměně β-C₂S na γ-C₂S, který má zanedbatelné hydraulické vlastnosti.
- Zůstává zachován C₃S, resp. je zabráněno rozpadu na C₂S a volné CaO.
- Při pomalém chlazení může alit překrystalizovat ve větší a stálejší novotvary, které jsou málo reaktivní.
- Snahou je zachování MgO v tavenině, jeho vykrystalizování z taveniny je nežádoucí.
- Zabráni se vzniku velkých krystalů volného MgO, vhodnější jsou (pokud už vznikly) krystaly co nejmenší, ty objemovou nestálost nezpůsobují.
- Zvyšuje se tak síranová odolnost.
- Rychlé ochlazení usnadňuje mletí slínku.
- Usnadní se doprava slínku.

Známy jsou chladiče bubnové, planetové a roštové, přičemž dnes jsou prakticky výhradně provozovány posledně jmenované chladiče roštové. Tyto mohou být konstrukčně poněkud odlišné, známé jsou kupř. systémy Recupol, Fuller či Kawasaki Heavy Industries. [8, 10, 12, 14]

1.3.4. Drcení a mletí slínku

Pokud není drtič přímo součástí chladiče, jak je tomu např. u systému Fuller, vypadáva zchlazený slínek do kladivového či kladivoodrazového drtiče, který je koncovým článkem chladicího uzlu. Slínek, podrcený na částice velikosti 80 až 100 mm, je transportován do zásobních slínkových sil, odkoud se odebírá k mletí. Mletí slínku je realizováno stejně jako mletí surovinové směsi v kulových mlýnech, přičemž současně se slínkem je vždy semílán sádrovec jako regulátor tuhnutí, při výrobě směsných cementů též látky latentně hydraulické, pucolánové či inertní. Pro zlepšení mlecího procesu se do mlýna přidává intenzifikátor mlecího procesu, např. trietanolamin. [2, 7, 8, 12, 14]

1.3.5. Skladování, balení a expedice cementu

Cement z mlýnice putuje pneumatickými dopravníky do zásobních sil. Odtud postupuje k prodeji, a to buď jako volně ložený, přepravovaný nejčastěji autocisternami příp. železničními vozy Raj, anebo balený v papírových ventilových pytlích s PE vložkou o hmotnosti 25 kg. [12, 14]

1.4. Mineralogické složení slínku

O finálních vlastnostech slínku, resp. cementu rozhoduje celá řada faktorů. Nejdůležitějšími jsou chemicko-mineralogické složení vstupních surovin, způsob jejich zpracování před výpalem, vlastní režim výpalu včetně způsobu chlazení, druh a dávkování regulátoru tuhnutí, u směsných cementů též druh a množství příměsí. Všechny zmíněné faktory dále ovlivňují fázové složení cementu, jakož i modifikaci a morfologii vzniklých krystalů a stabilitu jejich struktury.

Portlandský slínek je tvořen vápenatými křemičitany, hlinitany, železitany a hlinitoželezitany. Dosud bylo identifikováno v portlandském slínku více než 25 minerálů, rozhodující vliv na vlastnosti cementu mají čtyři hlavní: C_3S (alit), C_2S (belit), C_3A a C_4AF (brownmillerit). Kapalná fáze (tavenina) umožňuje v ní difundujícímu CaO reakci s C_2S za vzniku C_3S . Při pozorování nábrusu pod mikroskopem se dají jednotlivé minerály rozlišit. C_3S je tvořen velkými bílými hexagonálně ohraničenými krystaly, C_2S tvoří nažloutlé až hnědozelené menší zaoblené krystaly. Mezery mezi krystaly vyplňuje světlá spojovací hmota (při pozorování pod mikroskopem) z C_4AF a tmavá spojovací hmota světlé barvy z C_3A . K teoretickému určení fázového složení i zastoupení jednotlivých fází slouží fázové diagramy. Používá se rovinný ternární fázový diagram $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ nebo prostorový

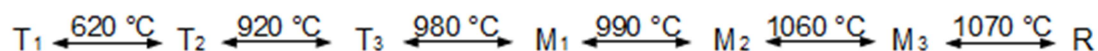
diagram zahrnující všechny čtyři hlavní slínkové minerály C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF . Šedý trojúhelník v ternárním diagramu zobrazuje ideální poměr CaO , SiO_2 a Al_2O_3 , který zaručí vznik žádaných slínkových minerálů. [8, 12, 14]

Tabulka 2: Fázové složení portlandského slínku [12]

Složka	Obsah [%]	
	rozmezí	často
Alit	45-80	63
Belit	5-32	20
Trikalciumaluminát	4-16	8
Brownmillerit	3-12	7
Volný CaO	<2	1
Volný MgO	<5	1,5

1.4.1. Alit

Alit je hlavní fází portlandského slínku a současně je nositelem vysokých počátečních i konečných pevností. Jeho mineralogickou podstatou je trikalciumpilíkát, C_3S , s event. akcesorickou příměsí trikalciumpilínátu, C_3A , oxidu hořečnatého, MgO , či oxidu železnatého, FeO . Existenční oblast trikalciumpilíkátu činí 1250 °C až 1900 °C, mimo tuto oblast se rozkládá na dikalciumsilíkát, C_2S , a volný oxid vápenatý, CaO . Při výrobě slínku však zůstává trikalciumpilíkát vlivem rychlého zchlazení zachován i za normálních teplot, a to v tzv. nestabilním podchlazeném stavu. Alit se vyskytuje v sedmi polymorfních modifikacích, z toho tři jsou monoklinické, tři triklinické a jedna romboedrická. Nejreaktivnější je modifikace romboedrická, nejméně reaktivní modifikace monoklinické. Při hydrataci alitu dochází k vývinu značného množství hydratačního tepla, které v průměru činí 500 kJ·kg⁻¹. Alit podporuje tvorbu výkvětů a snižuje odolnost vůči agresivnímu prostředí. Ve srovnání s druhým nejdůležitějším slínkovým minerálem belitem vykazuje alit menší tvrdost, tudíž se oba minerály melou selektivně, z toho alit snadněji.

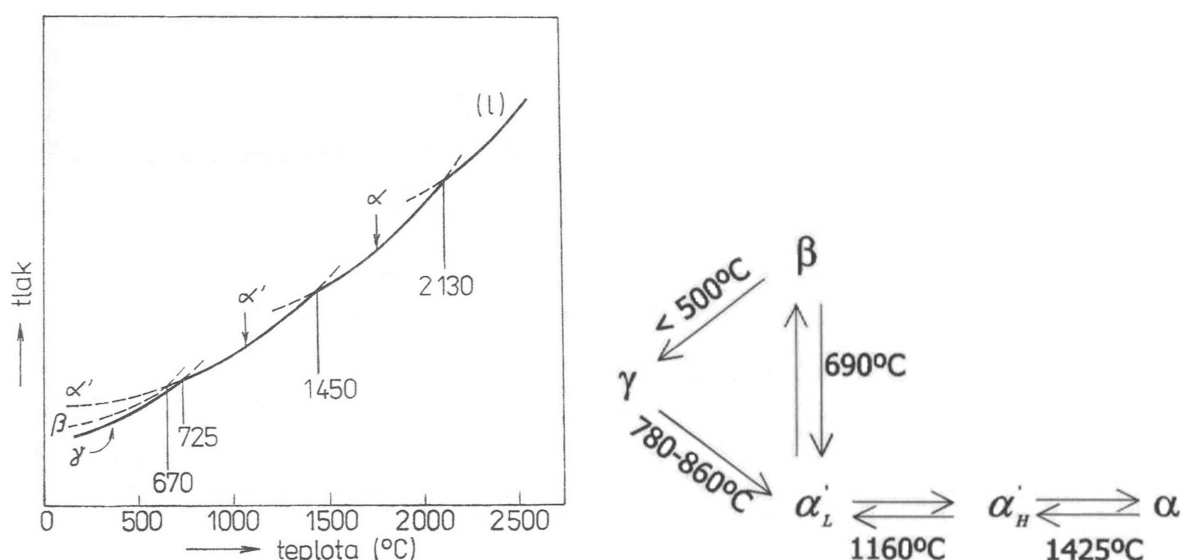


Obrázek 2: Schéma modifikačních přeměn alitu [2,12, 14]

1.4.2. Belit

Druhým nejdůležitějším slínkovým minerálem je belit. Mineralogickou podstatou belitu je dikalciumsilíkát, C_2S , v jehož struktuře mohou být vápenaté iony akcesoricky substituovány iony draslíku, a vytvářet tak minerál $KC_{23}S_{12}$. Ve srovnání s alitem se belit vyznačuje podstatně nižší počáteční hydratační rychlostí, a tedy i nižšími počátečními pevnostmi. Postupně se však jeho hydratační rychlost zvyšuje, a proto nabývá i rychleji na

pevnostech, v době hydratace 90 dnů se pak pevnostně již téměř vyrovná alitu. Při hydrataci belitu dochází ve srovnání s ostatními slínkovými minerály k vývoji nejnižšího hydratačního tepla, které se pohybuje kolem hodnoty $250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Belit je zastoupen v pěti polymorfních modifikacích α , α_H' , α_L' , β a γ . Modifikace α - C_2S , která dosahuje nejvyšších pevností, je stabilní pouze při teplotách vyšších než 1420°C , jinak se mění v modifikaci α' nebo při velmi pomalém chlazení v modifikaci β . Pod teplotou 675°C dochází při pomalém chlazení k modifikační přeměně β - C_2S na γ - C_2S . Modifikace γ - C_2S jako jediná vykazuje oblast stability i za normálních podmínek, v portlandském slínku je však nežádoucí, neboť nemá pojivové vlastnosti. Modifikační přeměna β - C_2S na γ - C_2S je mj. doprovázena zvětšením objemu belitu o cca 12 %, což má za následek jeho rozpadavost. Nechtěným modifikačním přeměnám C_2S lze zabránit stejně jako u C_3S rychlým zchlazením slínku. Navzdory rychlému zchlazení však v komerčně vyráběných slíncích převládá modifikace β - C_2S . [2, 8, 12, 14, 40, 66]



Obrázek 3: Grafy modifikačních přeměn belitu v závislosti na teplotě [7]

1.4.3. C_3A - trikalciualuminát

Tvoří malé kubické krystaly. Obsah C_3A v běžném portlandském slínku se pohybuje kolem 8 %, ve slíncích bílého cementu je zvýšen nad hodnotu 15 %, kdy nahrazuje C_4AF . Při reakci s vodou vyvíjí velké hydratační teplo $860 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, což zvyšuje nebezpečí vzniku trhlin v masivních konstrukcích. Je vysoce reaktivní, má extrémní počáteční nárůst pevností, proto se ke slínku přidává sádrovec jako regulátor tuhnutí. Konečných pevností však dosahuje nízkých.

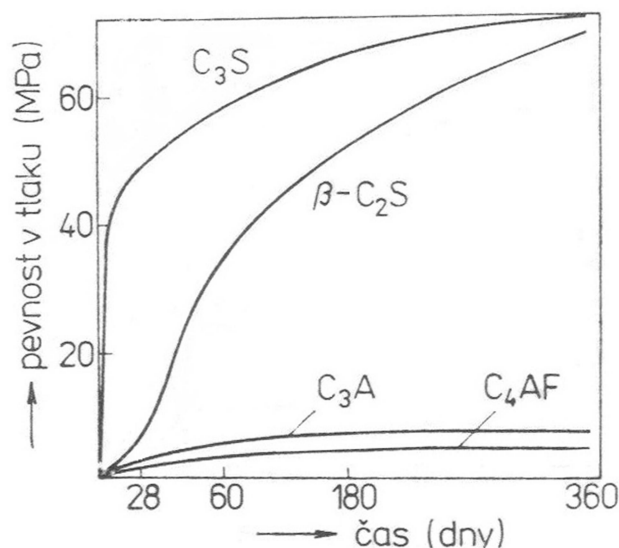
C_3A je označován jako přímá příčina snížení odolnosti vůči agresivnímu prostředí, v přítomnosti C_3A spolu s vodou a vápenatými a síranovými ionty dochází ke vzniku sekundárních AFt fází, což způsobuje destrukci cementového tmele. Způsobuje horší melitelnost slínku. C_3A existuje i za běžných podmínek, při chlazení krystaluje. Pokud je ale chlazen intenzivně, zůstává zachován v amorfni podobě a stane se součástí tzv. skelné fáze.

C_3A je spolu s alkáliemi, CaO a MgO označován jako tmavá mezerní hmota. Při znečištění sodnými alkáliemi může v C_3A docházet k izomorfní substituci Na^+ za Ca^{2+} za vzniku minerálu NaC_8A_3 . [2, 8, 12, 14]

1.4.4. C_4AF – tetrakalciumaluminátferit, brownmillerit, celit

Jako celit se označuje tuhý roztok CaO spolu s $C_{12}A_7$ a CF_2 průměrného složení C_4AF , dříve udáváno jako $C_6A_xF_y$. Při hydrataci uvolňuje hydratační teplo $420 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Obsah v běžném portlandském slínku se pohybuje kolem 10 %. Způsobuje šedé zbarvení slínku, v bílém cementu se proto jeho obsah blíží nule. Celit spolu s C_3A vytváří světlou mezerní spojovací hmotu mezi krystaly alitu a belitu. Z hlavních slínkových minerálů vykazuje nejpomalejší růst pevností a dosahuje také nejnižších konečných pevností. Je však nejodolnější proti agresivnímu prostředí. [2, 14]

Reaktivita slínkových minerálů je ovlivněna mnoha faktory, zejména strukturou a jejich defekty, polymorfní modifikací, množstvím a složením pevných roztoků apod. Minerály lze seřadit podle reaktivity sestupně takto: C_3A , C_3S , C_4AF , $\beta\text{-}C_2S$. [12]



Obrázek 4: Graf nárůstu pevnosti jednotlivých slínkových minerálů [4]

Ve slínku se mimo výše uvedené minerály vyskytuje nízký podíl skelné fáze, představující vlivem rychlého chlazení nevykrystalovaný zbytek slínkové taveniny, a vedlejší složky, uváděné většinou ve formě oxidů. Mezi nejdůležitější z nich náleží oxid hořečnatý, MgO , volný oxid vápenatý, CaO , alkálie, Na_2O a K_2O , oxid fosforečný, P_2O_5 , oxid titaničitý, TiO_2 , aj.

Oxid vápenatý, CaO , ve slínku přítomný ve formě volného vápna, je nezreagovaným zbytkem vápence ze surovinové moučky anebo produktem rozkladu nedostatečně rychle zchlazené části C_3S .

Oxid hořečnatý, MgO , se vyskytuje buď volný ve formě periklasu, nebo ve formě

hořečnatých kationů ve skelné fázi. Pro zachování MgO ve skelné fázi je nutné rychlé chlazení slínku. Množství volného CaO a MgO vyšší než limitní způsobuje nežádoucí objemové změny cementu.

Alkálie mohou být ve slínku přítomny jako alkalické sírany či alkalické chloridy, za nepřítomnosti zmíněných anionů vstupují do struktury belitu (draselný kation) nebo do struktury C₃A (sodný kation). Chloridový anion se dostává do soustavy vypalovaného slínku převážně z alternativních paliv, síranový anion pak obvykle ze surovinové směsi, která bývá mnohdy záměrně modifikována přísadou sádrovce. Nadměrné množství alkálií může negativně ovlivňovat jak kvalitu slínku, tak i samotný proces výpalu. Z hlediska kvality slínku mohou alkálie společně s amorfním kamenivem způsobit alkálievé rozpínání, event. tvorbu výkvětů, z hlediska pálicího procesu vyvolávají zejména alkalické chloridy tvorbu pecních nálepků. Z výše uvedených důvodů byly v poslední době prakticky všechny pecní systémy vybaveny na straně výstupu kouřovodu z rotační pece bypassem. Tímto je část spalin odváděna mimo pecní výměník do filtru, a teprve po odfiltrování odprašků postupuje vyčištěný vzduch zpět do výměníku.

Oxid fosforečný, P₂O₅, je-li v surovinové směsi zastoupen v množství do cca 1 %, působí při výpalu pozitivně jako intenzifikační a mineralizační přísada, při jeho obsahu nad touto hodnotou však může negativně ovlivňovat kvalitu slínku snížením rychlosti hydratačního procesu. [2, 12, 14]

1.5. Druhy portlandského cementu

Portlandský cement nese podle ČSN EN 197-1 označení „CEM“ a tři za ním následující symboly, které specifikují jeho jednotlivé druhy. Pakliže pro názornost přiřadíme pozici těchto symbolů v označení daného cementu písmena A, B, C, tedy vzorově: CEM ABC, můžeme jejich reálné znaky a význam shrnout do Tabulky 3.

Tabulka 3: Význam symbolů označujících druhy cementu [69]

Pozice symbolu	Reálný znak pro daný symbol	Význam symbolu
A	I-V	označuje složení
B	32,5; 42,5; 52,5	zaručená pevnost v tlaku v MPa po 28 dnech
C	N (často se neuvádí), R, L	normální, zrychlený nebo zpomalený vývin počátečních pevností

Cementy I a V se nazývají portlandsk, portlandsk cement smsn, vysokopecní, pucolnov a smsn cement. Mezi hlavní složky, jejichž obsah je vší než 5 % všech složek, patří portlandsk slínek (K), mlet zsadit vysokopecní struska (S), velmi jemn kemiit ulet (D), pucolány (přírodní P, pmyslov - přírodní kalcinovan Q), popílky (kemiit V, vpenat W), kalcinovan břidlice (T) a vápence (L, LL).

Jako dopluj složka se ke slínku v množství cca 5 % přidv dihydrát síranu vápenatého, sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. M funkci regulátoru tuhnutí. Ostatn přidavn složky se dávkují v množství do 5 % hmotnosti všech hlavních složek. Jako přísady se používájí látky pro usnadnn výroby nebo propravu vlastností cementu. Jejich obsah nepřekročí 1 % hmotnosti cementu. [12, 14, 69]

2. SMĚSNÉ PORTLANDSKÉ CEMENTY

Ke směsným portlandským cementům se řadí takové cementy s přimísenou přísadou, které mají vlastnosti již nevyhovující všeobecným normám pro portlandský cement. [4]

Portlandské cementy směsné obsahují kromě slínku i další složku přidávanou v minimálním množství 5 %. [33, 35]

Tyto složky mohou být:

- latentně hydraulické (struska), které se svým chemickým složením blíží cementu, obsahují ale navíc MgO , jsou ale jinak mineralogicky uspořádány
- hydraulicky aktivní (přírodní a umělé pucolány)
- inertní

Mezi v České republice nejčastěji používané složky patří struska, popílek, křemičité úlety a vápenec. Tabulka 4 ukazuje zastoupení těchto složek a portlandského cementu v různých typech portlandských směsných cementů. [14]

Směsné portlandské cementy se používají jednak za účelem snížení ceny cementu a snížení emisí CO_2 vzniklých při výrobě slínku, ale získává se tím navíc možnost volby nejvhodnějšího druhu cementu pro konkrétní konstrukci s ohledem na hospodárnost a trvanlivost stavby.

Tabulka 4: Portlandské cementy směsné [69]

Druh CEM II	Značení	Obsah slínku [%]	Obsah složky [%]	Druh složky (její označení)
Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	Struska (S)
	CEM II/B-S	65-79	21-35	
Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-94	6-10	Křemičitý úlet (D)
Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94	6-20	Přírodní pucolán (P)
	CEM II/B-P	65-79	21-35	
	CEM II/A-Q	80-94	6-20	Kalcinovaný pucolán (Q)
	CEM II/B-Q	65-79	21-35	
Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	6-20	Křemičitý popílek (V)
	CEM II/B-V	65-79	21-35	
	CEM II/A-W	80-94	6-20	Vápenatý popílek (W)
	CEM II/B-W	65-79	21-35	
Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T	80-94	6-20	Kalcinovaná břidlice (T)
	CEM II/B-T	65-79	21-35	
Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80-94	6-20	Vápenec s TOC* < 0,5 (L)
	CEM II/B-L	65-79	21-35	
	CEM II/A-LL	80-94	6-20	Vápenec s TOC ≥ 0,2 (LL)
	CEM II/B-LL	65-79	21-35	
Portlandský směsný cement	CEM II/A-M	80-94	6-20	Kombinace složek
	CEM II/B-M	65-79	21-35	
*TOC - celkový organický uhlík				

3. PŘÍMĚSI DO PORTLANDSKÉHO CEMENTU

3.1. Struska

Struska vzniká jako vedlejší produkt výroby železa ve vysokých pecích. Vsázku vysoké pece tvoří vždy koks jako palivo a samozřejmě železná ruda s jistým obsahem hlušiny obsahující křemen, jílovinu, sádrovec a další sloučeniny. Prvky hlušiny negativně ovlivňují kvalitu produkovaného železa. Proto se ke vsázce přidává i vápenec jako struskotvorná přísada, která nad teplotou 1700 °C reaguje s koksem a složkami hlušiny za vzniku vysokopecní strusky. Ta díky nižší měrné hmotnosti plave na povrchu tekutého surového železa. Na výrobu cementu je nutné zajistit amorfni charakter strusky, který se docílí jejím rychlým ochlazením (granulací). Při pozvolném chlazení struska krystalizuje a klesá její latentní hydraulita. Struska se chladí v centralizovaných granulacních zařízeních, má formu hrubého písku, přičemž velikost granulí nepřesáhne 30 mm. [6, 9, 12, 14]

Z chemického hlediska struska obsahuje převážně CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO, TiO₂, event. FeO a siřičitou síru. Minimální podíl skelné fáze má být 67 %. Kvalitu a vhodost strusky pro výrobu směsného cementu posuzujeme podle hodnoty tzv. modulu zásaditosti M_Z , který se vypočítá podle vztahu

$$M_Z = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_3 + SiO_2}$$

Výpočetní vztah 10: Výpočet modulu zásaditosti M_Z strusky

Kyselá strusky s $M_Z < 1$ se po zpěnění využívají pro výrobu lehké výplně do betonu. K výrobě směsného cementu jsou vhodné zásadité granulované vysokopecní strusky s $M_Z > 1$, kterým je zajištěna jejich dostatečná hydraulita. Dále je důležitá dobrá melitelnost, vlhkost do 10 až 15 % a stejnoměrnost. [2, 4, 14]

Vlastnosti strusky jsou ovlivněny chemickým složením, mineralogickým složením a uspořádáním její struktury. Primárně závisí na složení rudy a koksového popela, druhu vyráběného železa a způsobu chlazení. K hlavním minerálům zásadité strusky se řadí gehlenit, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, ackermanit, 2CaO·MgO·2SiO₂, melilit (pevný roztok gehlenitu s akermanitem), merwinit, 3CaO·MgO·2SiO₂, belit, 2CaO·SiO₂, wollastonit, β-CaO·SiO₂ a/nebo pseudowollastonit, CaO·SiO₂, rankinit, 3CaO·2SiO₂, monticellit, CaO·MgO·SiO₂, spinel, MgO·Al₂O₃, příp. forsterit, 2MgO·SiO₂ a sulfidy. Bazicitu strusky zlepšují oldhamit, CaS, naopak ke škodlivinám patří rozpad způsobující pyrrhotin, FeS, a alabandit, MnS. Za optimální složení strusky se považuje obsah CaO_{min} = 45 %, SiO_{2max} = 32 %, Al₂O_{3min} = 13 % a MnO_{max} = 3 %. [4, 12]

Struska je latentně hydraulická látka, tzn. sama o sobě hydraulická není, resp. tvrdne velice pomalu, ale stačí vnější impuls realizovaný tzv. budičími přísadami (budiči, aktivátory),

aby těchto vlastností nabyla. Buzení probíhá zásadami (alkalické) nebo sírany (v případě obsahu strusky vyšším než 80 %). Např. použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jako budiče vznikají hydratací strusky převážně vápenaté hydrosilikáty. Struska buzená sádrovcem zase hydratuje za vzniku AFt a AFm fází a také C-S-H fází. Množství potřebné k vybuzení latentní hydraulicity strusky je daleko menší než v případě pucolánů. [2, 4, 6, 12, 14]

Struska se mele za sucha nebo výhodněji za mokra buď samotná, nebo s budiči. Při mokrému způsobu se pomletá struska (bez budičů) může ve formě kaše skladovat až 2 týdny, aniž by se zkazila. [4]

Struskoportlandské cementy se vyznačují oproti portlandským cementům pomalejším nárůstem pevností, vyšší odolností proti agresivním chemickým vlivům, nižším vývinem hydratačního tepla, vyšší odolností proti vyšším teplotám a naopak nižší odolností vůči mrazu. S výhodou se jich využívá pro masivní stavby. Protože je struska světlá, struskoportlandské cementy jsou také oproti portlandským cementům světlejší. [4, 12, 14]

3.2. Popílek

Elektrárenské popílký jsou odpady spalovacího procesu. Získávají se mechanickým nebo elektrostatickým zachycováním prachových částic, které jsou strhávány kouřovými plyny z topenišť tepelných elektráren. [5]

Popílký se řadí mezi tzv. pucolány, tj. látky, které obsahují výrazný podíl amorfního SiO_2 , které je schopno v přítomnosti vody a zásady, nejčastěji $\text{Ca}(\text{OH})_2$, reagovat za vzniku nových hydratačních produktů blízkých svým fázovým složením hydratačním zplodinám alitu a belitu. Při této reakci pak dochází i ke zpevnění dané soustavy. [2, 6]

Běžně se popílký dělí na:

- klasické vysokoteplotní
 - křemičité
 - vápenaté
- fluidní
 - úletové
 - ložové, též označované jako filtrové. [63]

3.2.1. Klasický vysokoteplotní popílek

Klasický popílek tvoří nejčastěji kulová zrna o velikosti 5 až 90 μm . Rozlišuje se popílek získaný spalováním černého, popř. kvalitního hnědého uhlí (křemičitý) a hnědého uhlí nebo lignitu (vápenatý). Kvalitnější a méně znečištěný ($\text{CaO} < 10 \%$) černouhelný popílek má pravidelná kulovitá zrna stálých vlastností, naopak hnědouhelný popílek je tvořen částicemi nepravidelného tvaru, má podíl CaO vyšší než 10 % a nestálé vlastnosti. [4, 5, 6, 9, 12, 14, 65]

Nejobvyklejší chemické složení elektrárenských vysokoteplotních popílků vystihuje Tabulka 5.

Tabulka 5: Chemické složení vysokoteplotních popílků [5]

Oxid	Obsah [%]
SiO ₂	40-60
Al ₂ O ₃	15-35
Fe ₂ O ₃	4-10
TiO ₂	0,5-5
CaO	2-8
MgO	1-3
K ₂ O + Na ₂ O	1-5

Z hlediska mineralogického složení jsou tvořeny převážně skelnou fází s dominantním zastoupením amorfního oxidu křemičitého, β -křemenem a/nebo vysokoteplotním cristobalitem a tridymitem, SiO₂, mullitem, 3Al₂O₃·2SiO₂, hematitem či maghemitem, Fe₂O₃, rutilem či atanasem, TiO₂, a zbytkovým podílem organických látek. Obsah skelné fáze se pohybuje v rozmezí 60 až 80 %. Pucolánové vlastnosti popílků závisejí právě na obsahu skelné fáze a podílu SiO₂ v ní. [12, 16]

Majoritně se popílků zpracovávají přímo bez jakékoli úpravy, popřípadě se lehce přemílají. Popílků jsou v podstatě odpadní látky, a jako takové mohou vykazovat proměnlivé chemické, mineralogické a granulometrické složení, které závisí na druhu a jemnosti spalovaného uhlí, typu topeniště, technickém řešení spalování a způsobu odlučování. [4, 11]

Základní požadavky na popílků jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6: Základní požadavky na klasický vysokoteplotní popílek [15]

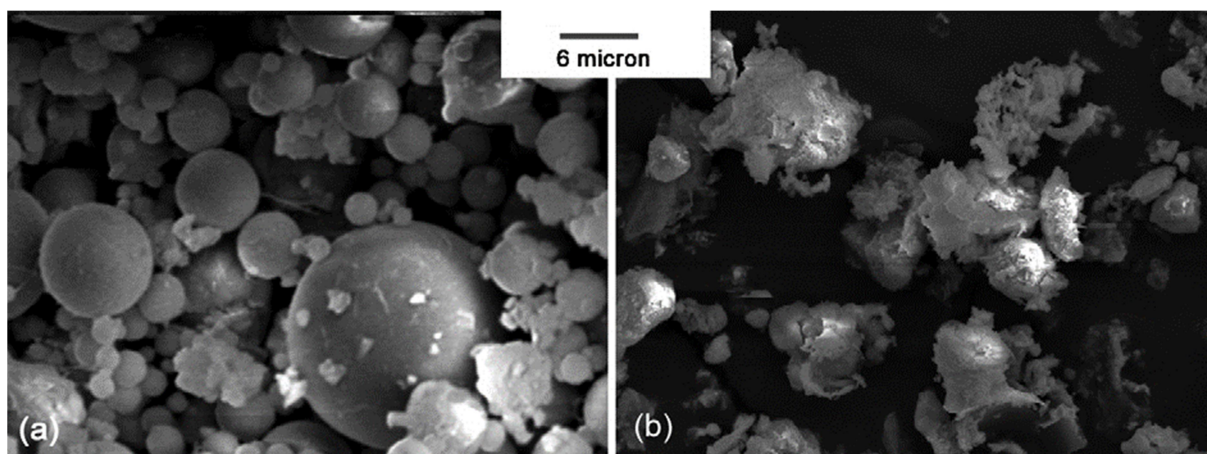
Parametr	Hodnota
Ztráta sušením	< 1 %
Ztráta žháním	< 4 %
Obsah SiO ₂	> 40 %
Obsah celkové síry	< 3 %
Obsah radioaktivních nuklidů	< 150 Bq kg ⁻¹

Klasický vysokoteplotní popílek se již tradičně s výhodou přidává do stavebních materiálů spojovaných cementem k vylepšení jejich technických vlastností a k nahrazení pojiva. Popílek zlepšuje čerpatelnost a homogenitu čerstvého betonu a odolnost ztvrdlého betonu proti působení vody. Je vhodný k úpravě granulometrie kameniva do betonu. Sice snižuje počáteční pevnosti betonu, ale přibližně po jednom roce hydratace konečné pevnosti vyrovnává. Zpomaluje proces karbonatce betonu, snižuje vývin hydratačního tepla a následky alkalicko-křemičité reakce, omezuje smršťování a zvyšuje odolnost vůči působení agresivního chemického prostředí, především síranů a chloridů. Je ale méně odolný proti cyklickému zmrazování a rozmrazování. [2, 4, 6, 15, 32, 33]

3.2.2. Fluidní popílek

Fluidní popílek je pevný minerální zbytek po spalování směsi jemně mletého uhlí s přísadou vápence, resp. dolomitu na fluidním roštu (ve vznosu) při teplotě přibližně 850 °C, což je teplota nižší než při klasickém spalování (1400 až 1600 °C). Díky velkému povrchu práškového materiálu je proces hoření velmi rychlý a snadno regulovatelný. Vápenec se k uhlí přidává za účelem přímého odsíření spalin ve spalovacím prostoru, kde na sebe váže ekologicky nežádoucí oxid siřičitý SO_3 . Dochází také k výrazné redukci emisí NO_x . [31, 63, 64]

Popílek se označuje buď jako ložový, který se odebírá přímo z prostoru ohniště, anebo úletový, ten se získává z odlučovačů (elektrofiltrů). Ložový popílek tvoří zrna o maximální velikosti 2 mm se střední velikostí zrn 0,25 mm. Úletový (též označován jako filtrový) popílek je vůči ložovému jemnější, je tvořen zrny s maximální velikostí do 0,25 mm a střední velikostí přibližně 0,05 mm. Zrna jsou obtížně melitelná a mají nepravidelný tvar. Rozdíl ve tvaru klasického vysokoteplotního a fluidního popílku lze vidět na Obrázku 5. [15, 16, 34, 46, 65, 67]



Obrázek 5: Snímky z elektronové mikroskopie klasického vysokoteplotního (a) a fluidního popílku (b) [46]

Oproti klasickým vysokoteplotním popílkům se ty fluidní svým chemickým, mineralogickým i granulometrickým složením velmi liší. Tato složení navíc kolísají v závislosti na druhu přidávaného vápence, druhu spalovaného uhlí, procesu spalování a druhu popílku. Kvůli nižší teplotě spalování je v popelu přítomné volné nezreagované CaO ve formě aktivního měkce páleného vápna v množství 15 až 35 %. Fluidní popílký také obsahují více SO_3 (7 až 18 %) a málo taveniny. Také ztráta žíháním je vyšší (až 15 %). Významným indikátorem kvality fluidního popílku je obsah zbytkového uhlíku. [15, 32, 45, 63]

Co do mineralogického složení fluidních popílků, jsou tvořeny převážně amorfni hlinitokřemičitanovou fází a křemenem, zodpovědnými za pucolánovou reakci, dále anhydritem AH II, volným vápnem CaO , popřípadě působením vlhkosti sekundárně vzniklým

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaCO_3 . [2, 6, 16]

Rozdíl mezi klasickým vysokoteplotním a fluidním popílkem lze nalézt také v tom, že vysokoteplotní popílek se chová pouze jako pucolán, kdežto již při rozmíchání samotného fluidního popílku s vodou dochází i díky jeho vysokému specifickému povrchu v přítomnosti síranů vlivem vysokého obsahu volného vápna a anhydritu ke zpevnění za vzniku ettringitu, eventuálně sádrovce v pojivu. Tyto minerály jsou ale nežádoucí z důvodu jejich termodynamické nestability. Proto je dnes použití fluidního popílku velmi limitováno. [15, 16, 32, 68]

Svým chemickým složením se fluidní popílký blíží k portlandským cementům, mohly by tedy být potenciálně využity pro výrobu směsných cementů. [16]

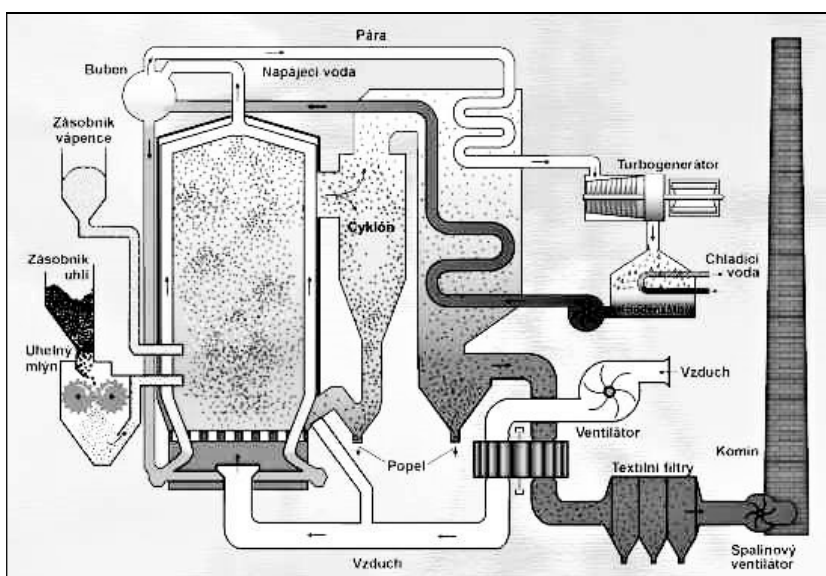
V současnosti je využití fluidních popílků ve stavebnictví omezeno pouze na stavby silnic, dálnic, letišť a při zemních pracích. Zatím je možné využít fluidní popílek například pro výplně, tmely, stabilizáty, solidifikaci nebezpečných odpadů, zrnité plnivo, umělé spékané kamenivo, minerální vlákna, cihlářské výrobky, beton, pórobeton, maltoviny a cement. Výzkum jeho širšího uplatnění je vzhledem k ekologickým problémům řešeným zájmem současné doby. Využitím fluidního popílku by rovněž došlo k ekologickým i ekonomickým výhodám díky úspoře přírodních zdrojů, klasických materiálů a pojiv a nenutnosti skládkování. [15]

3.2.2.1. Fluidní kotle

Provozní schéma fluidního kotle je zachyceno na Obrázku 6. Fluidní kotle při teplotě 700 až 900 °C spalují tuhá paliva ve fluidní vrstvě, tzn. palivo (nejčastěji práškové uhlí) je udržováno ve vznosu prudem vzduchu proudícím přes pórovité dno, tzv. fluidní rošt a chová se jako vroucí kapalina. Fluidní vrstva je tvořena palivem, odsiřovacím médiem (nejčastěji vápenec) a inertní přísadou pro stabilizaci fluidní vrstvy (např. písek). [20, 21]

Částice paliva jsou obaleny vzduchem, čímž je proces hoření velmi rychlý a snadno regulovatelný. Účinnost fluidních kotlů dosahuje hodnoty přibližně 93 %. [20, 21]

Mezi výhody spalování ve vznosu patří kromě energetických úspor a vyšší účinnosti procesu též redukce NO_x ve spalínách vyplývajících z nižší teploty spalování, možnosti spalování odpadů a méně hodnotných paliv, zmenšení rozměrů kotle z důvodu vyššího zatížení roštové plochy také to, že odsíření spalin probíhá ještě na konci kotle a není tedy třeba přídatného odsiřovacího zařízení. Fluidní kotle jsou však citlivější na granulometrii paliva. [21]



Obrázek 6: Schéma fluidního kotle [20]

V České republice je ve čtyřech uhelných elektrárnách společnosti ČEZ (Hodonín, Ledvice, Poříčí a Tisová) provozováno celkem 8 fluidních kotlů s celkovým elektrickým výkonem 564 MW, viz Tabulka 7. [31, 34]

Tabulka 7: Výkon českých kotlů s fluidním spalováním uhlí [31]

Elektrárna	Výkon [MW]
Hodonín	1x 50 MW, 1x 55 MW
Ledvice	1x 110 MW
Poříčí II	3x 55 MW
Tisová I	1x 171 MW, 1x 12,8 MW

V elektrárnách Tisová a Poříčí se fluidní popílek využívá na stabilizát, v Ledvicích na stabilizát a pro rekultivaci vytěženého lomu Fučík. V Hodoníně zase kromě jiného k částečné náhradě písku a zeminy, pro zásypy výkopů, pro výrobu betonových směsí a jako podkladní vrstva komunikací. [34]

3.3. Křemičité úlety

K pucolánům se řadí i křemičité úlety, které vznikají při redukcí křemene o vysoké čistotě uhlí při výrobě ferrosilicia, FeSi, nebo křemíku, Si. Sestává z velmi jemných kulovitých částic amorfního SiO_2 o velikosti 0,1 až 2 μm (přibližně 100x menší než zrna cementu), jehož hmotnostní obsah tvoří 90 až 97 %. Vzhledem k velmi vysokému měrnému povrchu 15000 až 25000 $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ zvyšuje potřebné množství záměsové vody, je tedy vhodné použití plastifikátorů. Použitím křemičitých úletů je dosahováno ve srovnání s portlandským cementem vyšší hutnosti, a tedy delší trvanlivosti a vyšší odolnosti proti průsaku a vyšších konečných pevností. [3, 6, 9, 14]

3.4. Vápenec

Pro portlandský cement s vápencem se používá drcením či mletím vzniklý vápenec, který obsahuje více než 75 % CaCO_3 a jíly tvoří podíl do 1,2 g/100 g. Celkový obsah organického uhlíku je v případě cementu L maximálně 0,2 % hmotnosti, u cementu s označením LL maximálně 0,5 % hmotnosti. [14, 69]

Vápenec nemá pucolánové vlastnosti, je to chemicky neaktivní jemnozrnná látka. V betonu slouží jako filler. [6, 9]

Jemně mletý vápenec sice mírně negativně ovlivňuje konečné pevnosti betonu, ale má pozitivní vliv na zpracovatelnost a hutnost, snižuje hydratační teplo betonu a redukuje nebo přímo odstraňuje odlučivost vody. [4, 33]

4. AFT FÁZE

Aft ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$) fáze lze popsat obecným vzorcem $[\text{Ca}_2(\text{Y})(\text{OH})_6]\text{X}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde $x \leq 2$, Y reprezentuje kation, nejčastěji Al^{3+} , Fe^{3+} nebo také Cr^{3+} , X zastupuje vázaný anion, kterým může být kupříkladu CO_3^{2-} nebo SO_4^{2-} , méně častěji SeO_4^{2-} nebo CrO_4^{2-} . Pojem Aft odpovídá třem molekulám CaX, vzorec lze zobecnit na $\text{C}_3(\text{A},\text{F})3\text{CX}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde $y = x + 30$. Aft fáze jsou tvořeny za podobných podmínek jako AFm fáze. Nejvýznamnějším reprezentantem Aft fází je ettringit, $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, který vzniká při rané hydrataci většiny portlandských cementů. Do skupiny Aft fází je řazen také thaumasit, $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{CaSO}_4\cdot \text{CaCO}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, ve kterém je ve srovnání s ettringitem kation Al^{3+} nahrazen Si^{4+} a vedle síranového anionu se ve struktuře vyskytuje i vázaný uhličitanový anion CO_3^{2-} . [13, 49, 65]

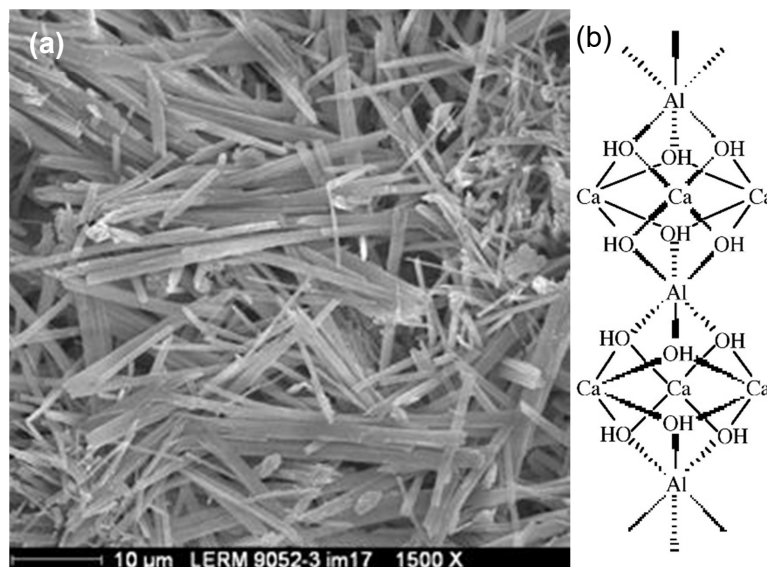
Aft fázím jsou podobné AFm fáze, které se označují obecným vzorcem $[\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2\text{X}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Mezi ně náleží kupříkladu monosulfát, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Friedelův komplex, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a karbonátový komplex, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. [2]

4.1. Ettringit

Ettringit, trisulfát neboli Candlotova sůl je název pro minerál po chemické stránce odpovídající síranu hlinitovápennatému, $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, resp. $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Jeho nejběžněji používaný název vznikl podle lokality objevu v Ettringenu v Německu. [19]

Krystaly ettringitu (viz Obrázek 7 (a)) jsou z makroskopického pohledu bezbarvé nebo bílé jehličky o hustotě $1,77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ s tvrdostí na Mohsově stupnici přibližně 2-2,5. Mají délku 20 až 30 μm a průměr 2 až 4 μm . [18, 19, 28]

Jeho hexagonální strukturu (viz Obrázek 7 (b)) tvoří zdvojený řetězec složený ze šesti skupin OH^- navázaných na vápenatých iontech, tato perioda identity je ohraničena kationty Al^{3+} . Ve struktuře jsou dále chemicky vázány 3 skupiny SO_4^{2-} a 2 molekuly H_2O . Ve volném prostoru struktury je navíc fyzikálně vázáno 12 molekul H_2O . [2, 18]

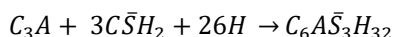


Obrázek 7: Tvar krystalů ettringitu (a) a jeho mikroskopická struktura (b) [26, 30]

Protože ettringit vykazuje ve srovnání s velmi podobným minerálem thaumasitem, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, množinu téměř identických mezimřížkových vzdáleností d_{hkl} , je vzájemná identifikace těchto dvou minerálů pomocí metody RTG-difrakční analýzy mimořádně obtížná. [2]

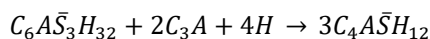
Ettringit je mnohem méně rozpustný než sádra, je tedy odolnější vůči sušení, resp. vlhčení, a může dosahovat daleko vyšších hodnot tlakových pevností. [61]

Ettringit je běžně přítomný v hydratovaném portlandském cementu. Tam vzniká jako nutný a žádaný produkt reakce C_3A se sírany - regulátorem tuhnutí (sádrovcem), který se proto do cementu záměrně přidává. C_3A totiž při hydrataci cementu reaguje velmi prudce, a cement by nebylo možné v reálném čase zpracovat. Mluvíme o tzv. primárním ettringitu, jehož vznik popisuje Reakce 2. [2, 28]



Reakce 2: Vznik primárního ettringitu

Po několika dnech dochází k jeho pozvolné přeměně na již stabilní monosulfát podle Reakce 3.



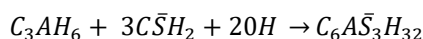
Reakce 3: Samovolná přeměna ettringitu na monosulfát

Ettringit ale může vznikat i později, v již zatvrdlém cementovém tmelu vystaveném působení rozpustných síranů či síranových vod, jako tzv. sekundární ettringit. Při krystalizaci vyplňuje póry, zpočátku pozitivně ovlivňuje hutnost struktury. Pokud ale nově vznikající krystaly, které mají objem 8x až 11x větší než reaktanty, nemají dostatek prostoru, narůstá krystalizační tlak (může dosahovat hodnot až 8 MPa), ten překročí tahovou pevnost matrice (3 až 4 MPa), vznikají trhliny a může dojít až k destrukci struktury. [2, 47, 58]

Morfologie krystalů ettringitu může být různá s ohledem na dostupný prostor a podmínky růstu. [56]

Tvorba sekundárního ettringitu může mít různé příčiny. Jednou z možností je vysoká teplota při hydrataci cementu, např. při vysokém vývinu hydratačního tepla anebo při protěplování betonu. Při vysoké teplotě (70 °C) vzniká na úkor ettringitu monosulfát, který se po poklesu teploty začne přeměňovat opět na ettringit, ale okolní hmota je již zatvrdlá (proces konverze trvá dny až roky). Dochází tedy k vnitřnímu pnutí a destrukci struktury. [28, 56, 65]

Vznik sekundárního ettringitu může být také nežádoucím důsledkem reakce cementu se síranovými ionty přítomnými přímo ve složkách betonu nebo v okolním (agresivním) prostředí. Zdrojem síranů v betonu může být např. přímo cement, zpomalovače tuhnutí, popř. kamenivo nebo záměsová voda. Vnější agresivní prostředí působí nejčastěji ve formě roztoku. Při nadměrné kontaminaci sírany dochází k reakci mezi hydratovanými kalciumsilikáty podle Reakce 4. [28, 65]



Reakce 4: Vznik sekundárního ettringitu

Zapříčinit vznik sekundárního ettringitu však může i výskyt mikrotrhlin, střídání vlhkosti a vysoký obsah alkálií v betonu. [28]

Riziko vzniku sekundárního ettringitu lze redukovat použitím cementu s omezeným obsahem C_3A , tzv. síranovzdornými cementy, a nižším vodním součinitelem.

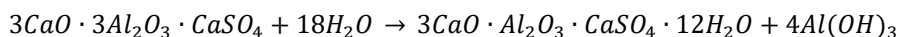
4.1.1. Syntéza ettringitu z yeelimitu

Yeelimit, též známý pod označením Kleinův komplex, je minerál o složení $Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$, také $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, zkráceně $C_4A_3\bar{S}$. Svůj název nese podle izraelských přírodních nalezišť Har Yeelim a Nahal Yeelim. [24, 25]

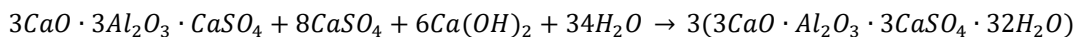
Krystaluje v kubické soustavě. Tvoří bílé nebo bezbarvé krystaly o hustotě $2,61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. [24, 25]

Je hlavní součástí (obsah yeelimitu > 50 % hm.) kalciumsulfoaluminátových cementů (CSA) a klíčovou fází (obsah yeelimitu > 25 % hm.) sulfobelitických cementů. Samotný nebo s portlandským cementem je používán kvůli své odolnosti vůči hydratačnímu smrštění. Vypaluje se při teplotě okolo 1250 °C, což snižuje energetickou náročnost jeho výroby a redukuje také množství emisí CO_2 o cca 35 %. [38, 39, 41, 52]

Yeelimit se vyrábí výpalem směsi vápence, bauxitu a síranu vápenatého (sádrovce) při teplotě přibližně 1200 °C. V přítomnosti vody reaguje za vzniku monosulfoaluminátu a hydroxidu hlinitého, viz Reakce 5. Yeelimit v přítomnosti vápenatých a síranových iontů hydratuje za vzniku ettringitu podle Reakce 6. Když dojde k vyčerpání sádrovce, stane se dominantní reakcí tvorba monosulfátu. [43, 44, 64]



Reakce 5: Vznik monosulfátu



Reakce 6: Hydratace yeelimitu za vzniku ettringitu

Je známo, že při molárním poměru $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ku yeelimitu větším než 2,0 probíhá pouze Reakce 6. Nicméně, někteří autoři [37, 63, 64, 65] v rozporu s tímto faktem uvádí, že dochází ke vzniku směsi AFt a AFm fází. [39]

Kinetika hydratace yeelimitu závisí nejen na vodním součiniteli a rozpustnosti přidavného zdroje síranů, ale také na polymorfismu yeelimitu. [39]

4.2. Thaumasit

Vedle ettringitu je ze skupiny AFt fází nejvýznamnější thaumasit charakterizovaný vzorcem $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, popřípadě $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. [2, 23]

Thaumasit je tedy strukturně a krystalograficky stejný jako ettringit, pouze Al^{3+} je substituováno Si^{4+} a namísto 2 molekul H_2O a 3 molekul SO_4^{2-} je v mezerách po dvou molekulách CO_3^{2-} a SO_4^{2-} . Z uvedeného plyne jejich snadná záměna a obtížná identifikace, následně nutnost důkladného průzkumu krystalografie a ostatních fyzikálně chemických vlastností obou těchto AFt fází. [2]

Stejně jako ettringit je i thaumasit projevem síranové koroze. [51]

Příprava thaumasitu je ale náročnější než příprava ettringitu. Jednou z možností je využití podobnosti thaumasitu s ettringitem. Protože ettringit vzniká hydratací yeelimitu, který je krystalograficky podobný ternezitu, předpokládá se, že hydratací ternezitu by analogicky mohl vznikat thaumasit. Jinou možností je příprava s pomocí alitu, C_3S . [51]

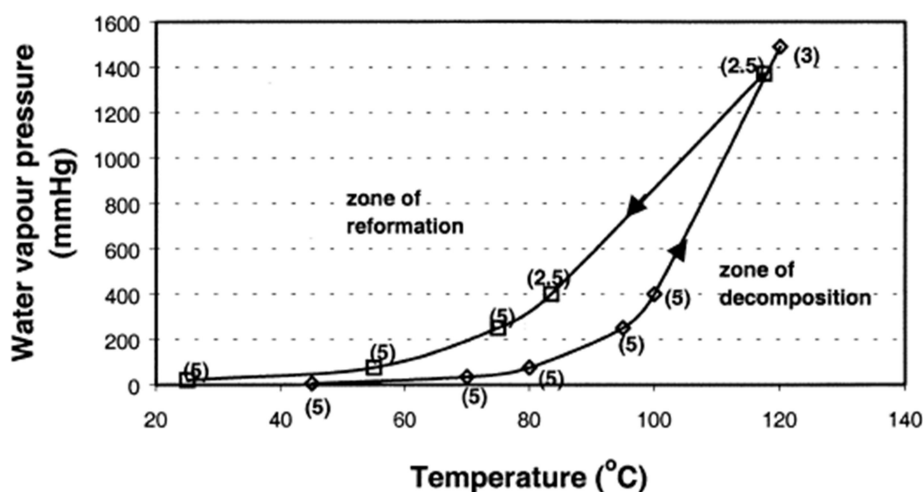
5. TERMODYNAMICKÁ STABILITA ETTRINGITU – SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ

Přestože dekompozice ettringitu byla již předmětem mnoha studií, rozkladná teplota ettringitu ani mechanismus a kinetika této reakce nejsou zatím zcela ujasněny. Často se závěry prací různých autorů dokonce mírně liší.

Taylor a kol. [58] říká, že ettringit je vnitřně nestabilní při již zmíněné teplotě (viz kapitola 4.1) překračující cca 70 °C. V případě přítomnosti dostatečného množství sulfátu je tato hranice posunuta až k cca 90 °C. [58]

Zhou a Glasser [61] se shodují s všeobecně planým tvrzením, že ettringit je nestabilní za zvýšené teploty. Kupříkladu je méně stabilní než hydrogarmet, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který se rozkládá při přibližné teplotě 325 °C. Výsledkem jejich práce zachycuje Obrázek 8, který určuje jednak křivku dekompozice ettringitu, jednak hysterezní křivku jeho opětovné tvorby. Vlevo se nachází zóna existence a stability, tzn. ettringit je zde stabilní, a v případě rozkladu na metaettringit se znovu vytvoří ettringit. Napravo je ettringit nestabilní, a pokud dojde k jeho rozkladu, znovu nevznikne. Mezi křivkami je oblast existence ettringitu, v případě jeho rozkladu se již znovu nevytvoří. Zhou a Glasser dále říkají, že metaettringit charakteristicky vzniká při teplotách 50 až 100 °C. Při teplotách 110 až 114 °C vzniká směs rozkladných produktů sádry, vody a amorfni sločeniny, pravděpodobně AFm fáze.

Za velmi nízkých hodnot tlaku vodní páry (6 mm) je primárním rozkladným produktem metaettringit, který ale postupně a samovolně přechází na AFm fázi.

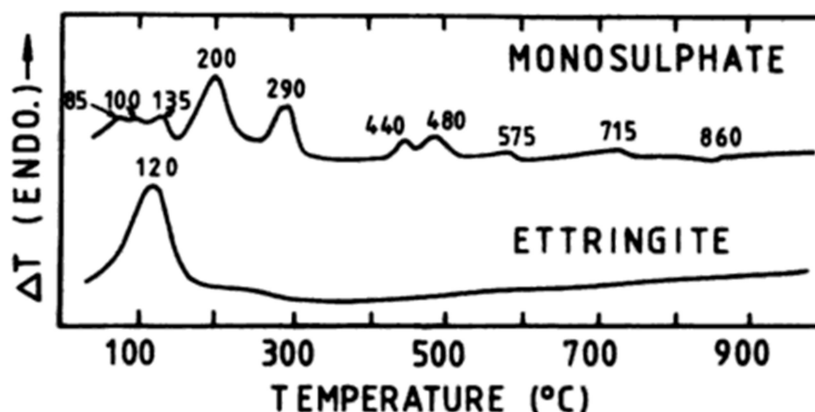


Obrázek 8: Křivky rozkladu ettringitu při různém tlaku vodní páry [61]

Šatava a Vepřek [54] určili spontánní rozklad ettringitu při teplotě cca 125 °C. Některých výsledků dosáhli také Ogawa a Roy [48] při hydrotermálních podmínkách při teplotě 100 °C a vyšší. Hall a kol. [42] zase stanovili počátek rozkladu ettringitu při teplotě 114 ± 1 °C při tlaku vodní páry 1,63 bar (cca 163 kPa). Abo-el-eneinova studie [36] zase

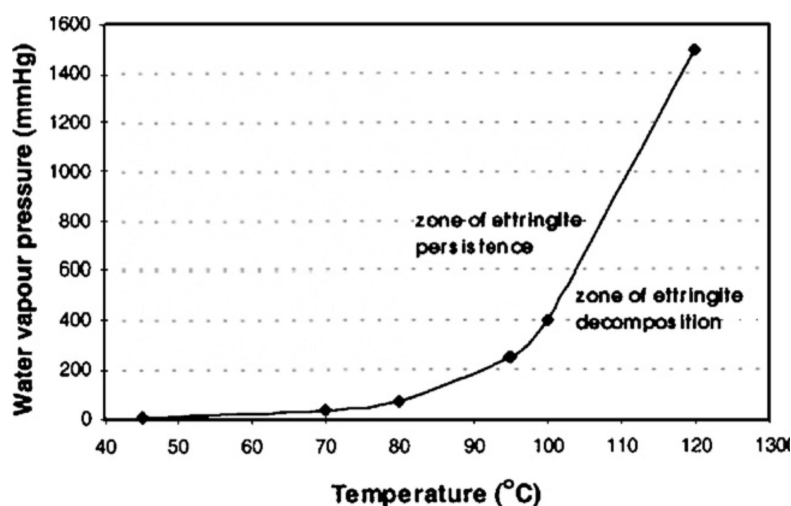
stanovuje hmotnostní úbytek ettringitu při teplotách $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato práce je ale z důvodu absence kontroly tlaku vodní páry považována za méně relevantní.

Rozkladnou teplotu $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ zmiňuje také Taylor [13]. Syntetický ettringit se při vystavení zmíněné teplotě nebo vysokému vakuu stává téměř amorfním. Při běžné vlhkosti začíná ettringit ztrácet vodu při teplotě již $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obrázek 9 znázorňuje typickou křivku termické analýzy. Endoterma se nachází v rozmezí teplot 110 až $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. V případě, kdy je zkoumán ettringit z cementové pasty, dává typicky pík při teplotě 125 až $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

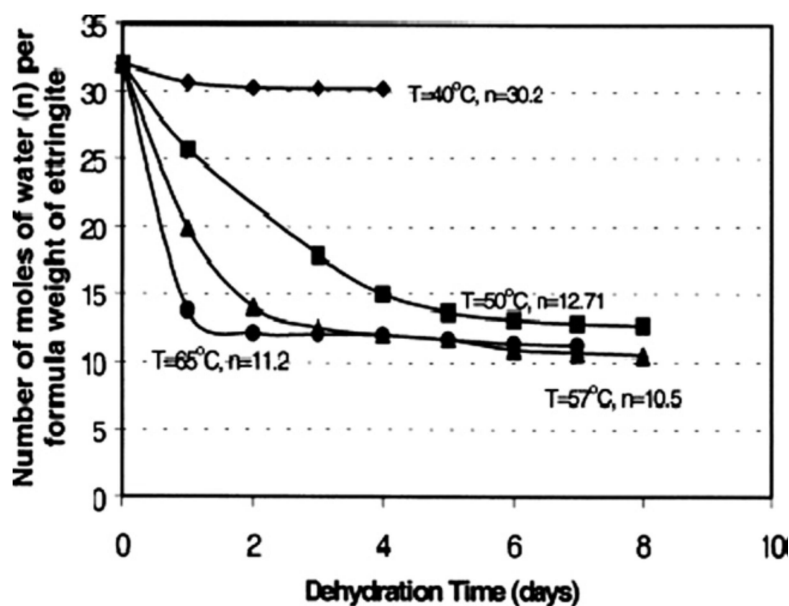


Obrázek 9: Termogram ettringitu a monosulfátu [13]

Stabilitou ettringitu studoval také Purchez a kol. [50]. Tvrdí, že ettringit by mohl být termicky nestabilní v závislosti na tlaku vodní páry při teplotě nižší než $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak ukazuje Obrázek 10. Ettringit se rozkládá za vzniku metaettringitu obsahujícího 10 až 13 molekul vody, množství uvolněné vody je závislé na čase, viz Obrázek 11.



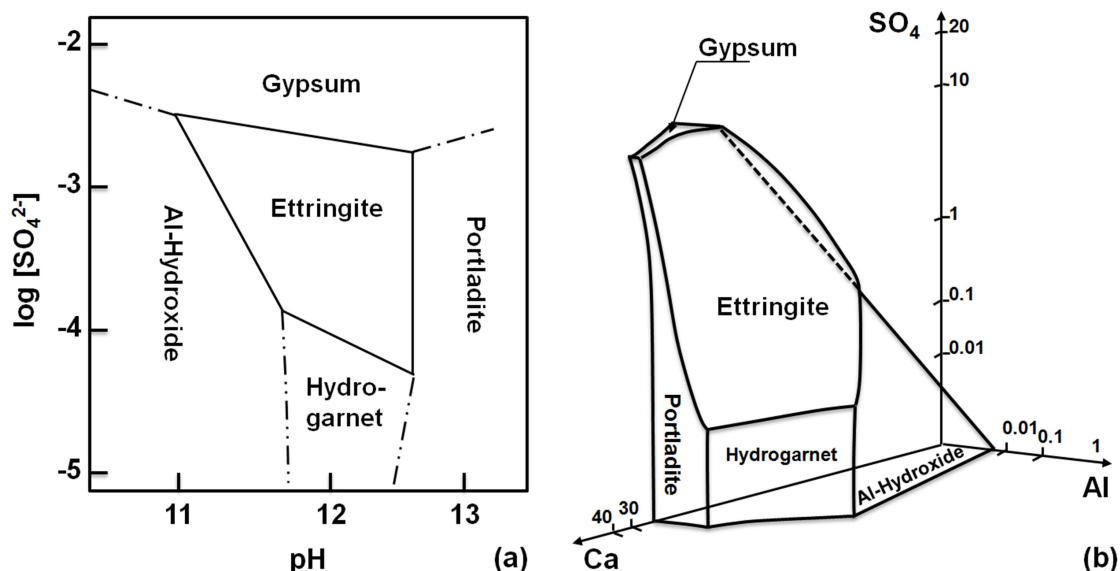
Obrázek 10: Zóny existence ettringitu v závislosti na teplotě a tlaku vodní páry (vlevo zóna existence, vpravo zóna rozkladu ettringitu) [50]



Obrázek 11: Množství vody uvolněné rozkladem ettringitu v časové závislosti [50]

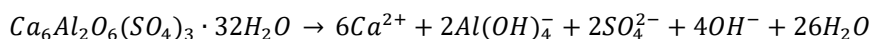
Zhou a kol. [62] zmiňují jako teplotu rozkladu opět rozmezí 114 až 116 °C, a to při tlaku vody více než 760 Torr (přibližně 133,3 Pa). V přítomnosti vody se ettringit rozkládá za vzniku hemihydrátu, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, vody a sloučeniny, podle jejíž poměru $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$ by se mohlo jednat o monosulfát, $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Stabilita ettringitu je mj. závislá na hodnotě pH, jak ukazuje Obrázek 12. Santhanam a kol. [53] říká, že ettringit není stabilní v prostředí chudém na vápno, když hodnota pH klesne pod 11,5 až 12,0. Pod touto hranicí pH se ettringit rozkládá za vzniku sádrovce. Tuto hranici rozšiřuje Shimada a Young [55], kteří tvrdí, že obecně je ettringit stabilní při hodnotě pH 9,0 až 13,4.



Obrázek 12: Graf stability ettringitu (a) v závislosti na pH a koncentraci síranových iontů a (b) na poměru Ca, Al a SO_4 [27]

Stabilitou ettringitu z hlediska jeho rozpustností při 25 °C se zabývali Warren a Reardon [59]. Ti předpokládali, že ettringit disociuje podle Reakce 7.



Reakce 7: Disociace ettringitu

Pravděpodobně nejnovější experiment provedl Hrdina [63], který po 180 dnech hydratace yeelimitu zaznamenal v rentgenogramech zcela neočekávané naprosté vymizení difrakcí ettringitu, které byly nahrazeny difrakcemi sádrovce, kalcitu a gibbsitu. Pomocí prvkové analýzy byl v těchto vzorcích identifikován hydroxid hlinitý v amorní nebo kryptokrystalické formě. Tímto byla značně zpochybněna termodynamická stabilita ettringitu. Pro ověření tohoto rozpadu byl celý hydratační proces zopakován, bohužel se rozpad ettringitu ani tak nepodařilo objasnit. Závěrem práce byl ještě učiněn pokus o syntézu ettringitu hydratací trojsložkové soustavy sestávající z hlinitanového cementu, vápna a sádrovce. Tímto postupem ale vzniklo pouze nepatrné množství ettringitu, proto nebylo možné takto jeho termodynamickou stabilitu ověřit.

II. Experimentální část

CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je ověření termodynamické stability ettringitu. Uvedené zadání reaguje na výsledky předchozí studie, zabývající se přípravou ettringitu způsobem hydratace minerálu yeelimitu. Během zmíněné studie byl totiž zhruba po půlroční expozici ettringitu v laboratorním prostředí zaznamenán jeho rozpad. Jelikož jde o zcela neočekávaný výsledek, klade si práce za úkol výsledky předchozí studie ověřit.

1. METODIKA

Ettringit je vysoce vodnatý minerál, jehož teoretická rozkladná, resp. dehydratační teplota činí za normálních podmínek 180 °C. Je však známo, že počátky rozkladu ettringitu nastávají již při podstatně nižší teplotě kolem 80 °C. Na základě shora uvedených skutečností, tj. vysokého obsahu poměrně volně vázané vody a nízké dehydratační teploty, je možné se domnívat, že při dlouhodobé expozici ettringitu v suchém prostředí, modelově za laboratorních podmínek, může docházet k jeho postupnému rozkladu vlivem evaporace volně vázané vody. Mimo uvedené může termodynamickou stabilitu ettringitu ovlivnit za příhodných vnějších podmínek i interakce s jinými sloučeninami. V této souvislosti se nejčastěji zmiňuje reakce s kalciumsilikáty ve vodním prostředí a za nízkých teplot, vedoucí k jeho transformaci na minerál thaumasit.

Za účelem posouzení validity výše uvedených hypotéz byla experimentální část diplomové práce rozdělena na dvě etapy.

1.1. Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

V této etapě byl dlouhodobě sledován vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu, který byl připraven dvojím způsobem. V prvním případě šlo o proces hydratace yeelimitového slínku, který byl v předchozích pracích ověřen jako možný způsob přípravy ettringitu. Ve druhém případě šlo o přímou syntézu ettringitu z hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého oktaedekahydrátu. Oběma způsoby připravené vzorky ettringitu byly exponovány jednak v prostředí laboratorním a jednak v prostředí nasycené vodní páry. Následně bylo sledováno mineralogické složení takto exponovaných vzorků metodami RTG-difrakční analýzy, event. termické analýzy či elektronovou rastrovací mikroskopií.

1.2. Posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumhydrosilikátů

Pro posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí hydratovaných kalciumsilikátů byly jeho vzorky zhomogenizovány s alitem laboratorně vypáleným z čistých výchozích surovin a takto rozmíchány s vodou. Vzniklé vzorky byly exponovány ve vodním prostředí, a to jednak za nízké teploty ($t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) a jednak za vysoké teploty ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Zmíněná prostředí byla zvolena v návaznosti na souběžnou studii ÚTHD, zabývající se syntézou a termodynamickou stabilitou minerálu thaumasitu. Mineralogické složení takto exponovaných vzorků bylo sledováno v předem zvolených termínech metodou RTG-difrakční analýzy.

2. POSTUP PRÁCE

2.1. Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

2.1.1. Ettringit připravený způsobem hydratace yeelimitového slínku

Pro výpal yeelimitu byla použita tříložková směs, sestávající z vápence p.a., vysokoprocenního sádrovce p.a. a korundu p.a. Při obsahu čisté složky $\text{CaCO}_3 = 99 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 100 \%$ a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 98,6 \%$ činilo dávkování jednotlivých složek:

38,44 % vápence + 39,21 % korundu + 22,35 % sádrovce.

Suroviny byly po vysušení do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C (sádrovec 40 °C) odváženy na laboratorních vahách s přesností vážení $\pm 0,01$ g. Nadávkovaná surovinová směs byla společně s acetonem převedena na suspenzi a takto důkladně rozdužena a zhomogenizována v planetovém mlýnku po dobu 20 minut při 500 otáčkách za minutu. Vzniklý surovinový kal byl následně sušen po dobu 24 hodiny při teplotě 40 °C.

Připravená surovinová směs byla nadávkována do platinových kelímků v množství cca 50 g a následně ručně zhutněna. Výpal surovinové směsi byl realizován v muflové peci již dříve optimalizovaným pálicím režimem: teplota 1200 °C, izotermická výdrž 3 hodiny, nárůst teploty 10 °C/min. Po provedeném výpalu, ukončeném prudkým ochlazením slínku proudem vzduchu, následovalo jeho rozdužení v planetovém mlýnku, které trvalo 20 minut při 500 otáčkách za minutu. Yeelimitový slínek byl vypálen ve třech šaržích, dále značených: vzorek Y0, vzorek Y1 a vzorek Y2.

Jednotlivé šarže byly s vodním součinitelem $w = 0,3$ rozmíchány s vodou na pasty, které byly zaformovány do mikrotrámečků rozměrů 10x10x30 mm a exponovány v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry, viz Obrázek 13. Po předem zvolených termínech byly hydratované vzorky odebírány k RTG-difrakční a termické analýze. Pro tyto analýzy byly vzorky nejprve rozduženy v achátové misce, následně byla přerušena jejich hydratace trojnásobnou izopropanolovou vypírkou a závěrem byly uloženy pro zamezení přístupu vzduchu v ZIP sáčkách.



Obrázek 13: Uložení hydratovaného yeelimitu (a) v laboratorním prostředí a (b) v prostředí nasycené vodní páry

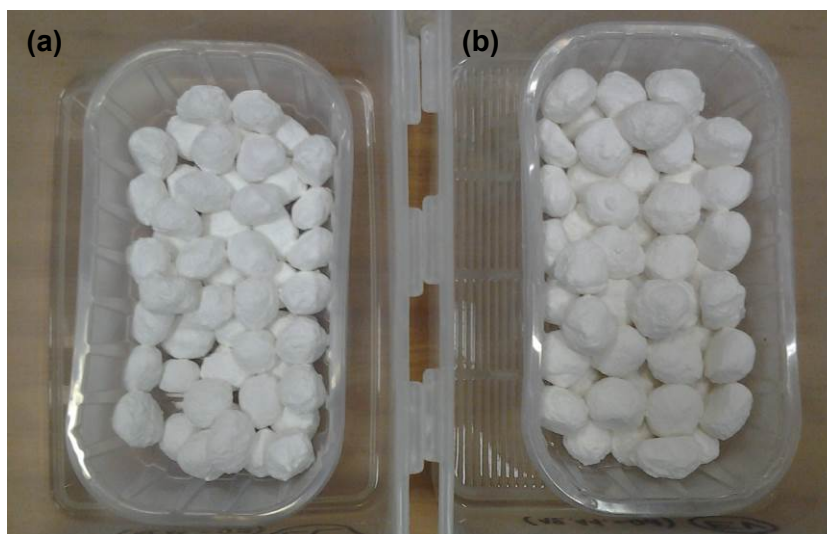
2.1.2. Ettringit připravený přímou syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

Ettringit byl připravován způsobem přímé syntézy oktadekahydrátu síranu hlinitého s hydroxidem vápenatým. Při obsahu čisté složky $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = 99,9 \%$ a $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 98,6 \%$ činilo dávkování jednotlivých složek:

40,96 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 59,04 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Výchozí suroviny nebylo potřebné vzhledem k čerstvé dodávce ve vzduchsuchém stavu předem sušit. Proto byly obě složky přímo nadávkovány odvážením na laboratorních vahách s přesností vážení $\pm 0,01 \text{ g}$ a poté rozdruženy a zhomogenizovány v planetovém laboratorním mlýnku po dobu 1 minuty při 200 otáčkách za minutu. Připravená surovinová směs byla smícháním s vodou při vodním součiniteli $w = 0,88$ převedena na pastu, ze které byla zaformována zkušební tělíska, viz Obrázek 14. Tato byla exponována v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry. Odtud byly vzorky odebírány ke stanovení mineralogického složení metodou RTG-difrakční analýzy a elektronové rastrovací mikroskopie, vše za stejných podmínek a stejným postupem, jak je uvedeno výše.

Vzorky této řady jsou v dalším textu značeny jako: vzorek E.



Obrázek 14: Uložení hydratované směsi hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého oktadekahydrátu (a) v laboratorním prostředí a (b) v prostředí nasycené vodní páry

2.2. Posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumhydrosilikátů

Pro experiment bylo navrženo vytvoření soustavy sestávající ze vzorku ettringitu Y2 (šarže L-Y2 a šarže V-Y2) s laboratorně vypáleným alitem (C_3S) v hmotnostním poměru 2 : 1, tj. 66,67 % vzorku Y2 + 33,33 % alitu.

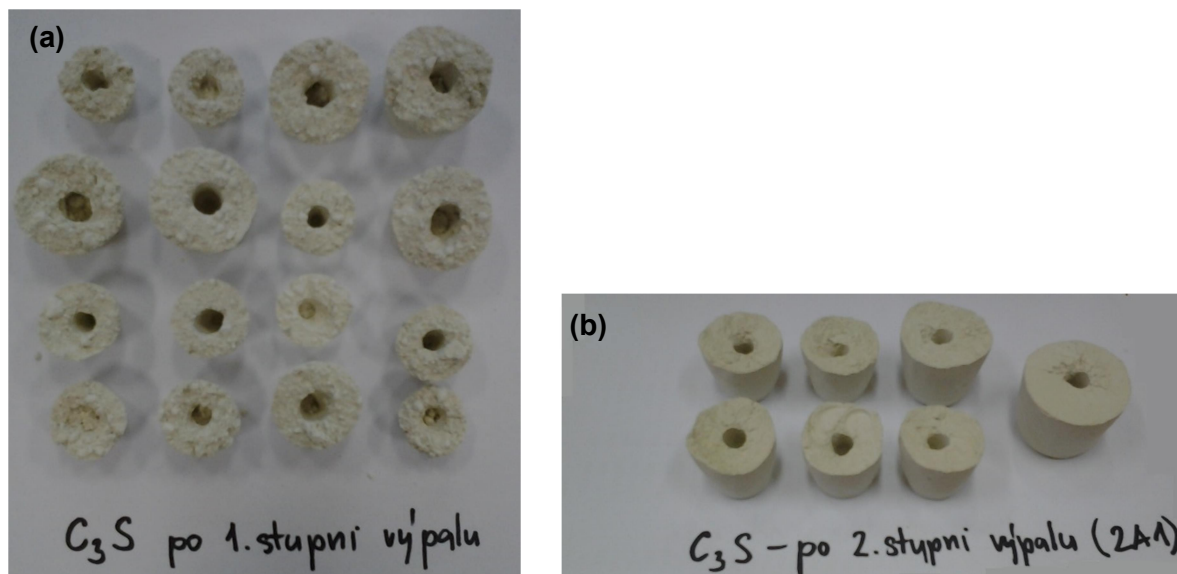
Příprava a výpal alitu (C_3S) se uskutečnily dle postupu popsaného v [60]. Surovinová směs byla sestavena z vápence p.a. a oxidu křemičitého ve formě mikrosiliky p.a. v molárním poměru $CaO : SiO_2 = 3,0$. Při obsahu čistých složek $CaCO_3 = 99 \%$ a $SiO_2 = 96,5 \%$ dávkování složek činilo: 82,97 % vápence + 17,03 % mikrosiliky. Rozdružená a homogenizovaná surovinová směs byla následně dvoustupňově vypálena režimem 1600 °C/2 hod, viz Obrázek 15.

V prvním stupni byla surovinová směs, nadávkovaná bez zhutnění v platinových kelímcích, podrobena výpalu v muflové peci režimem:

- vzestup teploty rychlostí 16 °C/min po dosažení teploty 1000 °C
- izotermická výdrž na teplotě 1000 °C v délce 1 hodiny
- vzestup teploty rychlostí 10 °C/min po dosažení teploty 1600 °C
- izotermická výdrž na teplotě 1600 °C v délce 2 hodiny
- okamžité zchlazení proudem vzduchu
- rozdružení vypálené směsi v planetovém mlýnku po dobu 20 minut a 500 otáčkách za minutu

Ve druhém stupni byla vypálená a rozdružená surovina z prvního stupně, nadávkovaná a zhutněná v platinových kelímcích, vypálena v muflové peci následujícím režimem:

- vzestup teploty rychlostí 13,3 °C/min po dosažení teploty 1600 °C
- izotermická výdrž na teplotě 1600 °C v délce 2 hodiny
- okamžité zchlazení proudem vzduchu
- rozdružení vypálené směsi v planetovém mlýnku po dobu 20 minut a 500 otáčkách za minutu



Obrázek 15: Vzorek C_3S po prvním (a) a po druhém stupni výpalu (b)

Předemletý vzorek ettringitu Y2 byl společně s rozdruženým alitem po nadávkování na laboratorních vahách s přesností vážení $\pm 0,01$ g homogenizován za mokra ($w = 0,47$) v planetovém mlýnku po dobu 1 minuty při 200 otáčkách za minutu. Ze vzniklé pasty byla zaformována zkušební tělíska, která byla následně exponována ve vodním uložení při teplotě $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a při teplotě $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzorky odebírané v předem zvolených časových intervalech byly před vlastní RTG-difrakční analýzou upraveny postupem uvedeným výše.

Vzorky této řady jsou v dalším textu značeny jako: vzorek T.

3. POUŽITÉ PŘÍSTROJE A SUROVINY

3.1. Použité suroviny

Pro přípravu surovinových směsí byly použity tyto suroviny:

- uhličitan vápenatý srážený p.a. CaCO_3 ,
čistota deklarovaná výrobcem 99 %, chloridy 0,05 %, sírany 0,05 %
- hydratovaný síran vápenatý PREGIPS $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – průmyslový sádrovec od firmy Precheza, a.s.,
čistota 98,6 %
- oxid hlinitý, Al_2O_3 – korund,
čistota 100 %
- oxid křemičitý p.a., SiO_2 ,
čistota 96,5 %
- hydroxid vápenatý p.a., $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
čistota 96,0 %
- oktaedekahydrát síranu hlinitého p.a., $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,
čistota 99,9 %

3.2. Použité přístroje

V průběhu práce byly použity následující přístroje:

- váhy KERN KB s váživostí $600 \pm 0,01$ g
- planetový mlýnek FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy z nerezové oceli
- horkovzdušná sušárna BINDER ED, APT line II s nuceným oběhem
- superkantlová laboratorní pec CLASIC 2018S CLARE 4.0
- mlýnek McCrone Micronising Mill
- rentgenový difraktometr Empyrean PANalytical (záření $\text{CuK}\alpha$ $\lambda_{\text{hkl}} = 1,5405980$ Å)
- rastrovací elektronový mikroskop REM Tescan MIRA3 XMU s prvkovou sondou EDX
- diferenciální termická analýza byla provedena na přístroji TGA/8DTA851^e výrobce Mettler Toledo

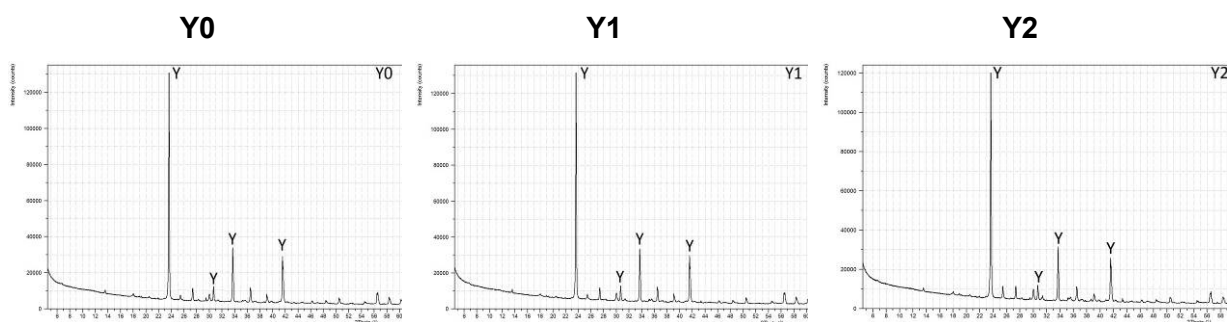
4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

4.1. Vliv vnějšího prostředí na termodynamickou stabilitu ettringitu

4.1.1. Ettringit připravený způsobem hydratace yeelimitového slínku

4.1.1.1. RTG-difrakční analýza

Yeelimitový slínek, vypálený ve třech šaržích Y0, Y1 a Y2, byl nejprve podroben mineralogickému rozboru metodou RTG-difrakční analýzy, viz Obrázek 16.



Obrázek 16: Rentgenogramy yeelimitových slínek

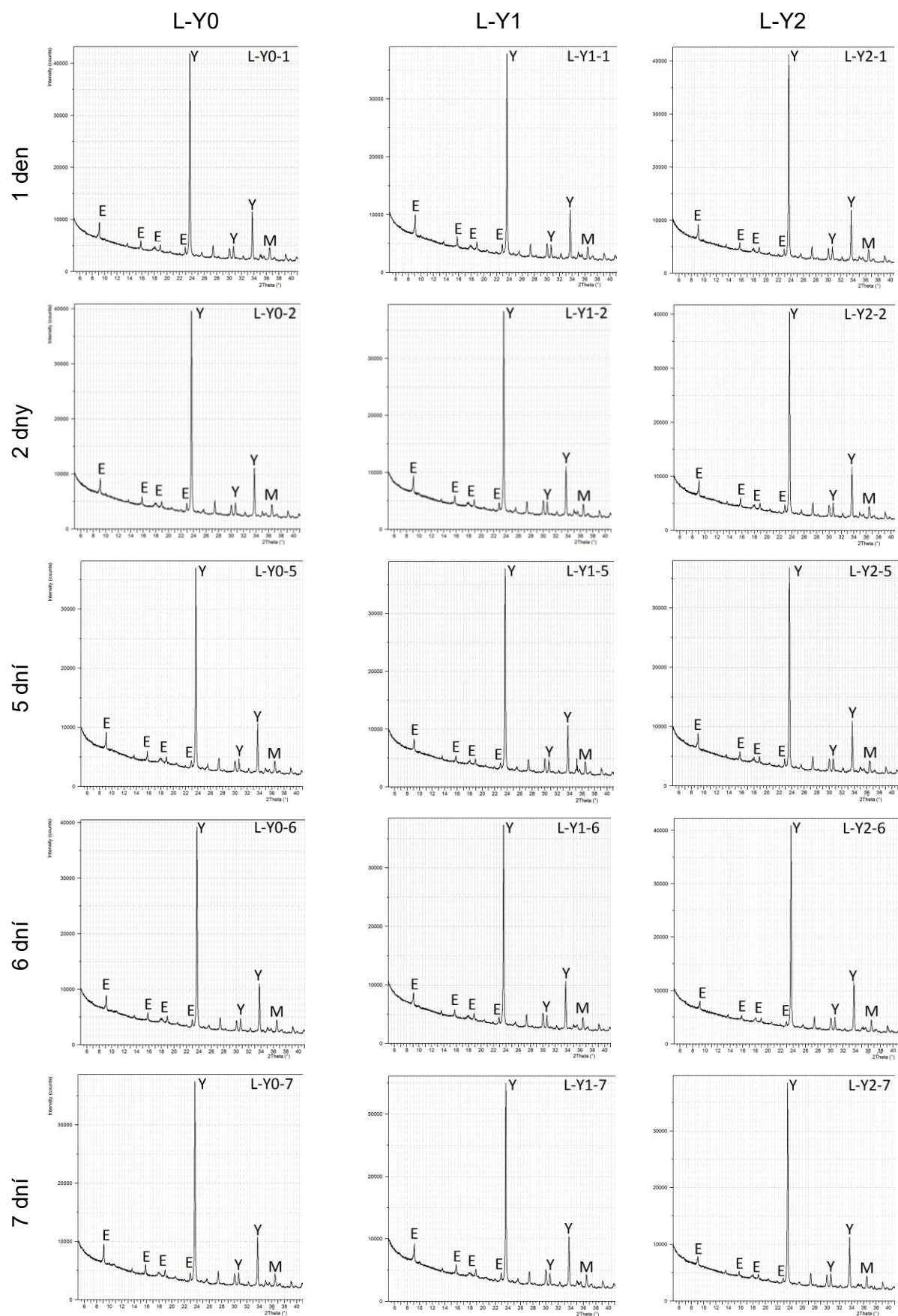
V rentgenogramech všech tří slínek byl identifikován jako prakticky jediný minerál yeelimit (Y), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,76, 2,65, 2,166 \text{ \AA}$). Mimo to byla ve slíncích pozorována zcela nepatrně a nepravidelně zastoupená rezidua minerálů z původních surovin, a to kalcitu, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3,035 \text{ \AA}$), anhydritu II, CaSO_4 ($d_{\text{hkl}} = 3,49 \text{ \AA}$) a korundu, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 2,08 \text{ \AA}$).

Vzorky hydratovaných yeelimitových slínek, exponovaných v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry, byly po předem zvolených termínech podrobeny RTG-difrakční analýze, viz Obrázek 17 až 25, resp. 26 až 34, a termické analýze, viz Obrázek 35 až 46, resp. 49 až 59.

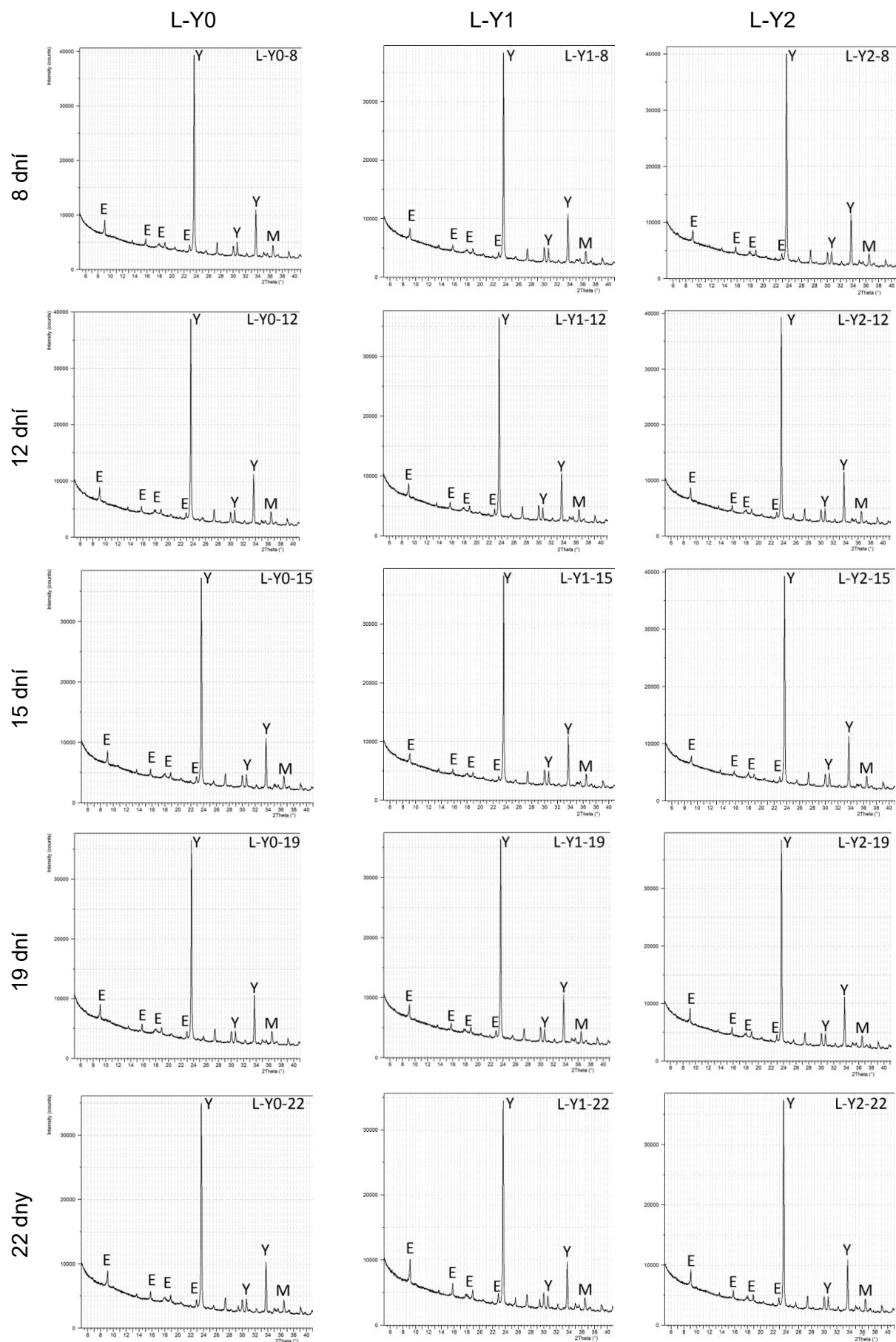
V rentgenogramech všech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

- yeelimit (Y), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,76, 2,65, 2,166 \text{ \AA}$)
- ettringit (E), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8, 5,7, 4,9, 4,67, 3,87 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,92, 4,46, 3,99, 2,87, 2,73 \text{ \AA}$)

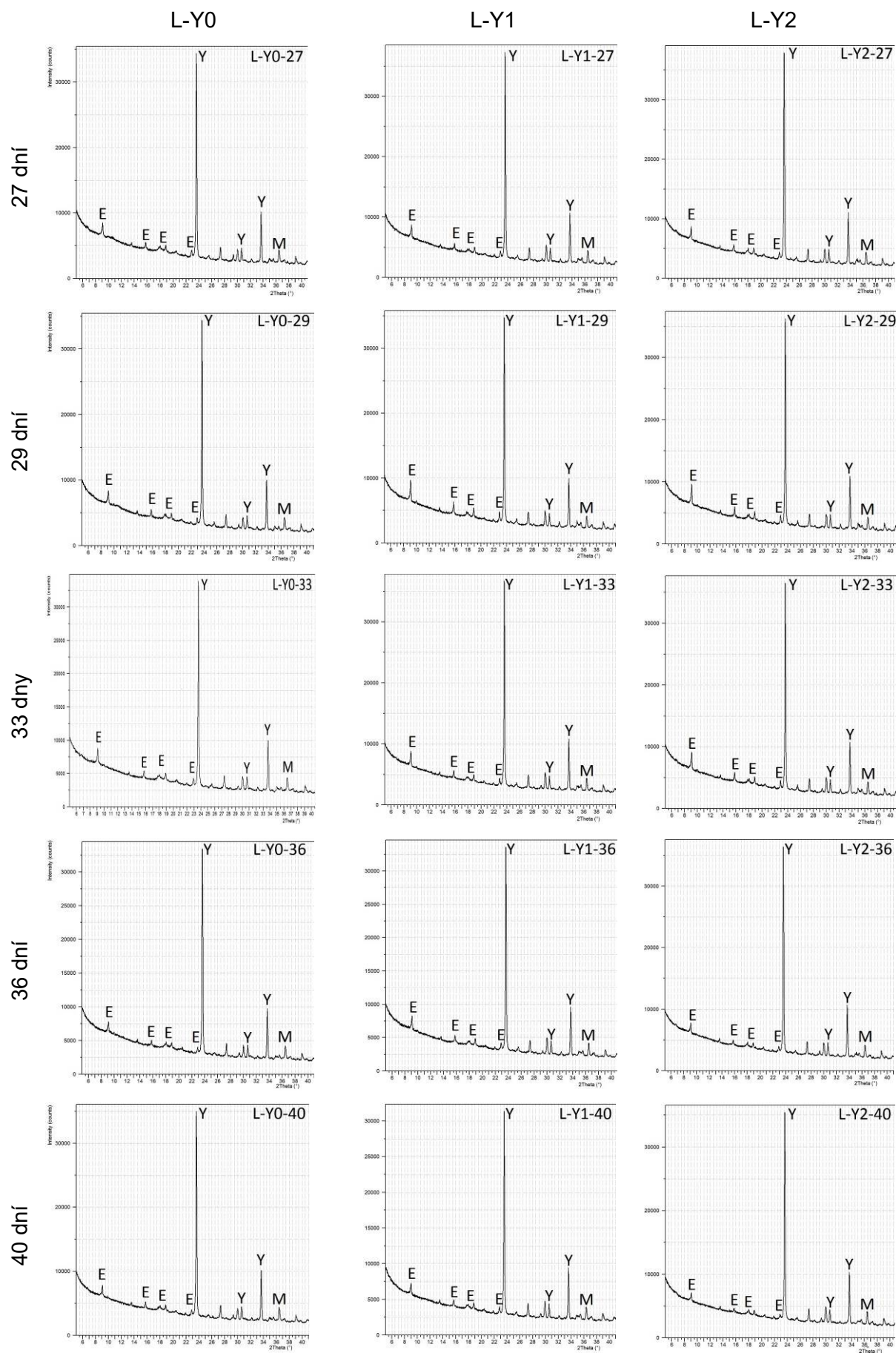
Ve vzorcích se mimo uvedené sporadicky vyskytovala rezidua minerálů z původních surovin, viz výše, která byla bez vlivu na pozorované procesy při expozici hydratovaných yeelimitových slínek ve zvolených prostředích.

Laboratorní prostředí

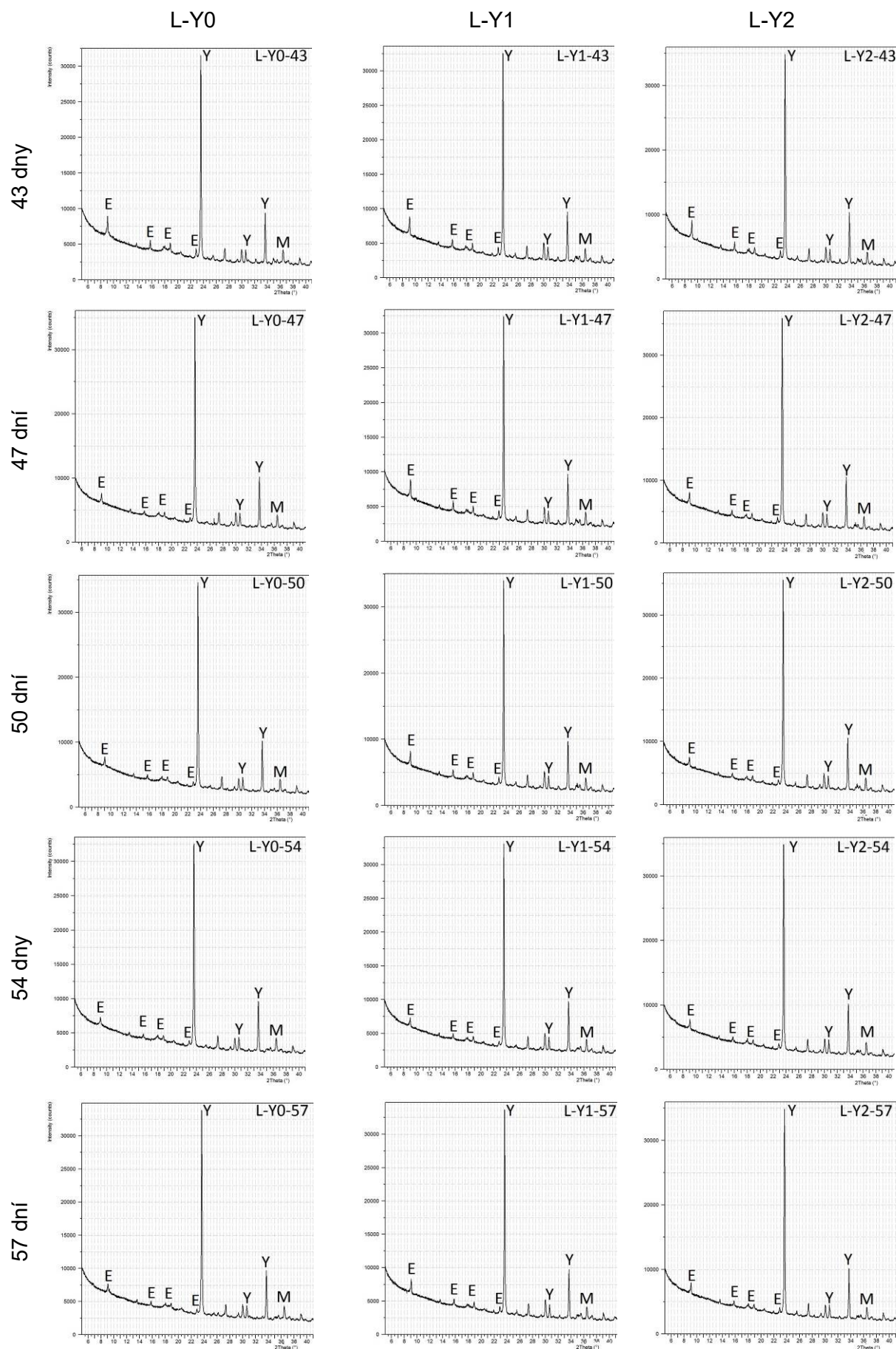
Obrázek 17: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 7 dní



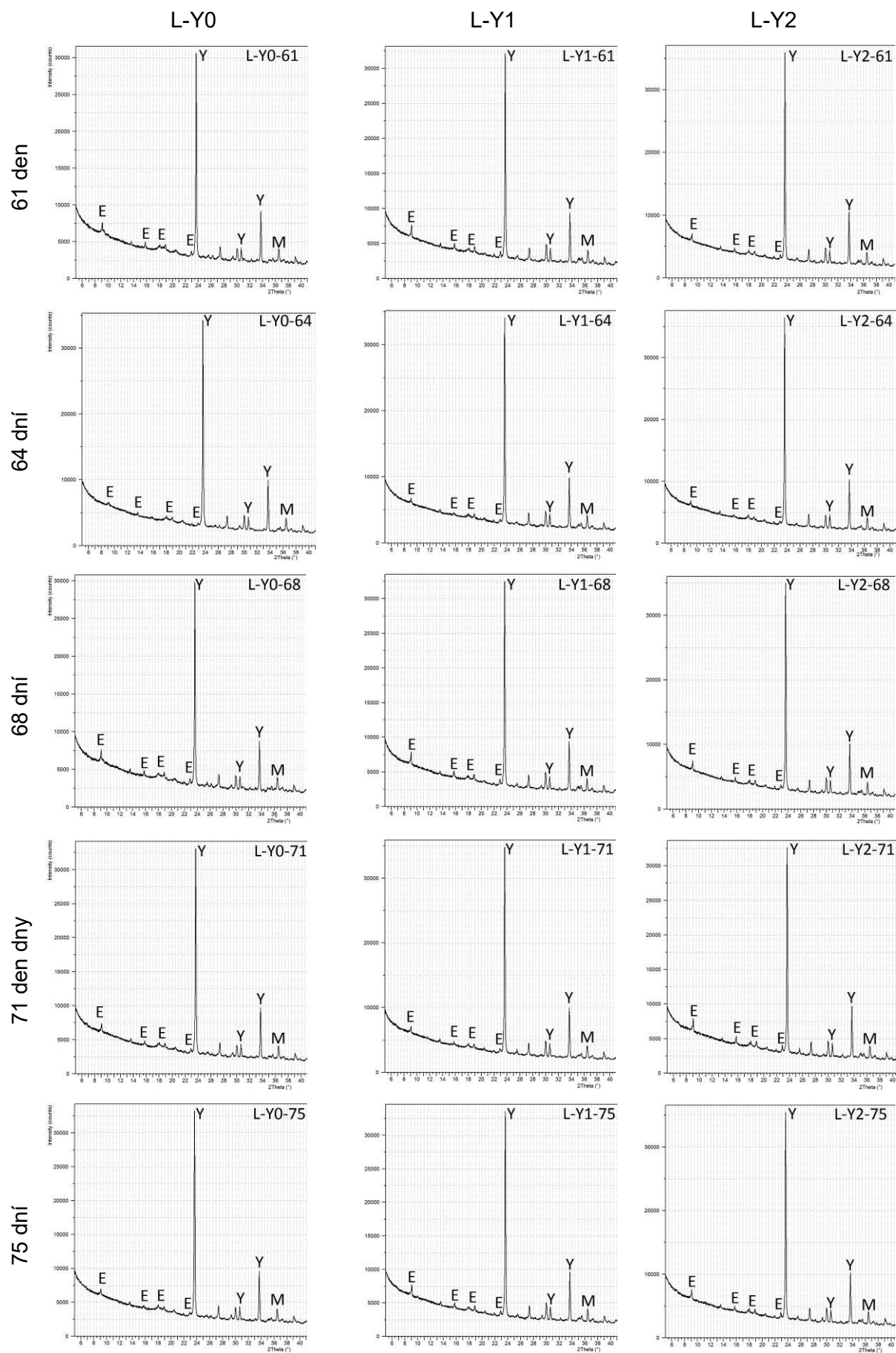
Obrázek 18: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 8 až 22 dní



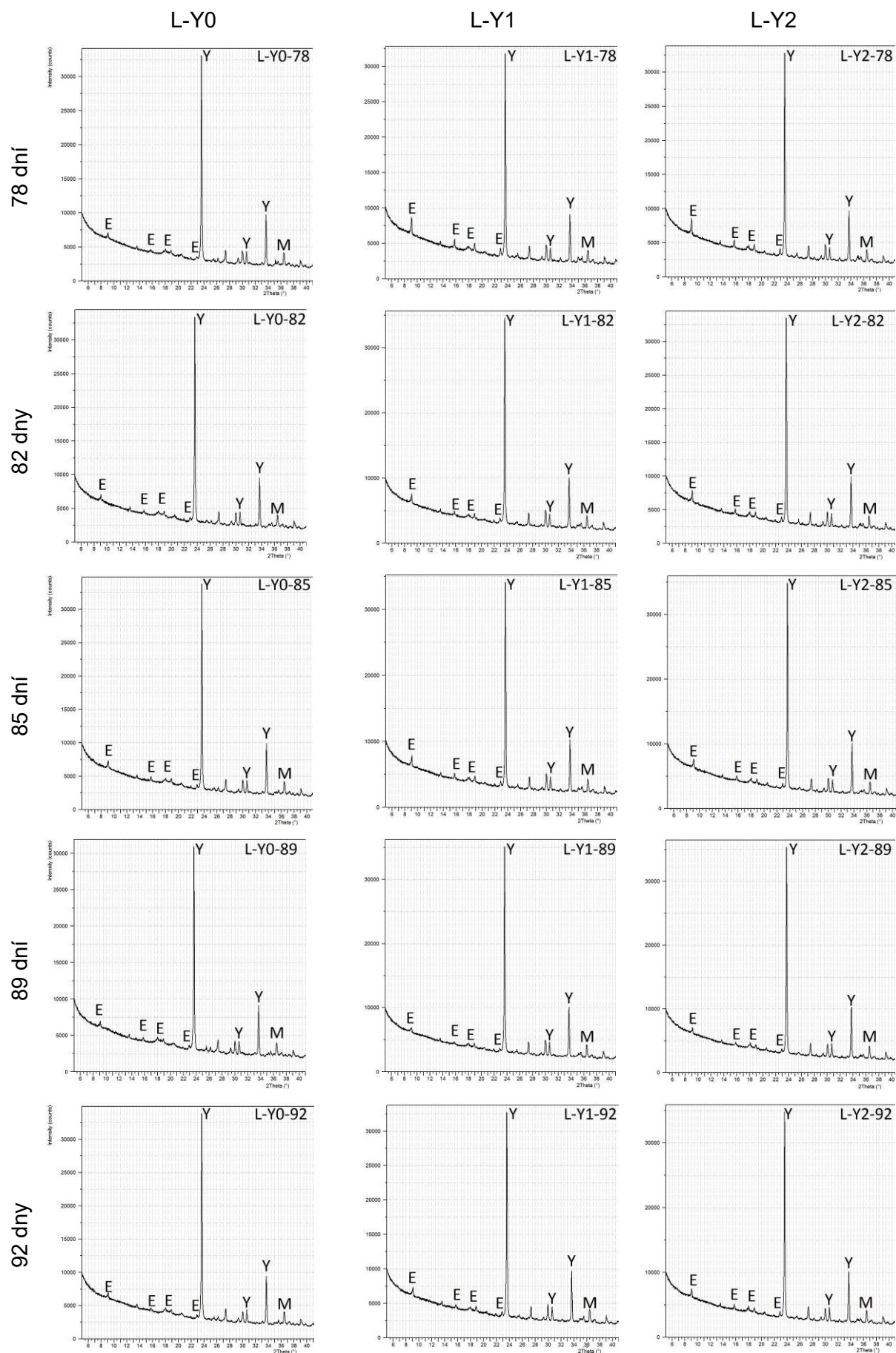
Obrázek 19: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 27 až 40 dní



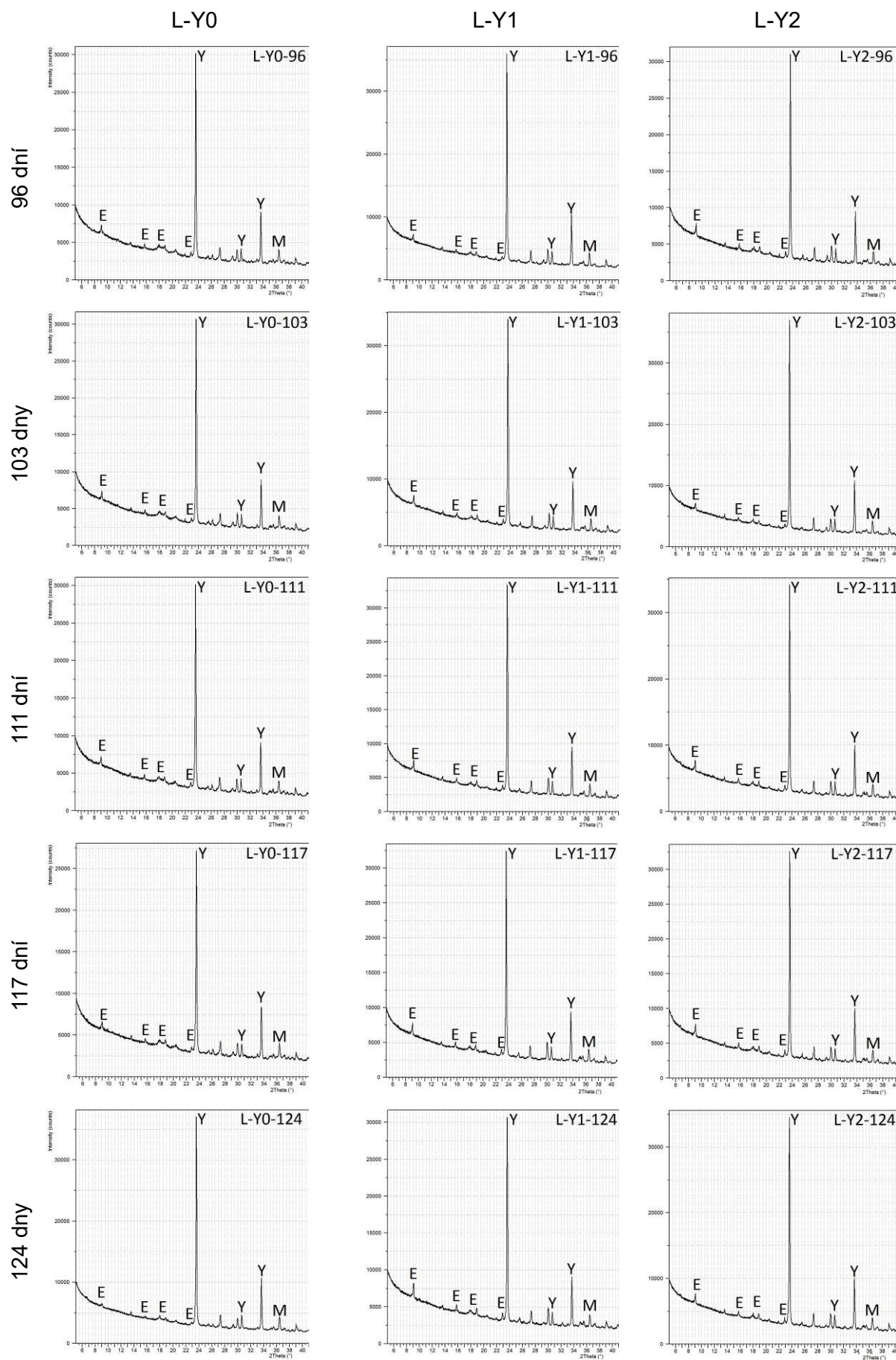
Obrázek 20: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 43 až 57 dní



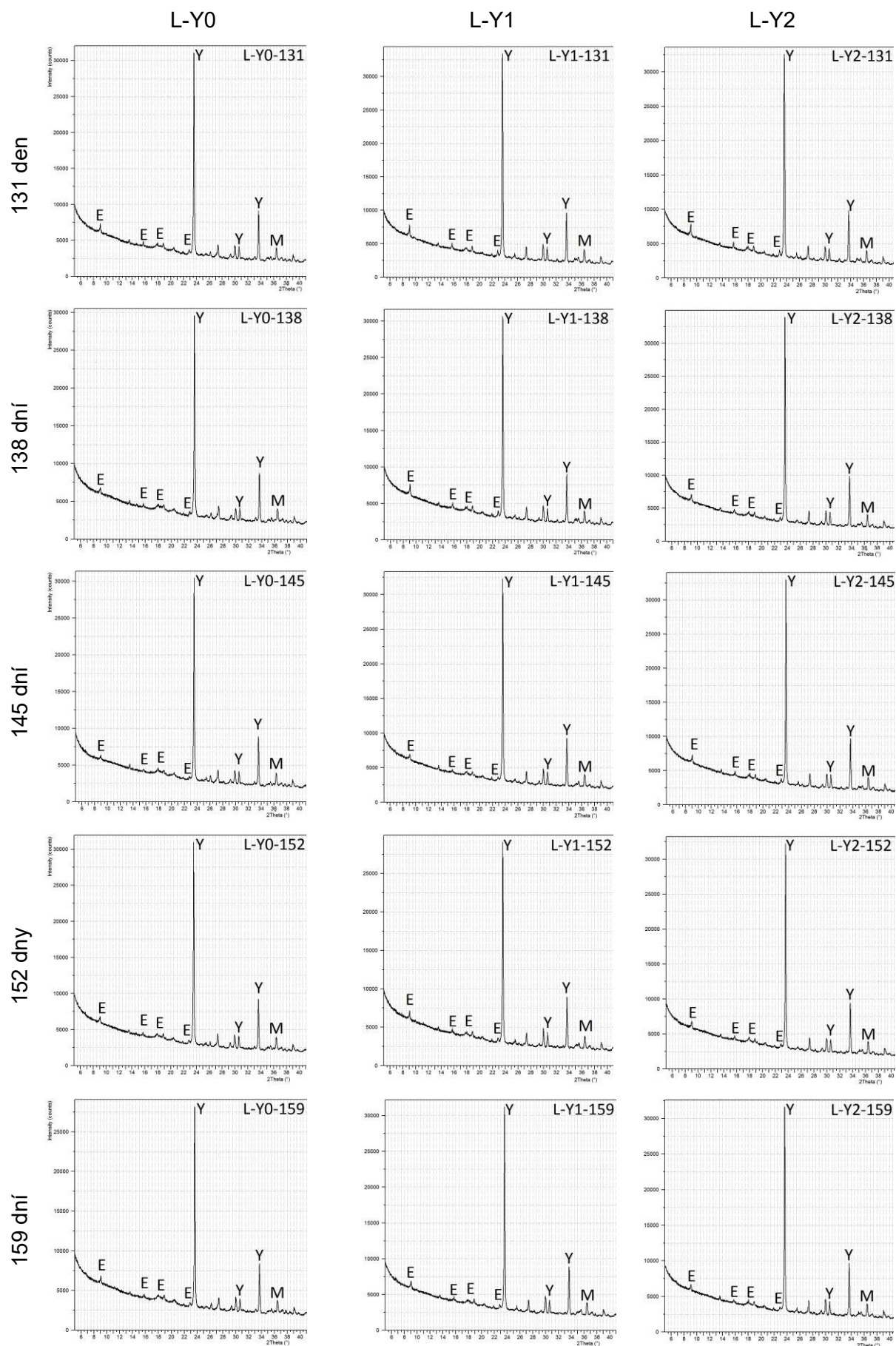
Obrázek 21: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 61 až 75 dní



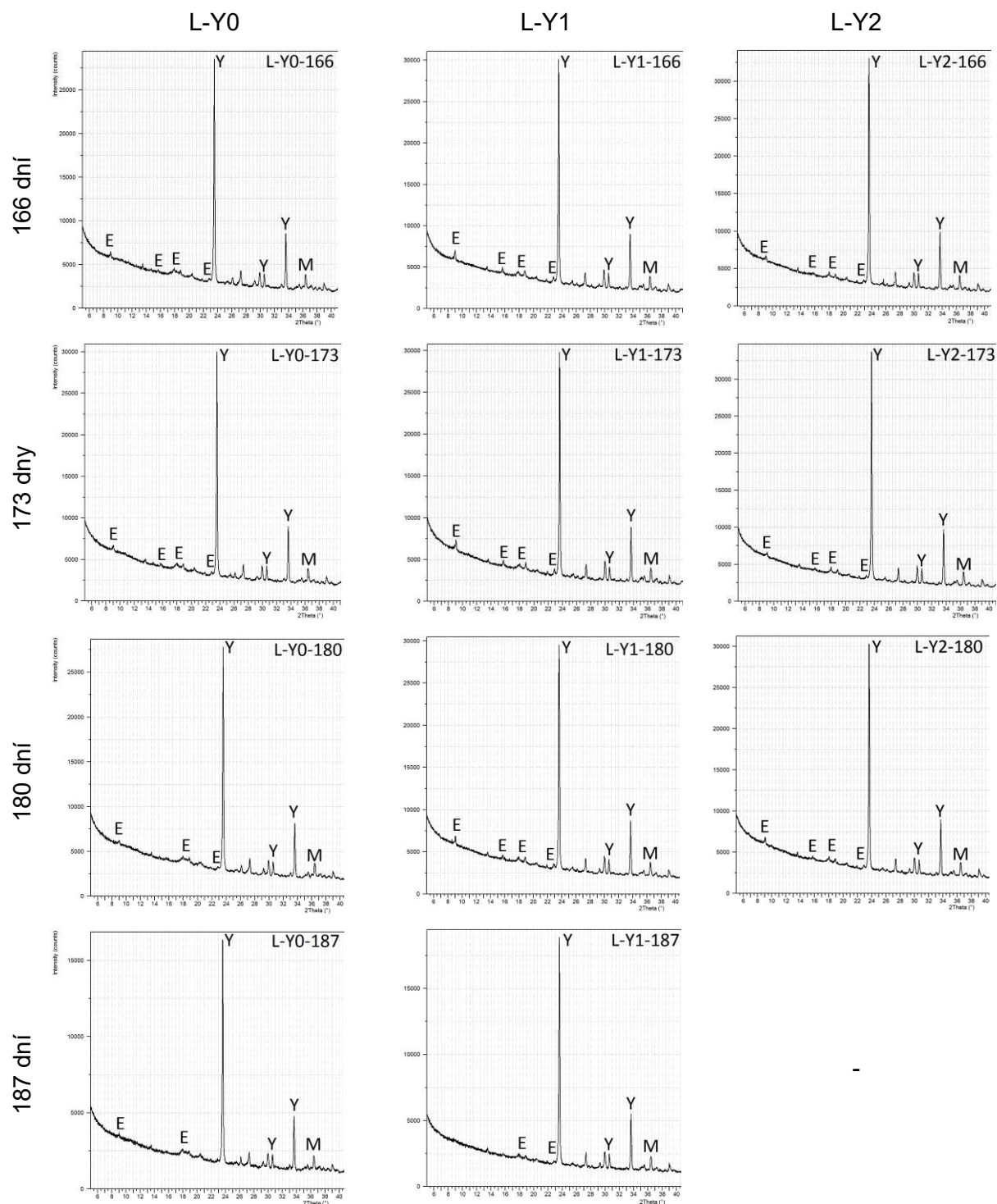
Obrázek 22: Rentgenogramy hydratovaných yeelimítových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 78 až 92 dní



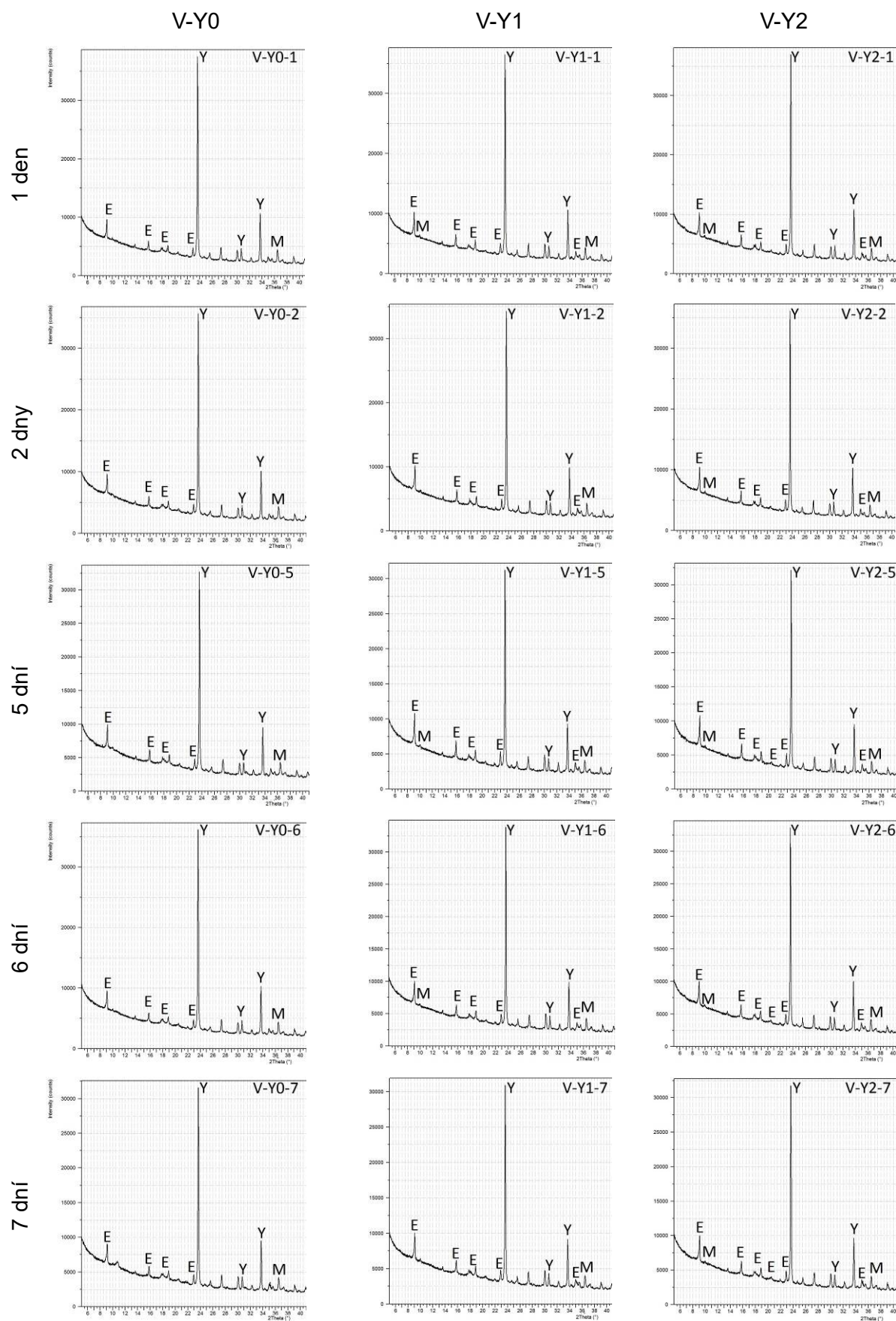
Obrázek 23: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 96 až 124 dny



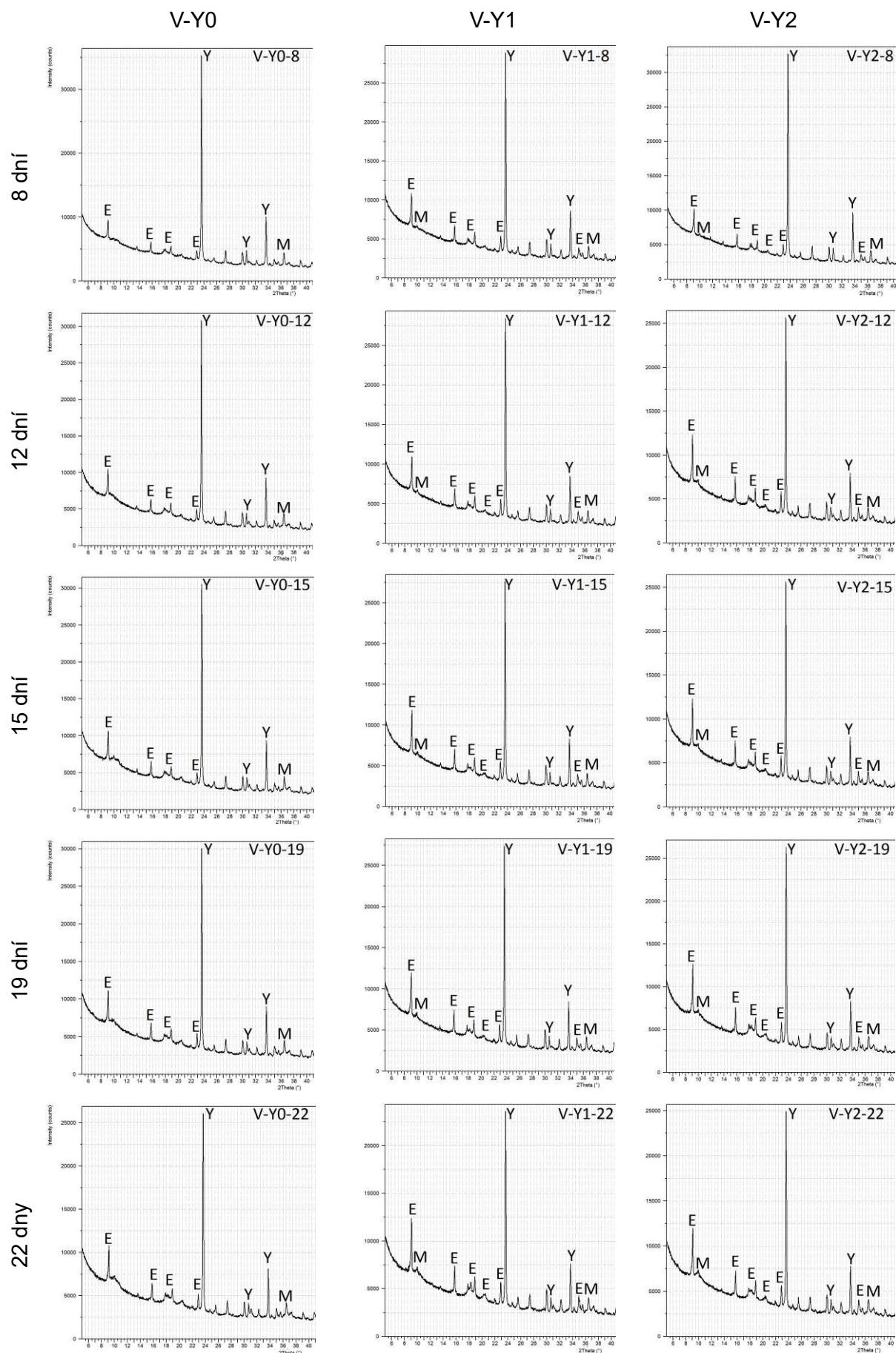
Obrázek 24: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 131 až 159 dní



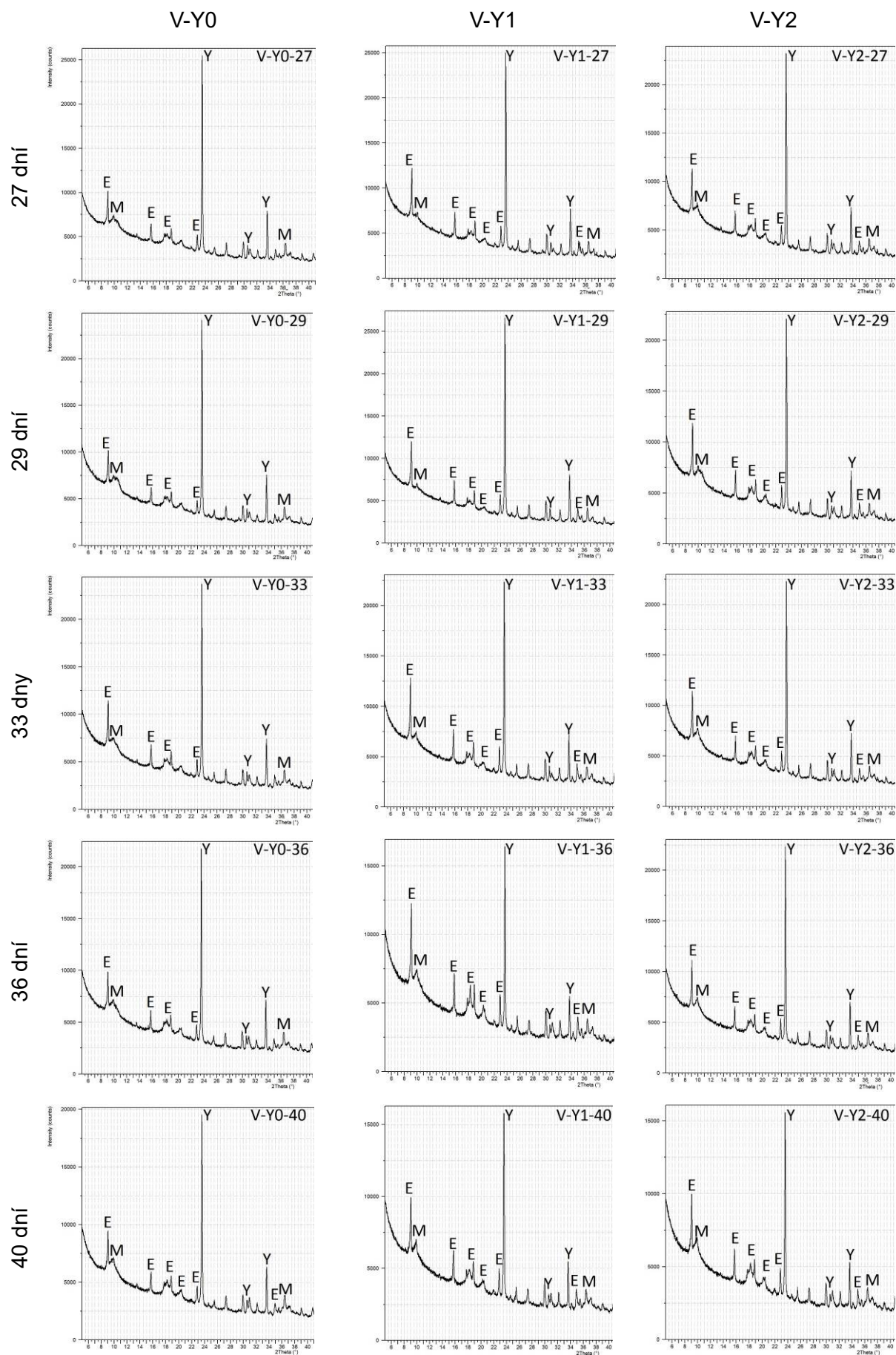
Obrázek 25: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 166 až 187 dní

Prostředí nasycené vodní páry

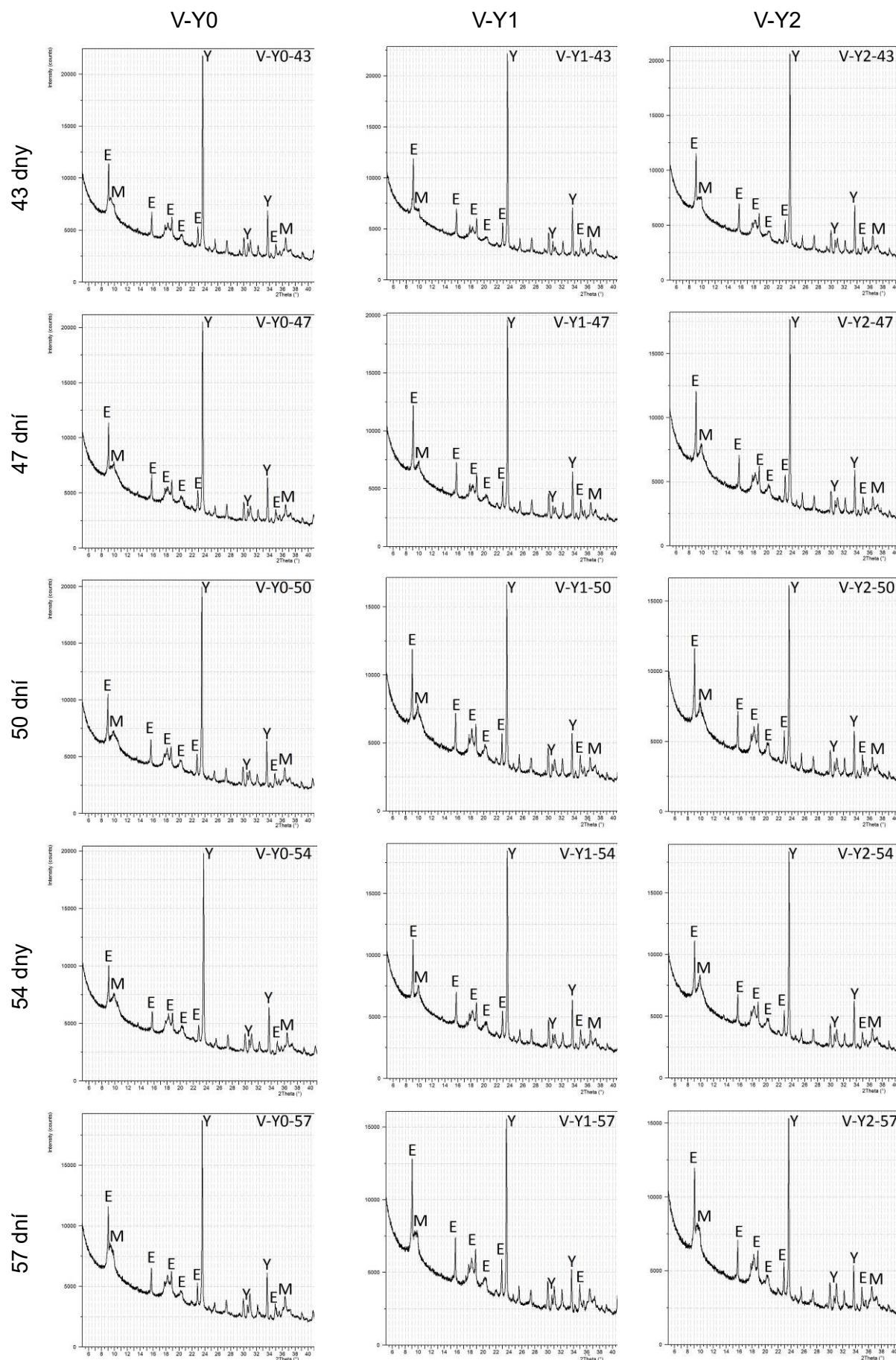
Obrázek 26: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 až 7 dní



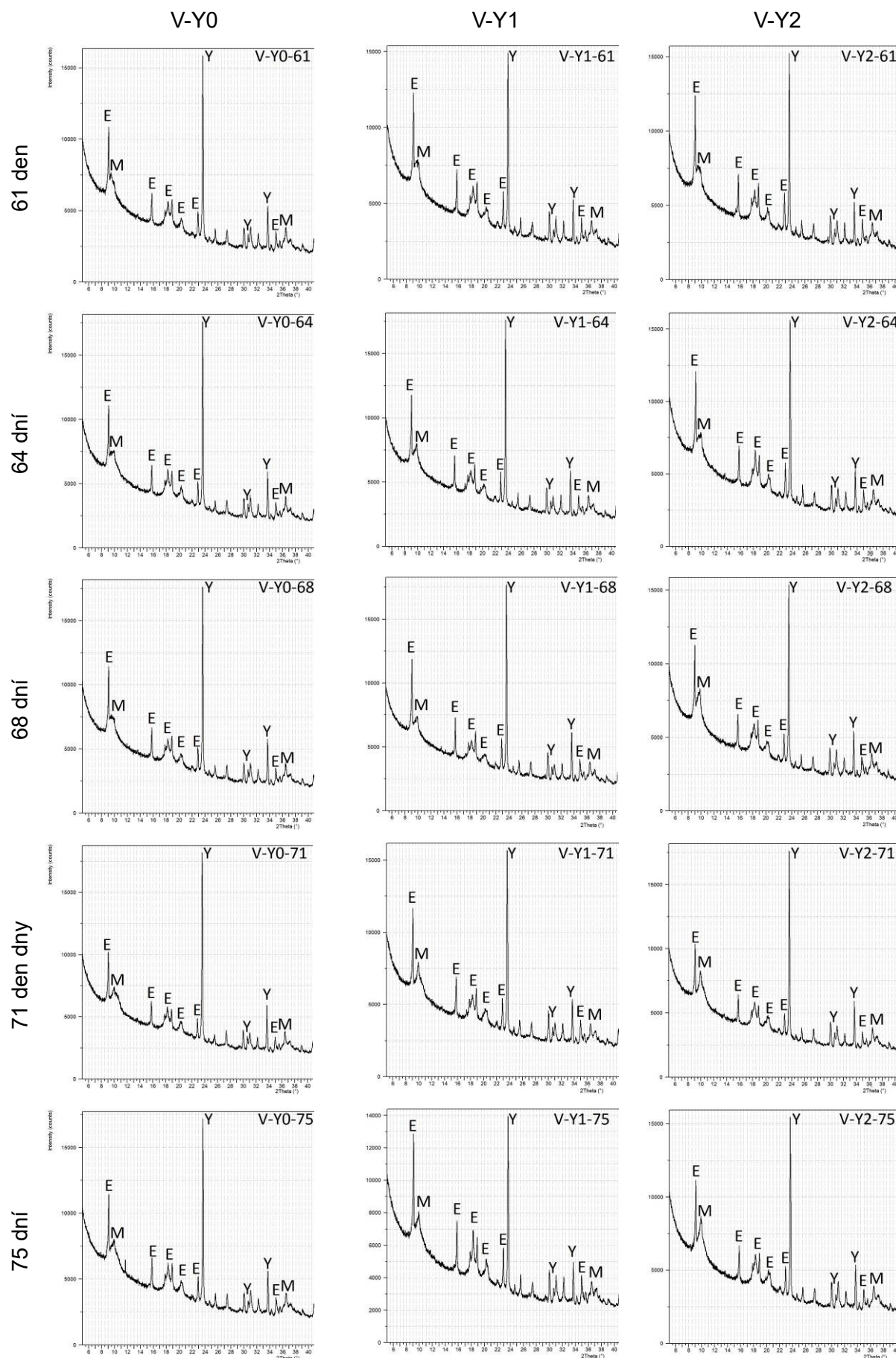
Obrázek 27: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 8 až 22 dny



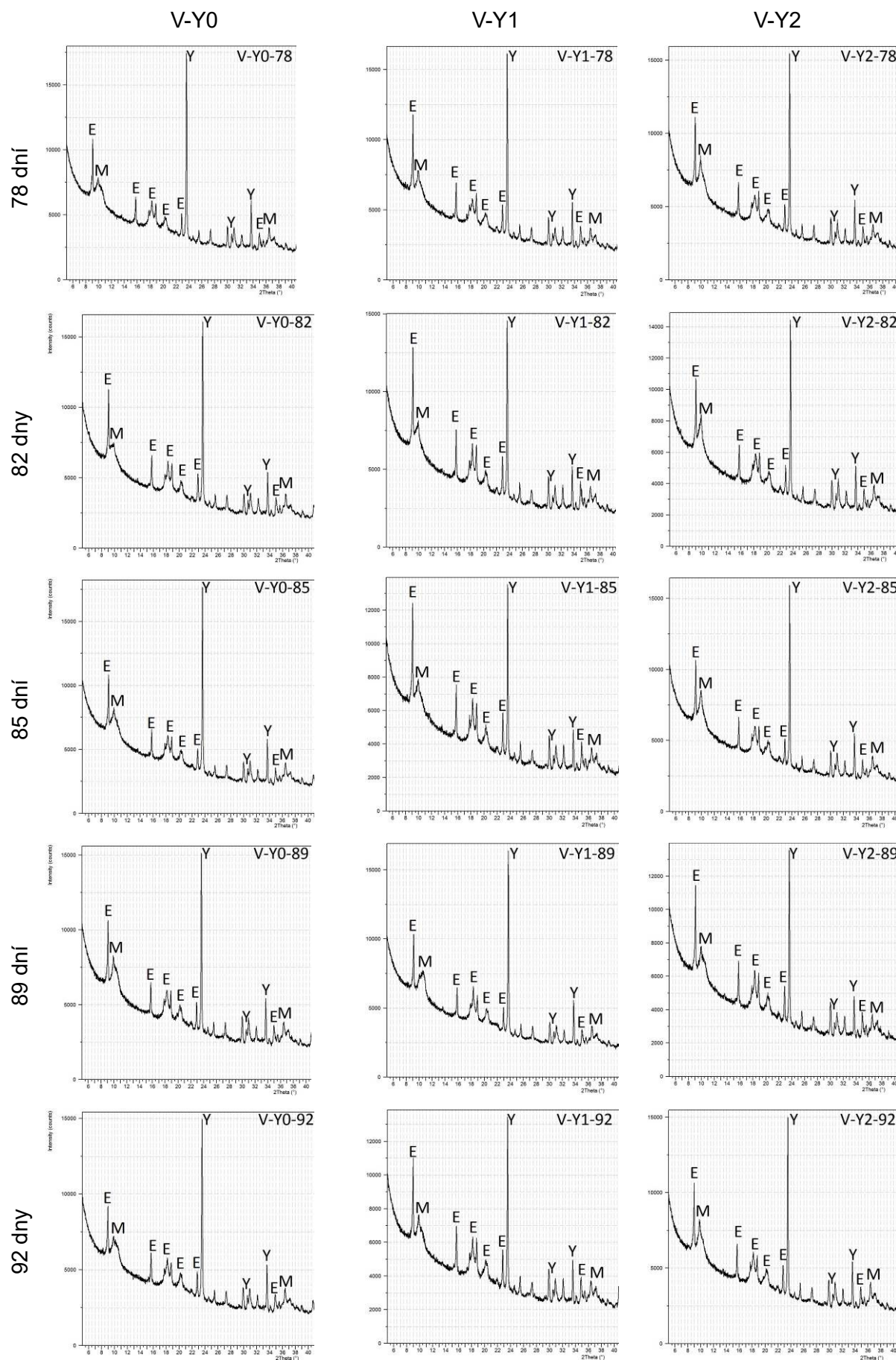
Obrázek 28: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 27 až 40 dní



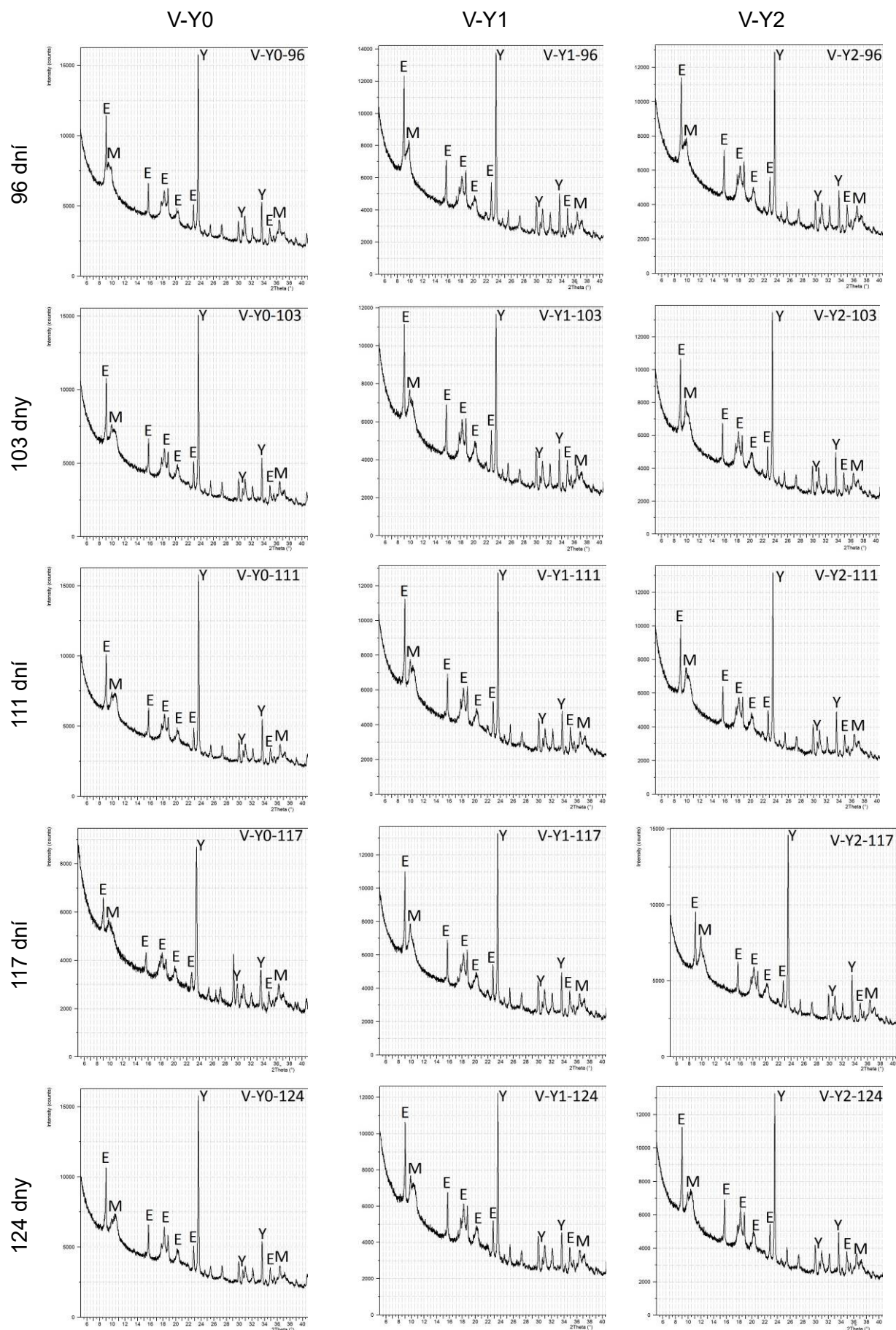
Obrázek 29: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 43 až 57 dní



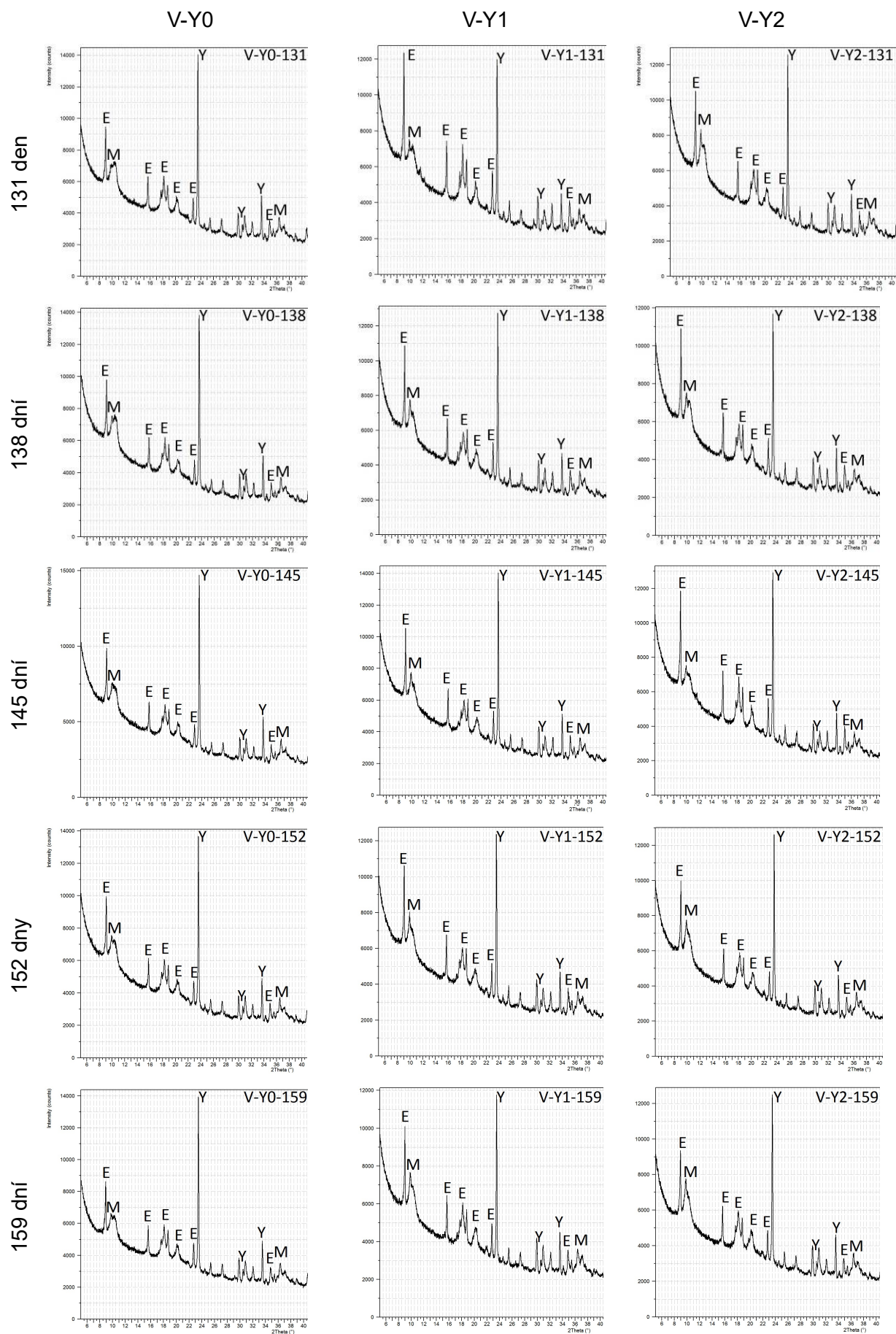
Obrázek 30: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 61 až 75 dní



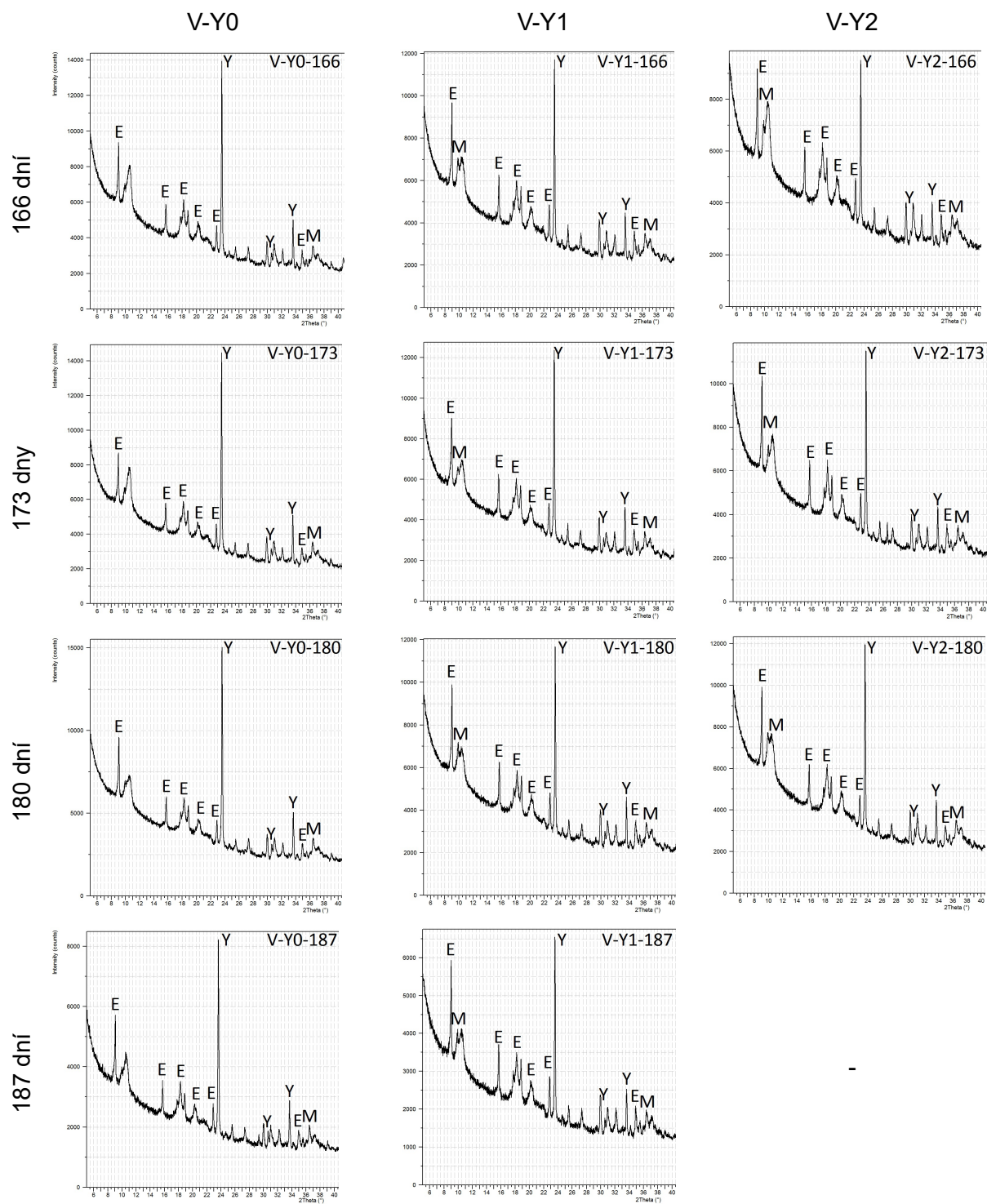
Obrázek 31: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 78 až 92 dní



Obrázek 32: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 96 až 124 dny



Obrázek 33: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 131 až 159 dní



Obrázek 34: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 166 až 187 dní

Rentgenogramy všech tří šarží Y0 až Y2 vykazaly po jednom dni uložení v laboratorním prostředí přítomnost vysokého podílu původního yeelimitu a jen poměrně nízkého množství z něj hydratací vzniklého ettringitu. Kromě uvedeného byly v omezených případech a zcela nepravidelně pozorovány nepatrné náznaky vydělování monosulfátu. Co do kvantitativních změn nebylo při krátkodobé expozici v tomto prostředí pozorováno jakékoli zvyšování obsahu ettringitu, naopak při dlouhodobé expozici bylo patrné určité snížení intenzity ettringitových difrakcí. Lze vyslovit hypotézu, že tato skutečnost souvisí s pozvolným vysycháním ettringitu, při kterém dochází ke ztrátě relativně volně vázaných molekulárních vod v jeho strukturních dutinách. Jelikož v rentgenogramech vykazujících evidentně nižší intenzitu ettringitových difrakcí nebyly identifikovány žádné dehydratační produkty či nové krystalické fáze, lze se ztotožnit s názorem, že ztráta volně vázané molekulární vody má za následek transformaci krystalického ettringitu na amorfni produkt, v literatuře označovaný jako metaettringit [62]. Lze očekávat, že při vysokém obsahu ettringitu v zatvrdlém pojivu by popsany proces mohl vést k objemovým změnám, a nelze vyloučit ani ztrátu na pevnostech.

Při uložení vzorků hydratovaných yeelimitových slínek v prostředí nasycené vodní páry byl pozorován postupný nárůst intenzity ettringitových difrakcí přibližně do 60. dne expozice a tomu odpovídající pozvolný pokles difrakcí yeelimitu. Přesto však až do konce sledovaného období představovala bazální difrakce yeelimitu $d_{hkl} = 3,76 \text{ \AA}$ jedinou dominantní linii všech rentgenogramů. V období mezi 15. a 20. dnem expozice v tomto prostředí bylo v rentgenogramech evidentní zřetelné vydělování bazální difrakce monosulfátu $d_{hkl} = 8,92 \text{ \AA}$, která měla zpočátku velmi difuzní charakter. S postupující dobou uložení nabývala tato difrakce na intenzitě a ostrosti a byly již patrné i ostatní difrakční linie tohoto minerálu. Současně se zvyšující se intenzitou difrakčních linií monosulfátu se prakticky přestala zvyšovat intenzita difrakčních linií ettringitu. Z uvedeného plyne, že ettringit v prostředí hydratovaného yeelimitu není jediným hydratačním produktem. Vedle něj vzniká též monosulfát, jehož stechiometrie je co do poměru CaO a SO_3 stejná jako u yeelimitu. Proto lze předpokládat, že při dlouhodobém uložení bude monosulfát v dané soustavě převládat, a to i z toho důvodu, že ettringit se bude do něj postupně transformovat.

4.1.1.2. Termická analýza

Termogramy vzorků exponovaných v laboratorním prostředí jsou uvedeny na Obrázku 35 až 46 a vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry na Obrázku 49 až 59.

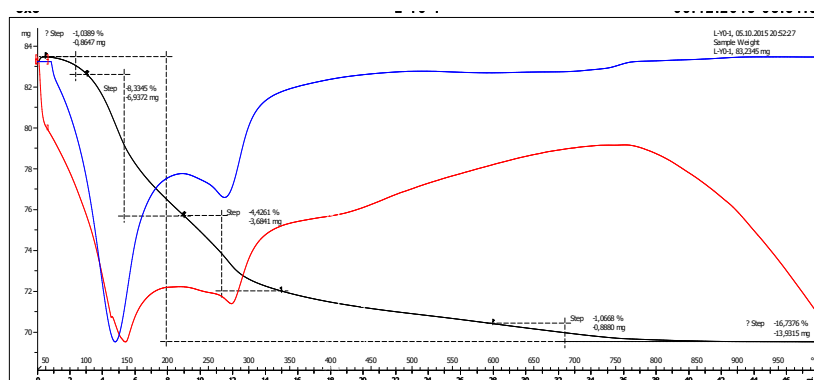
Na čáře DT odpovídá první endotermický efekt ztrátě molekulární vody z ettringitu, druhý endotermický efekt společné ztrátě hydroxylové a zbytku molekulární vody z ettringitu, navíc za přítomnosti monosulfátu též ztrátě vody při dehydrataci tohoto minerálu. Poslední endotermický efekt, projevující se u vzorků jen sporadicky, s maximem při cca 750 °C, odpovídá rozkladu reziduálního podílu uhličitane vápenatého ze slínku. Co do kvantity nepřesahuje obsah CaCO_3 v průměru hodnotu 5 %.

Vzhledem k absenci jiných hydratačních zplodin bylo u vzorků exponovaných v laboratorním prostředí možné na základě průběhu čáry TG kvantifikovat obsah ettringitu, viz Tabulka 8 a graf na Obrázku 47. Z vyhodnocení teploty maxima první endotermy všech vzorků exponovaných jak v laboratorním prostředí, tak i v prostředí nasycené vodní páry se dospělo k závěru, že tato endoterma prakticky odpovídá pouze ztrátě molekulární vody z ettringitu. Na základě tohoto zjištění byl statisticky vyhodnocen poměr mezi ztrátou vody v první a druhé endotermě vzorků, ve kterých byl přítomen výhradně ettringit, nikoli monosulfát. Zbytek ztráty vody ve druhé endotermě nad tento poměr pak byl u vzorků s oběma přítomnými minerály, identifikovanými RTG-difrakční analýzou, přiřazen ztrátě vody způsobené dehydratací monosulfátu. Takto uskutečněná kvantifikace obsahu ettringitu a monosulfátu ve vzorcích exponovaných v prostředí nasycené vodní páry je uvedena v Tabulce 10, resp. na Obrázku 60.

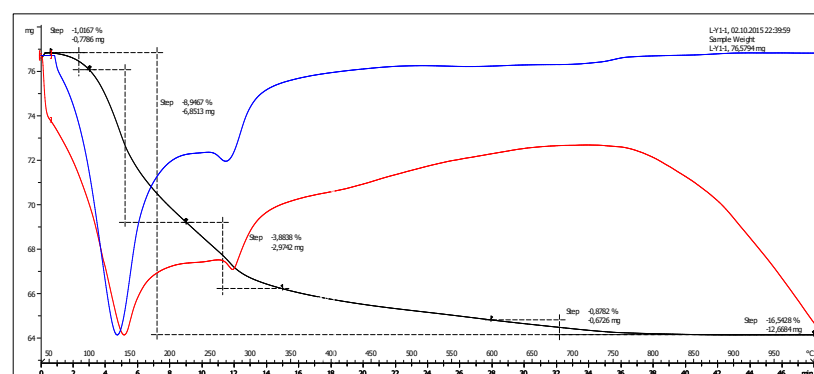
Laboratorní prostředí

1 den

L-Y0

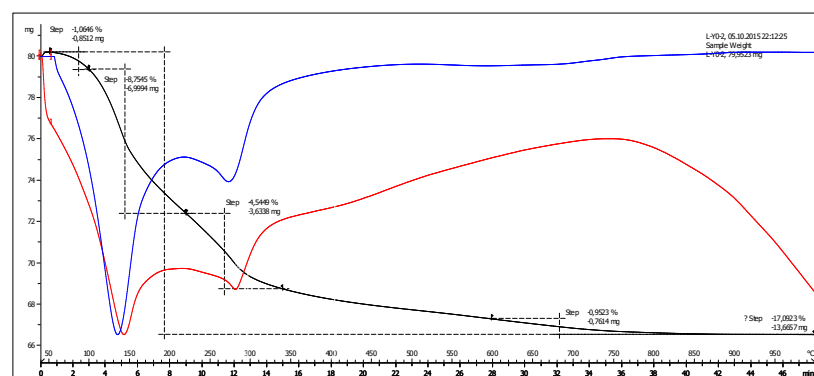


L-Y1

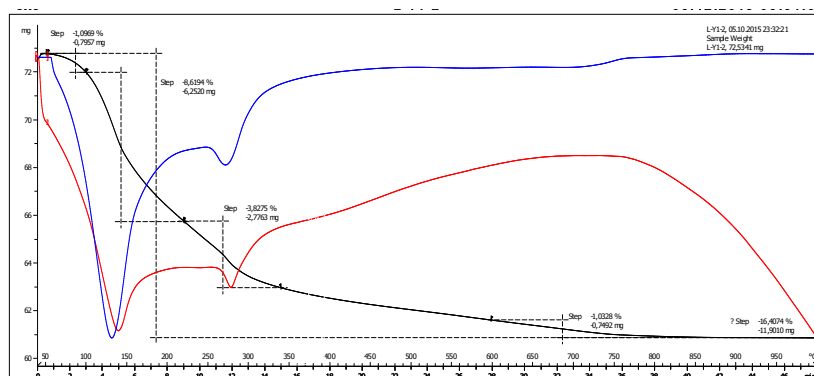


2 dny

L-Y0



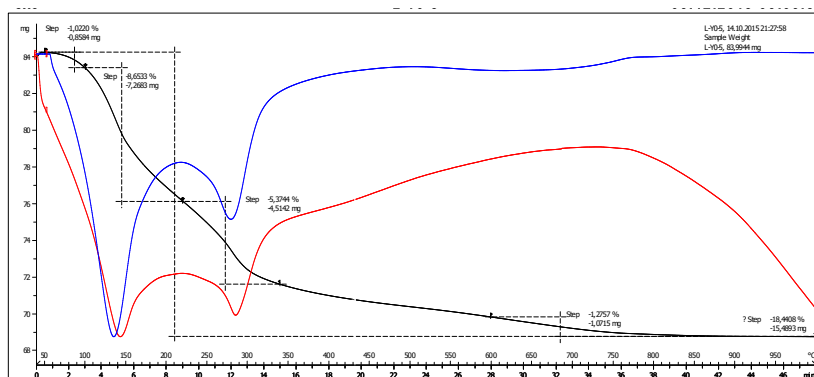
L-Y1



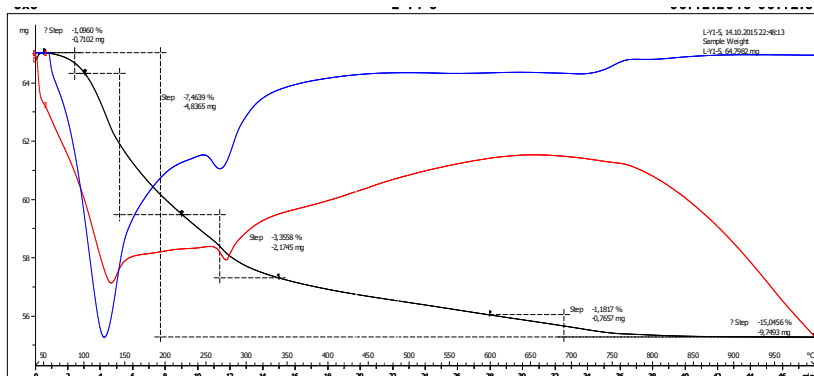
Obrázek 35: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 2 dny

5 dní

L-Y0

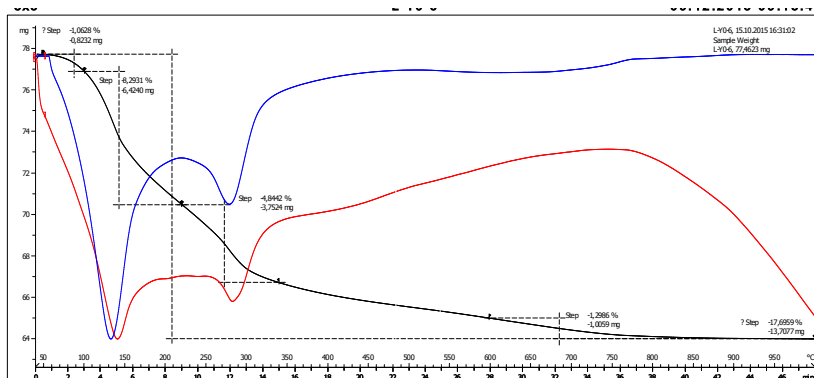


L-Y1

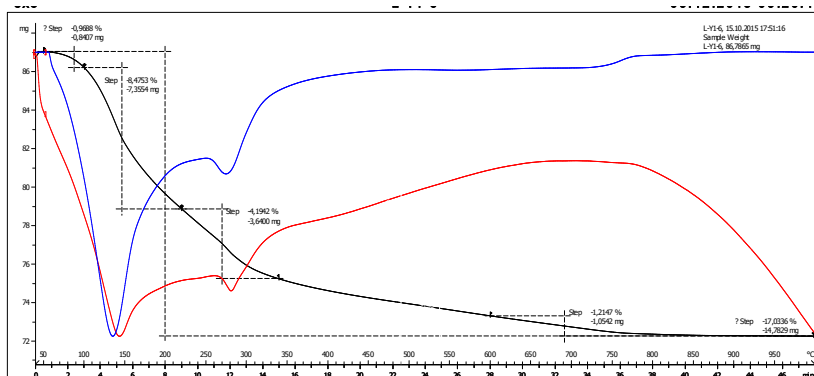


6 dní

L-Y0



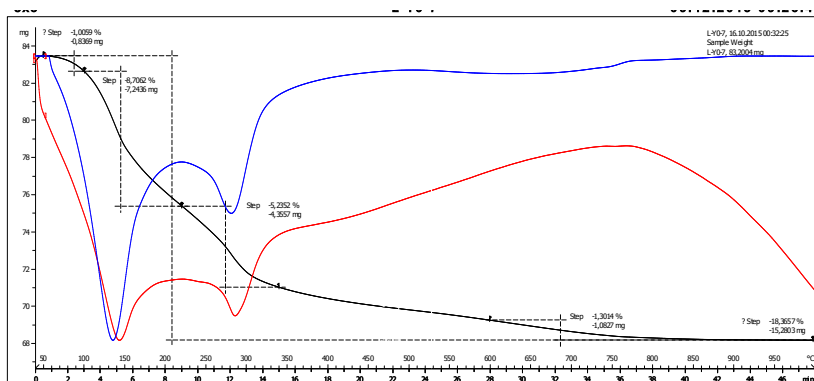
L-Y1



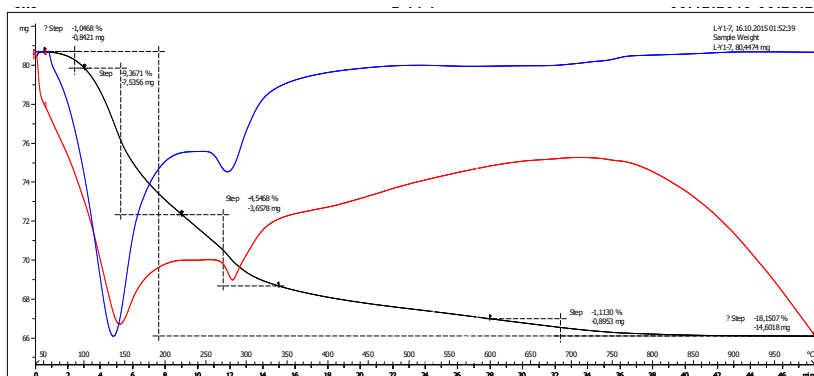
Obrázek 36: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 5 až 6 dní

7 dní

L-Y0

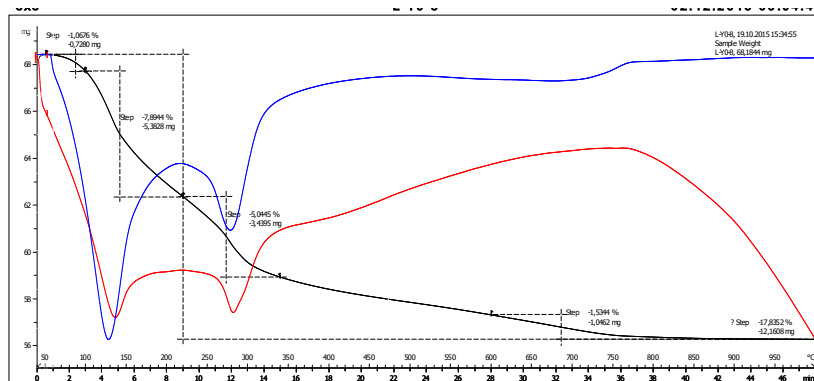


L-Y1

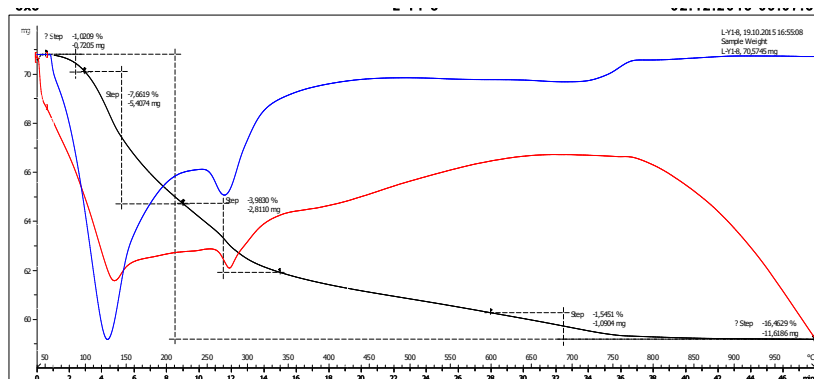


8 dní

L-Y0



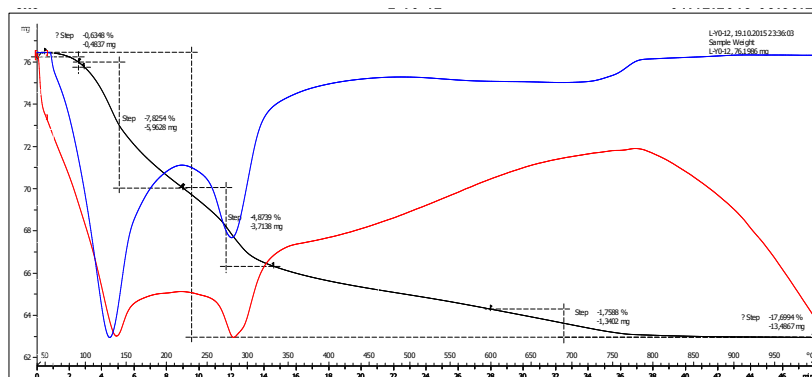
L-Y1



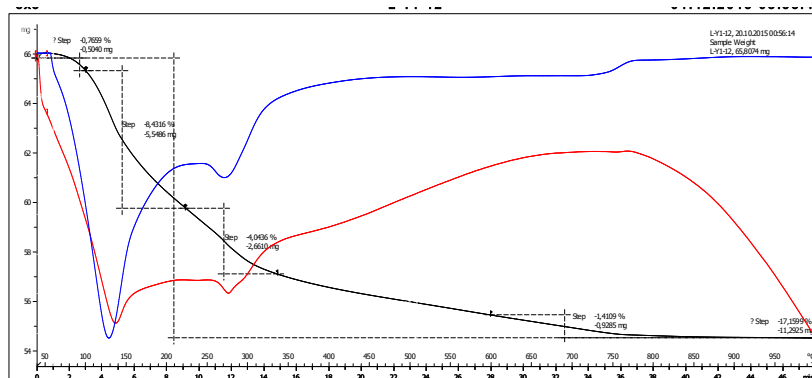
Obrázek 37: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 7 až 8 dní

12 dní

L-Y0

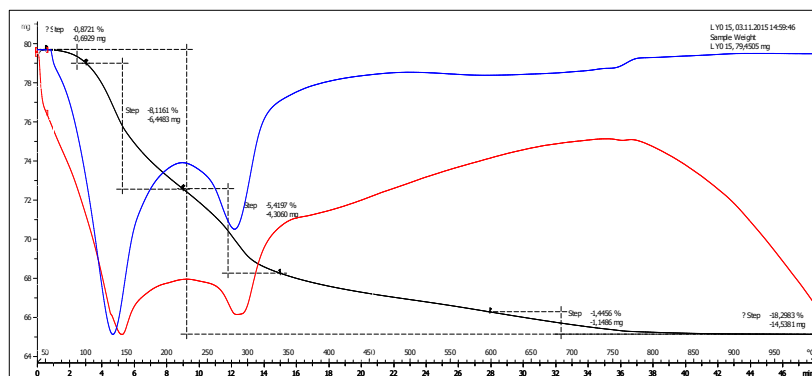


L-Y1

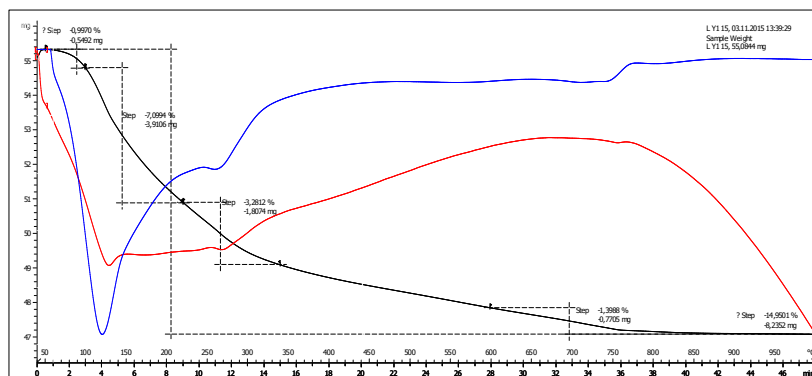


15 dní

L-Y0



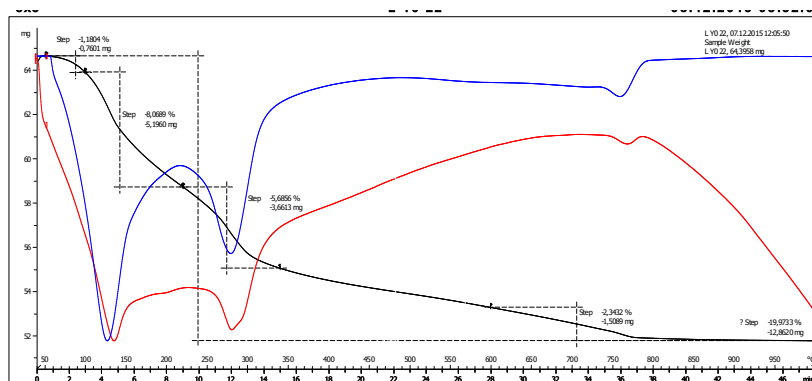
L-Y1



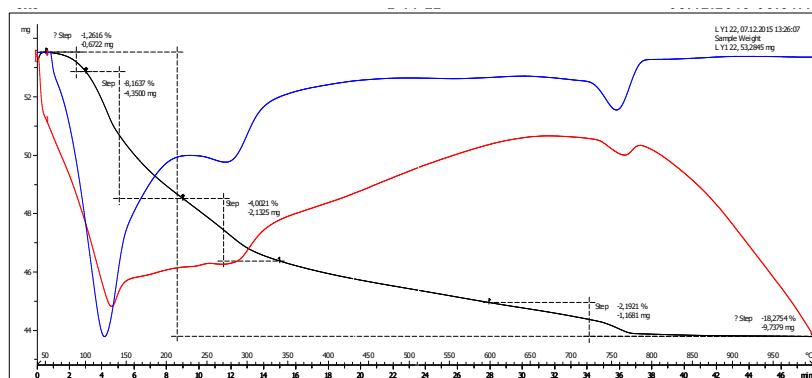
Obrázek 38: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 12 až 15 dní

22 dny

L-Y0

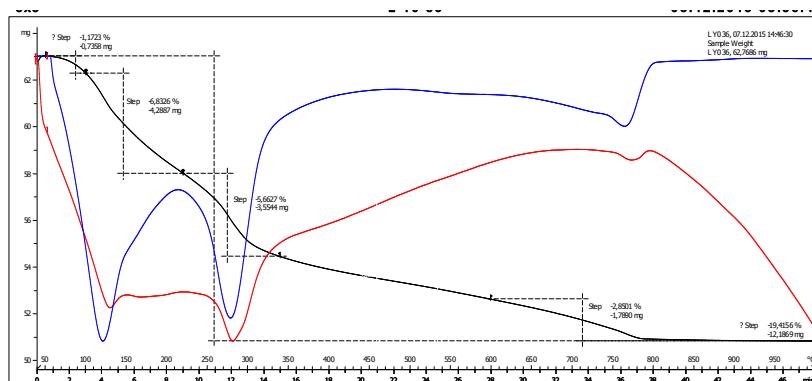


L-Y1

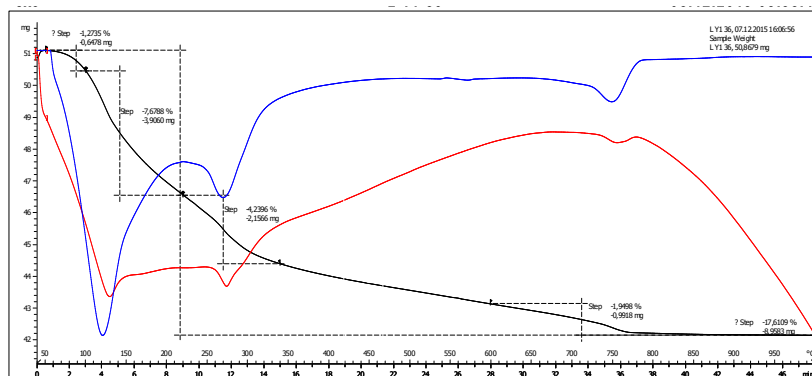


36 dn

L-Y0



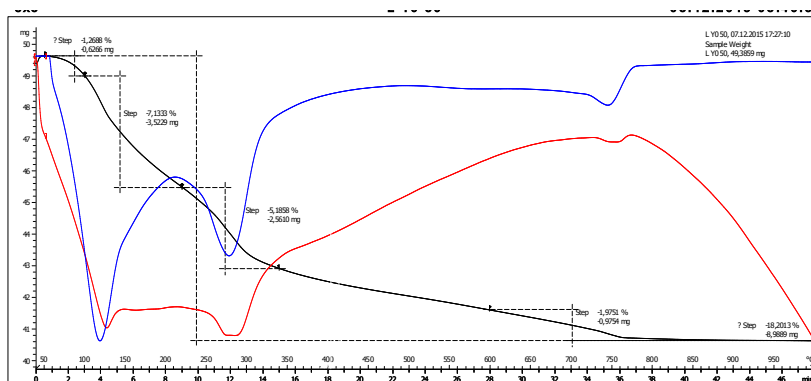
L-Y1



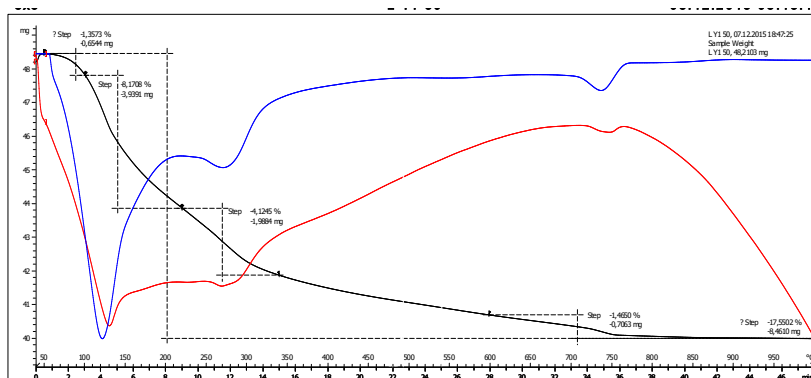
Obrázek 39: Termogramy hydratovanch yeelimitovch slnk exponovanch v laboratorním prosted v dob hydratace 22 a 36 dn

50 dní

L-Y0

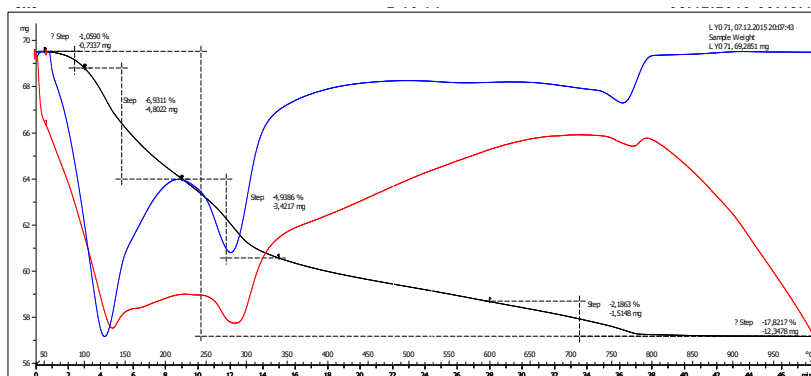


L-Y1

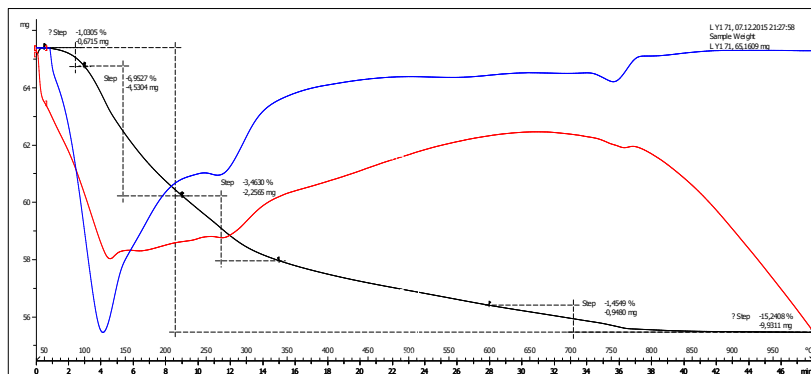


71 den

L-Y0



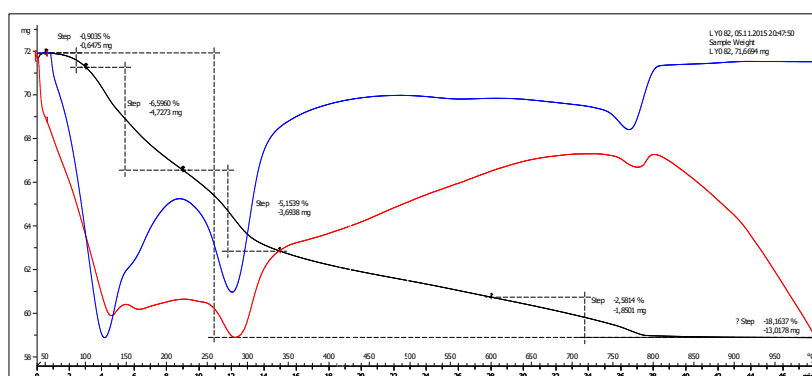
L-Y1



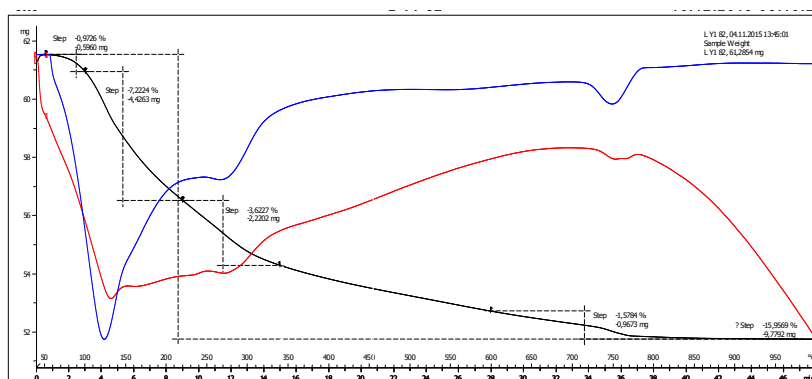
Obrázek 40: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 50 až 71 den

82 dny

L-Y0

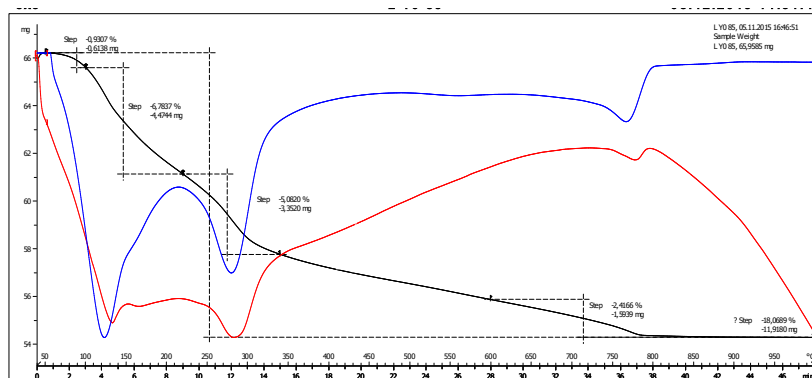


L-Y1

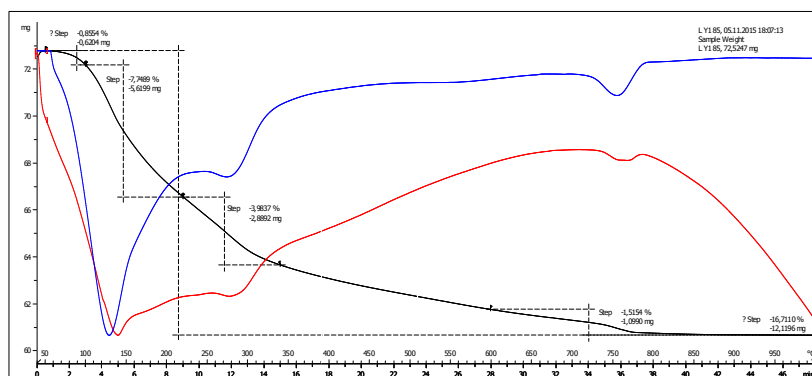


85 dní

L-Y0



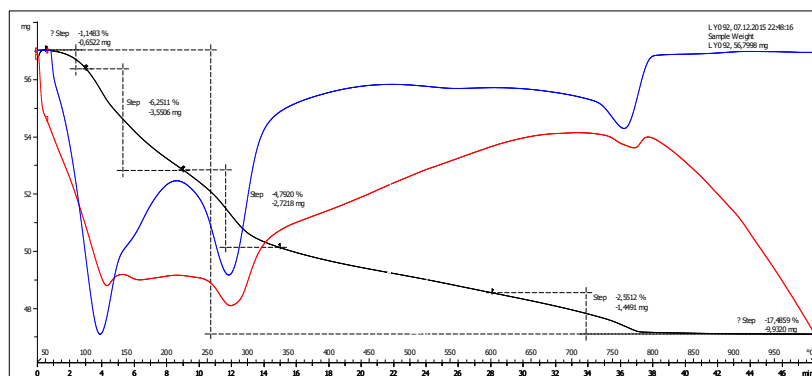
L-Y1



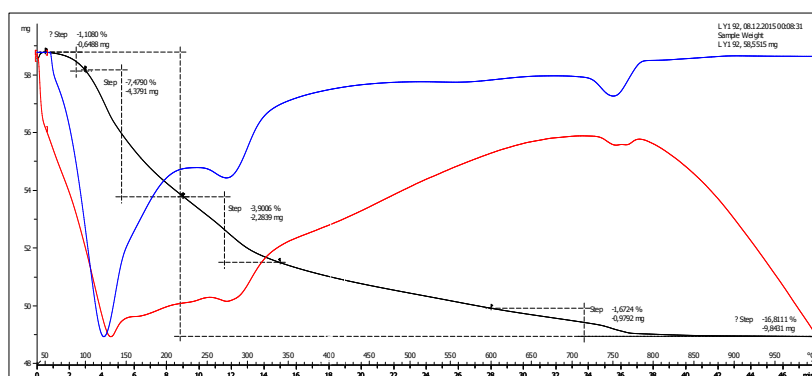
Obrázek 41: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 82 až 85 dní

92 dny

L-Y0

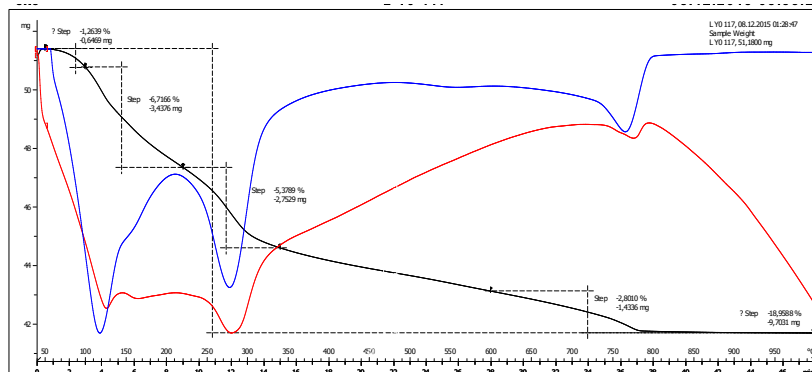


L-Y1

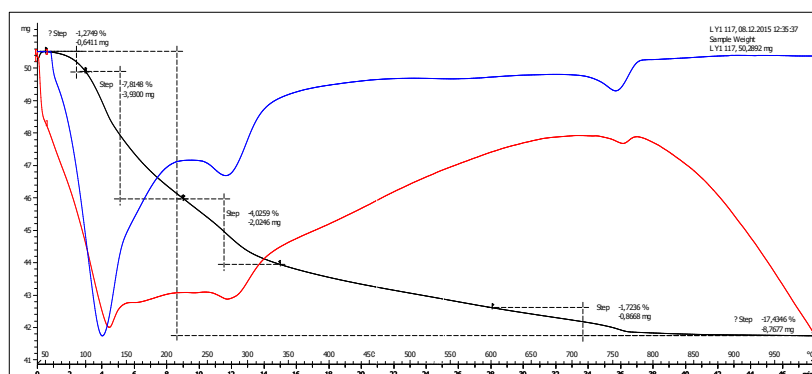


117 dní

L-Y0



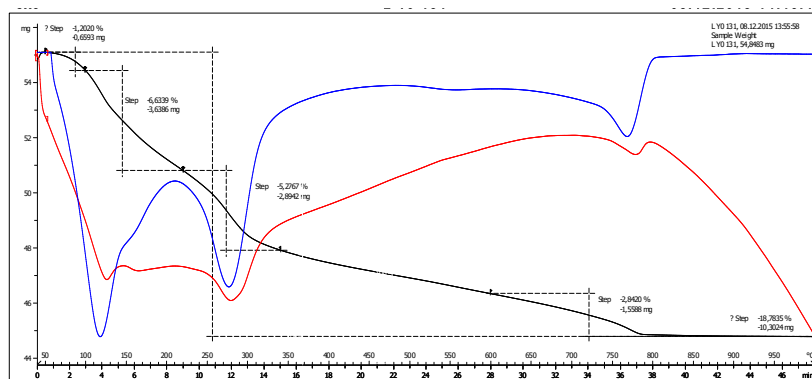
L-Y1



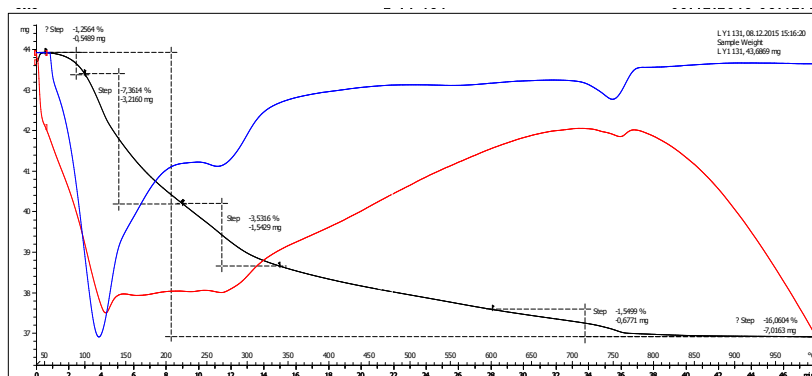
Obrázek 42: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 92 až 117 dní

131 den

L-Y0

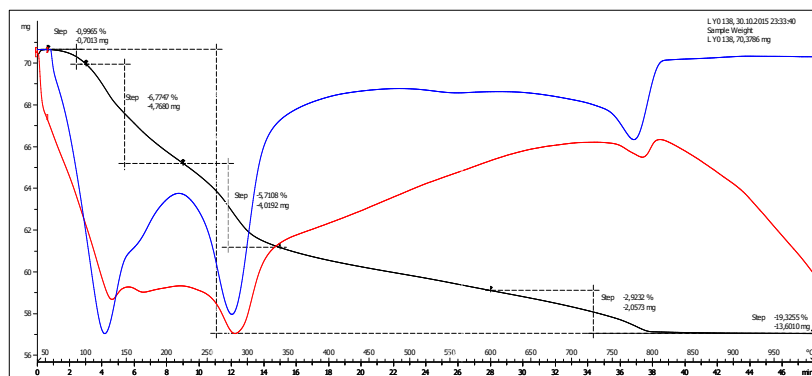


L-Y1

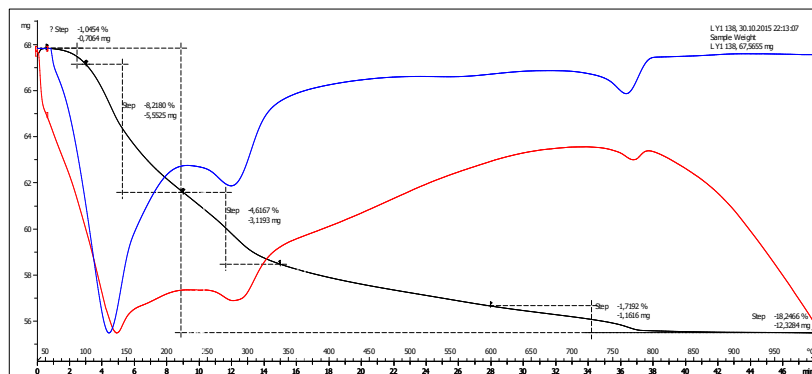


138 dní

L-Y0



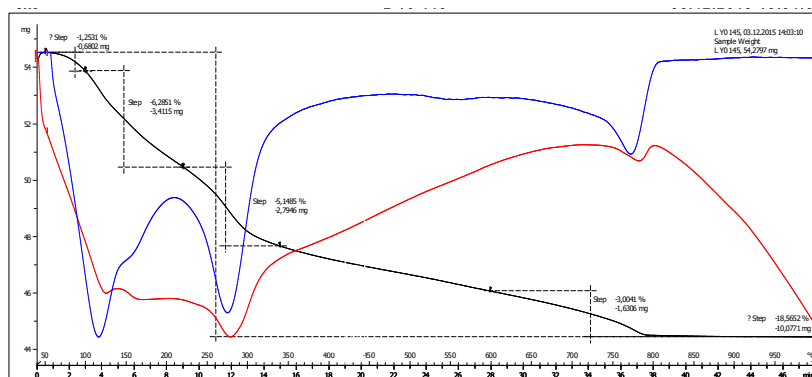
L-Y1



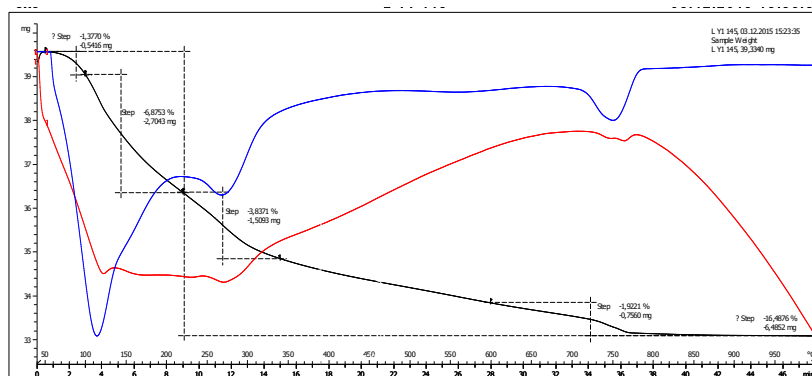
Obrázek 43: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 131 až 138 dní

145 dní

L-Y0

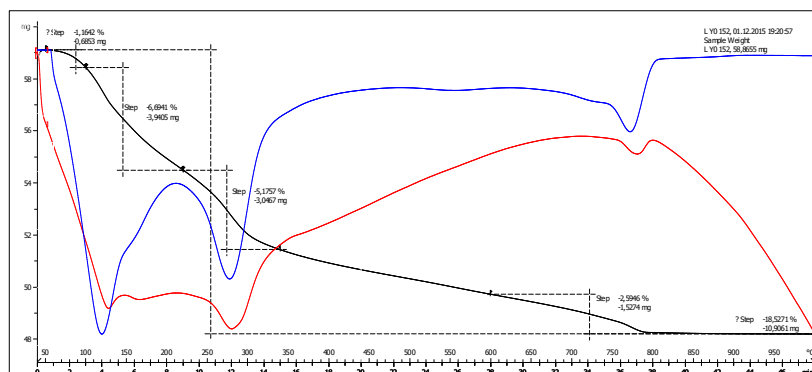


L-Y1

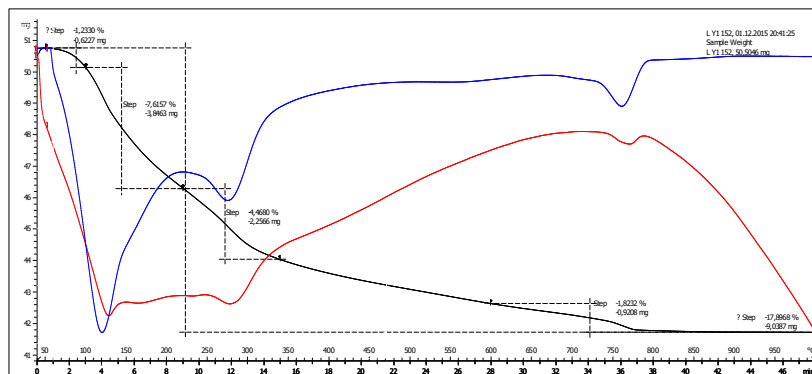


152 dny

L-Y0



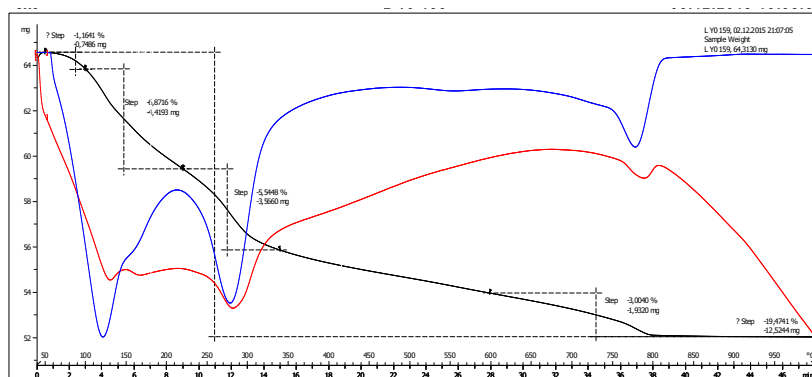
L-Y1



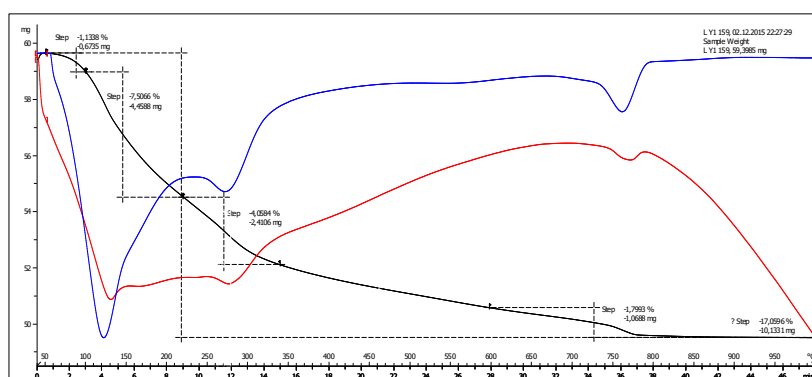
Obrázek 44: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 145 až 152 dny

159 dní

L-Y0

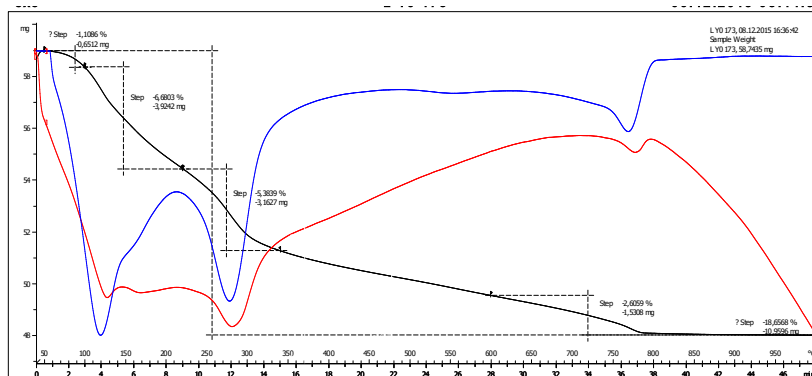


L-Y1

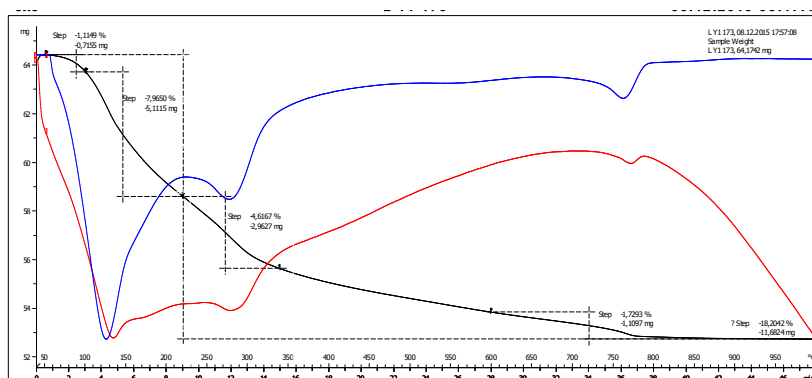


173 dny

L-Y0



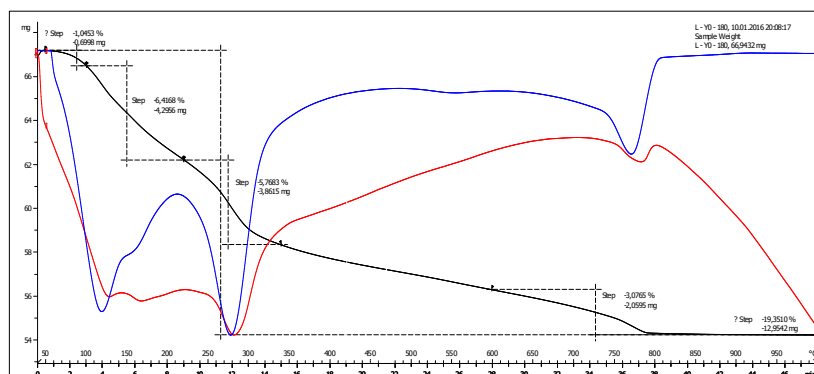
L-Y1



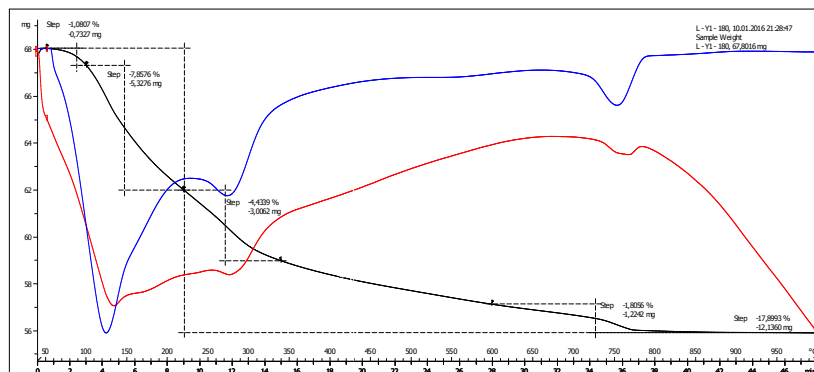
Obrázek 45: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 159 až 173 dny

180 dní

L-Y0

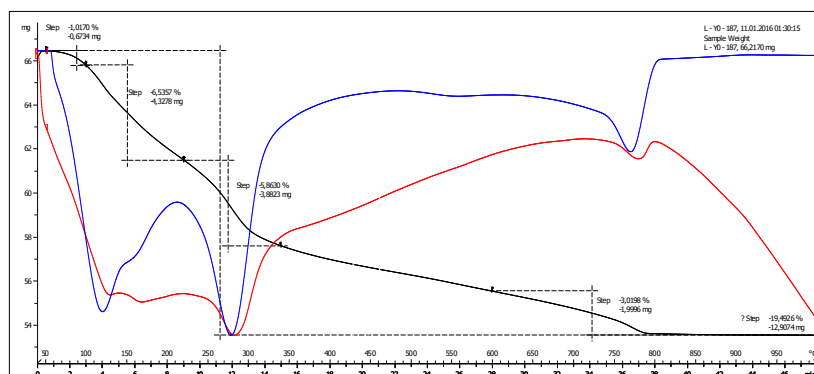


L-Y1

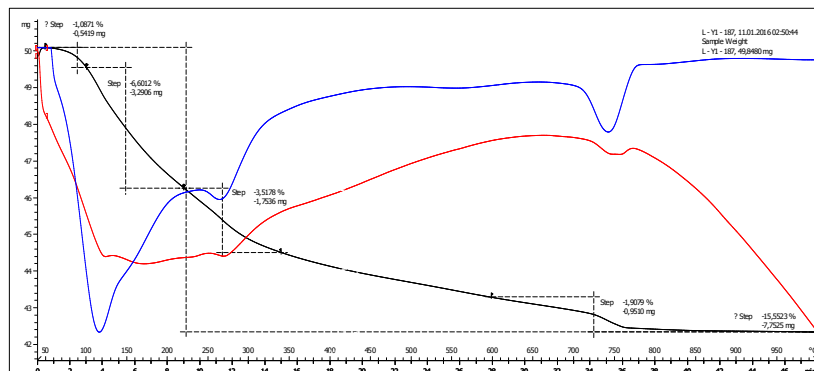


187 dní

L-Y0



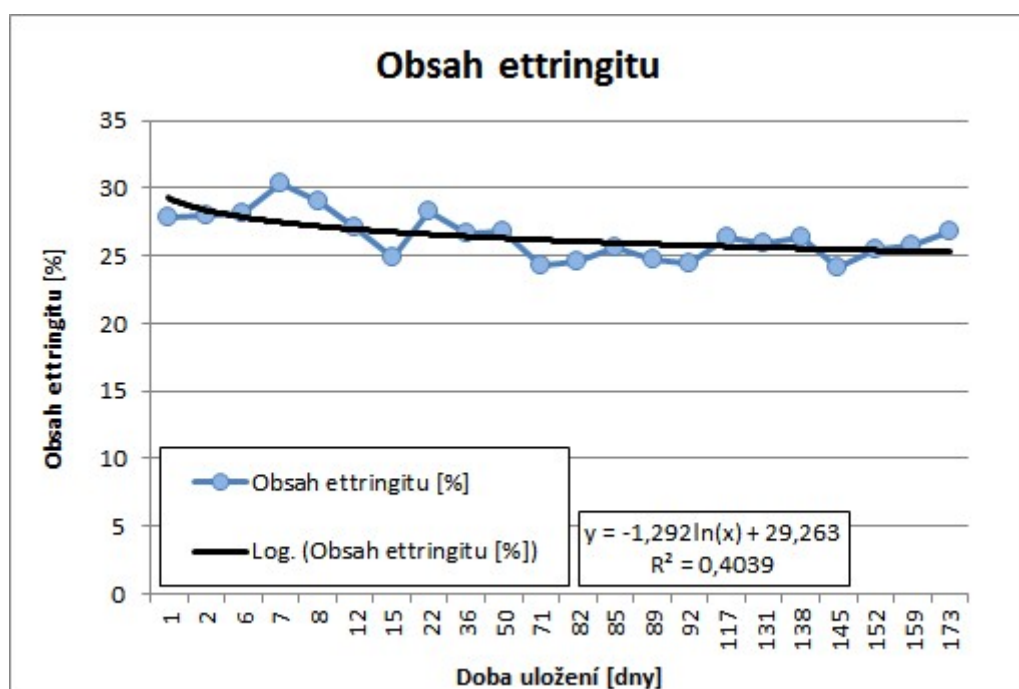
L-Y1



Obrázek 46: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 180 až 187 dní

Tabulka 8: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí

Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]
1	27,85
2	28,02
6	28,09
7	30,32
8	29,09
12	27,05
15	24,83
22	28,21
36	26,58
50	26,79
71	24,26
82	24,59
85	25,68
89	24,72
92	24,41
117	26,33
131	25,93
138	26,29
145	24,11
152	25,48
159	25,69
173	26,82

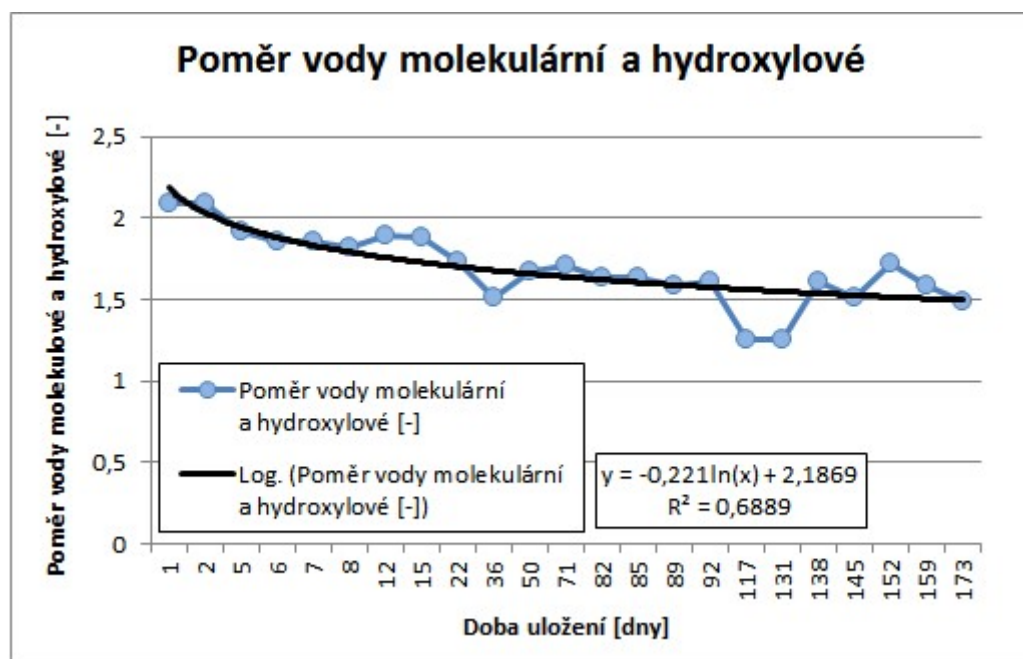


Obrázek 47: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí

Jak je z tabulky i grafu patrné, dochází v laboratorním prostředí k pozvolnému snižování obsahu ettringitu. Uvedené konstatování pak koresponduje s výsledky RTG-difrakční analýzy. Pro ověření hypotézy o postupné ztrátě molekulární vody byl v dalším kroku vyjádřen poměr mezi ztrátou vody v první endotermě (voda molekulární) a ve druhé endotermě (voda hydroxylová, event. zbytek vody molekulární), viz Tabulka 9 a graf na Obrázku 48.

Tabulka 9: Poměr molekulární vody ve strukturních dutinách k vodě hydroxylové u hydratovaných yeelimitových slínek uložených v laboratorním prostředí

Doba uložení [dny]	Poměr vody molekulární a hydroxylové [-]
1	2,093
2	2,089
5	1,917
6	1,862
7	1,862
8	1,823
12	1,889
15	1,883
22	1,729
36	1,508
50	1,678
71	1,705
82	1,637
85	1,635
89	1,583
92	1,611
117	1,249
131	1,257
138	1,605
145	1,507
152	1,718
159	1,591
173	1,483



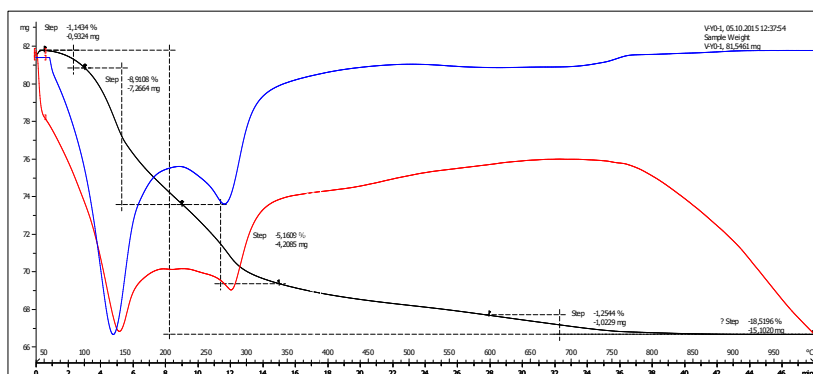
Obrázek 48: Poměr vody molekulární a hydroxylové v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí

Z grafického znázornění i z výsledků uvedených v tabulce je zřejmé, že s dobou expozice v laboratorním prostředí se postupně snižuje poměr mezi vodou molekulární a vodou hydroxylovou. Toto zjištění je v souladu s výše uvedenou hypotézou, že během expozice v laboratorním prostředí dochází k sice nepatrné, ale postupující ztrátě molekulární vody nacházející se ve strukturních dutinách ettringitu, v jejímž důsledku nastává transformace ettringitu na amorfni formu metaettringitu.

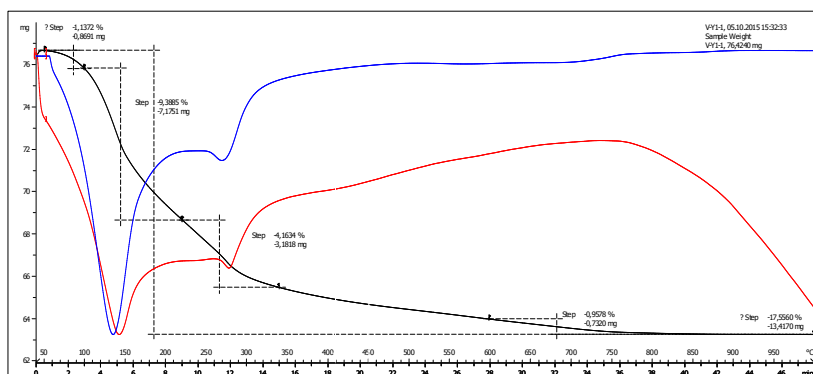
Prostředí nasycené vodní páry

1 den

V-Y0

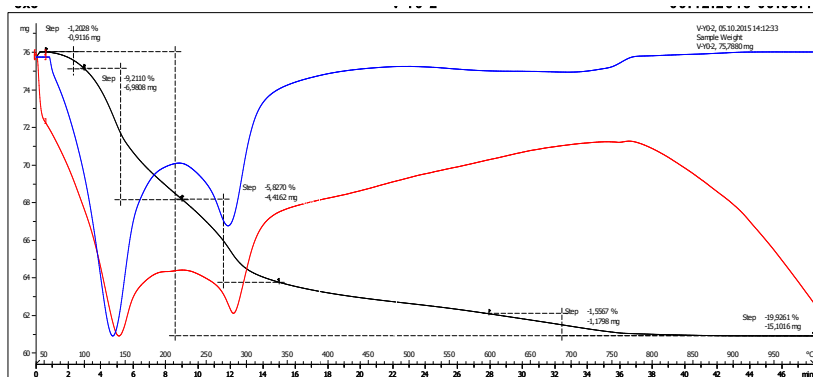


V-Y1

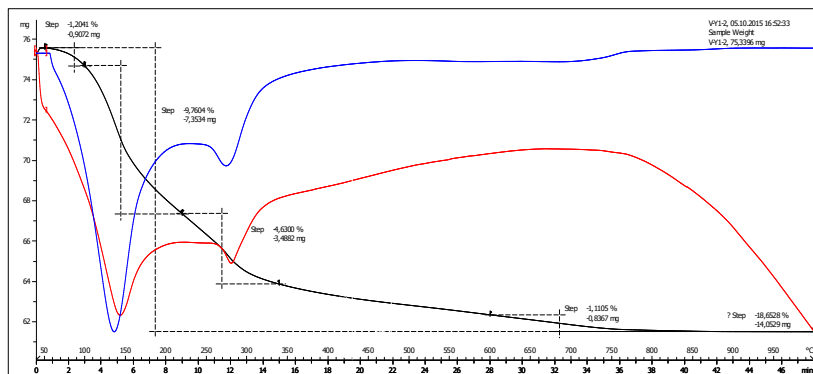


2 dny

V-Y0



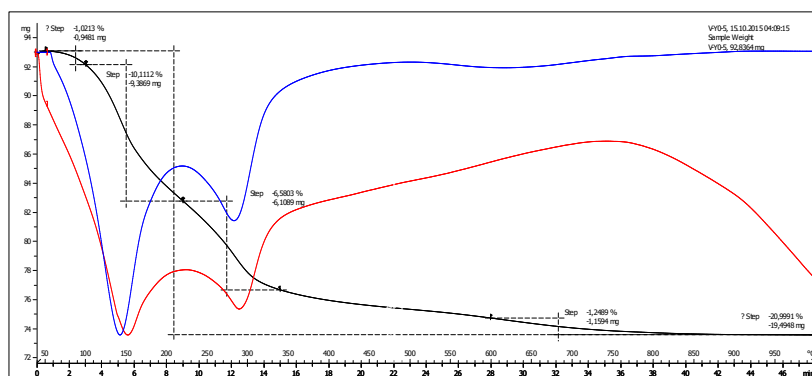
V-Y1



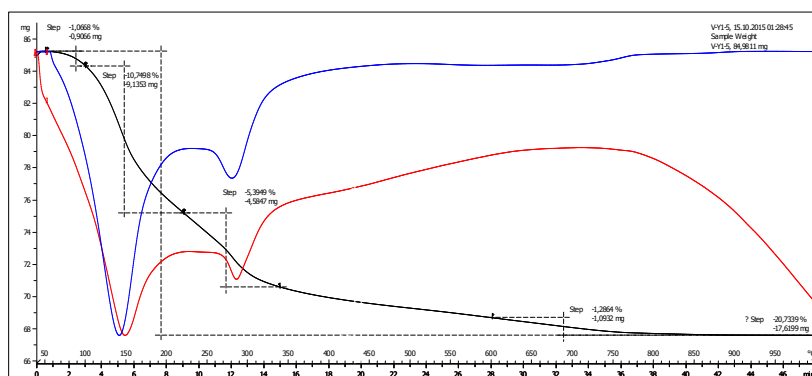
Obrázek 49: Termogramy hydratovanch slnk exponovanch v prostředí nasycené vodn pry v dob hydratace 1 a 2 dny

5 dní

V-Y0

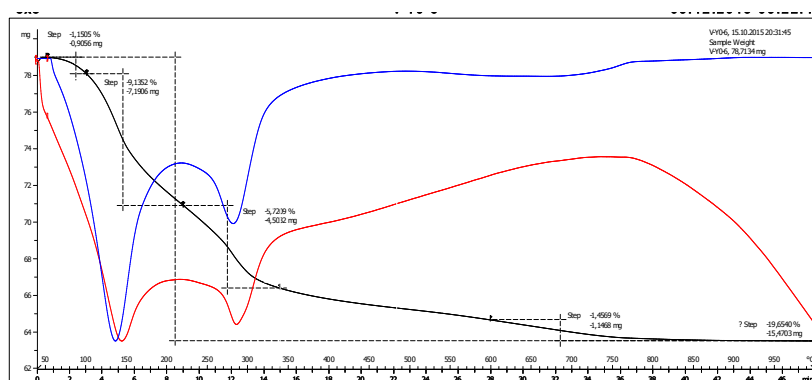


V-Y1

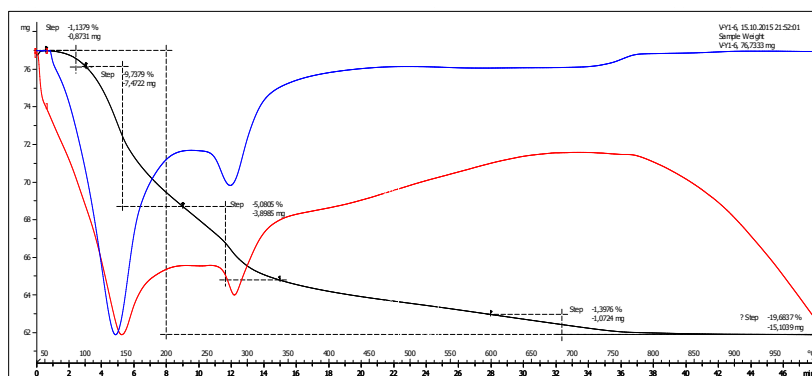


6 dní

V-Y0



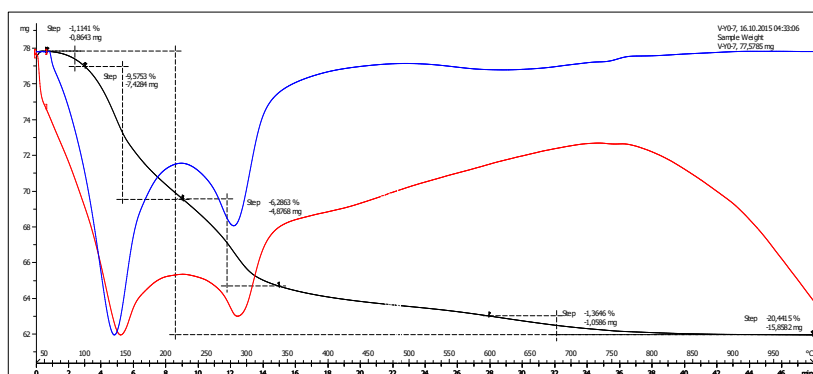
V-Y1



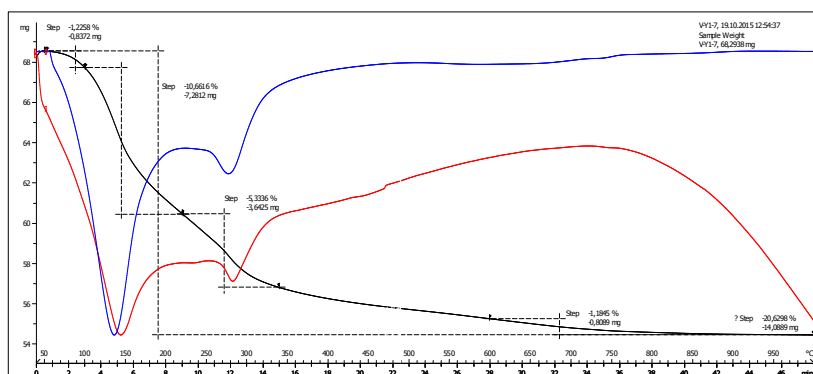
Obrázek 50: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 5 až 6 dní

7 dn

V-Y0

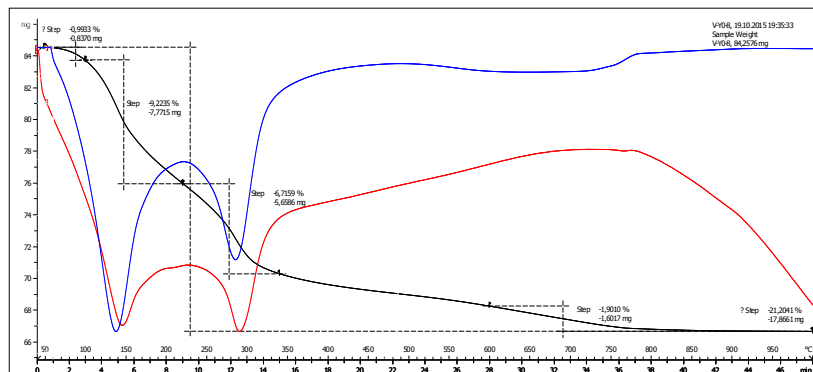


V-Y1

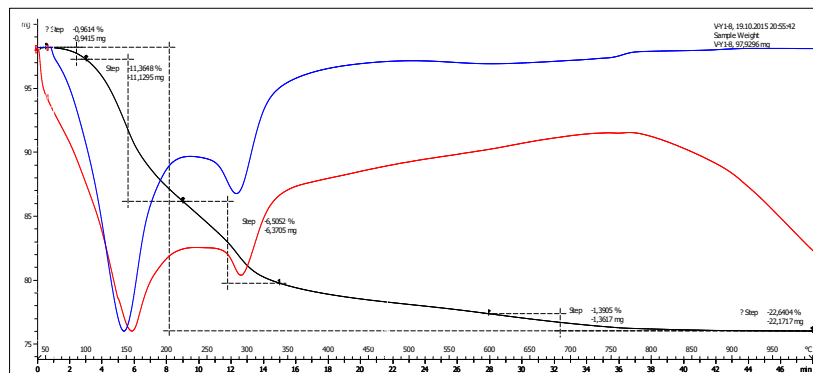


8 dn

V-Y0



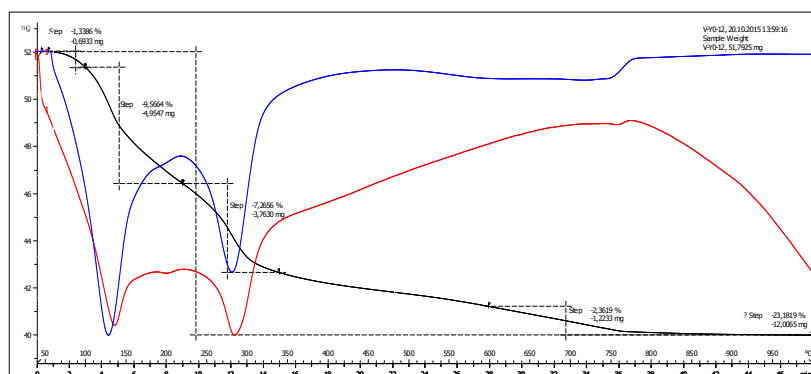
V-Y1



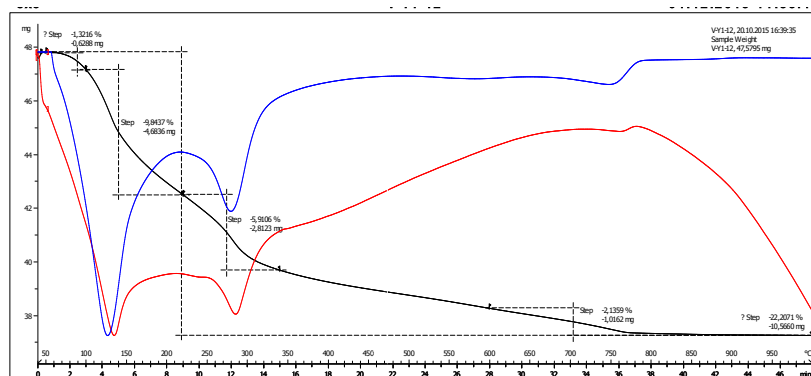
Obrázek 51: Termogramy hydratovanch slnk exponovanch v prosted nasycené vodn pry v dob hydratace 7 a 8 dn

12 dní

V-Y0

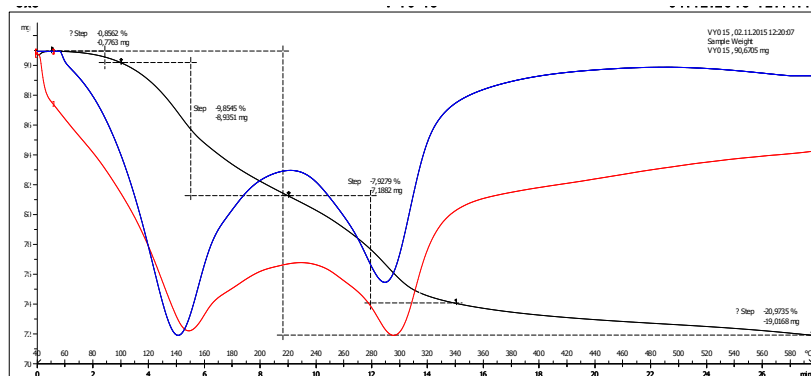


V-Y1

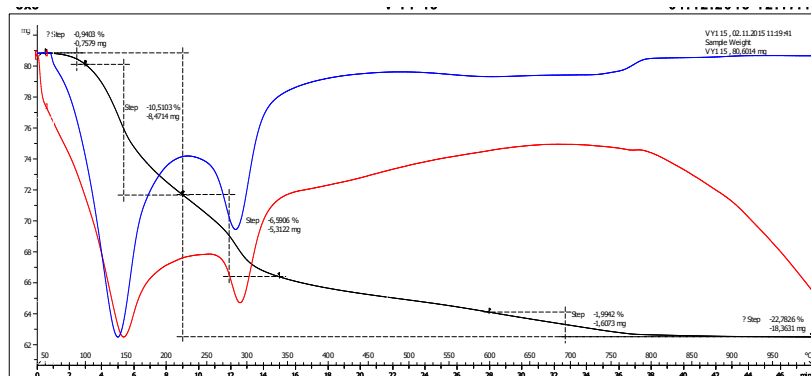


15 dní

V-Y0



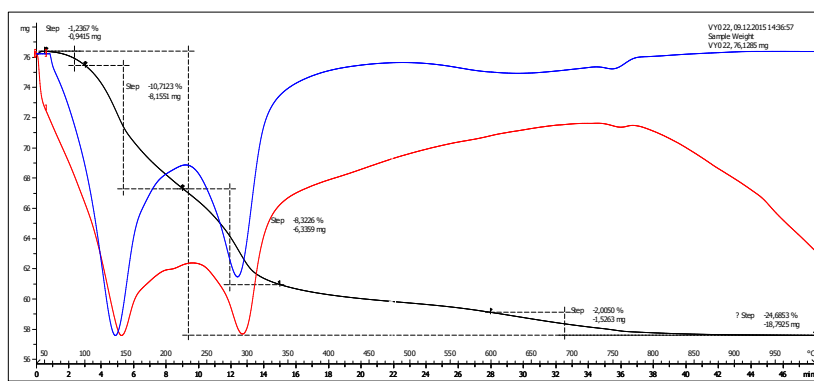
V-Y1



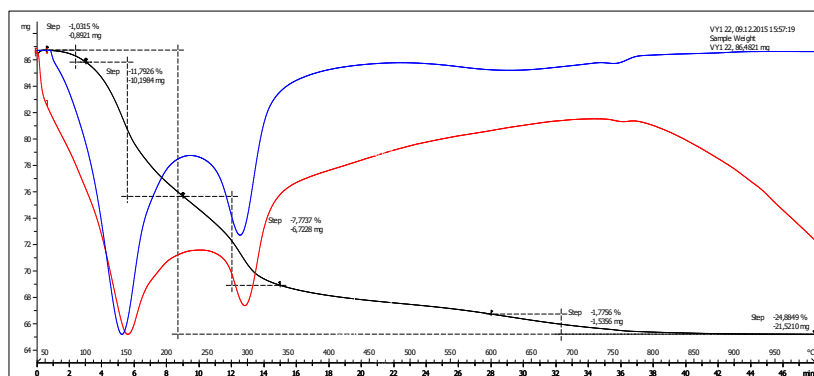
Obrázek 52: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 12 až 15 dní

22 dny

V-Y0

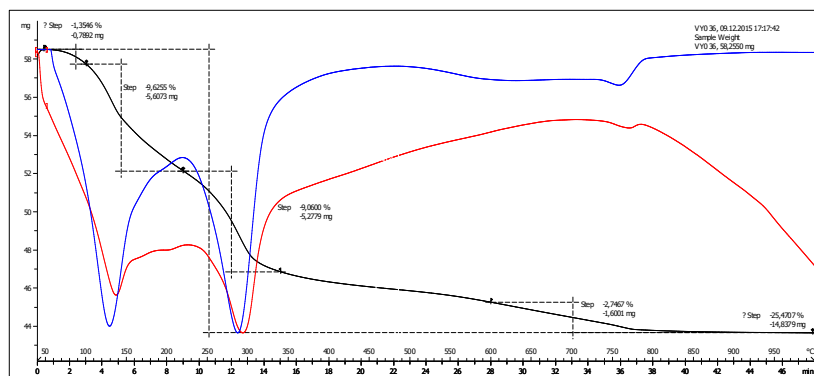


V-Y1

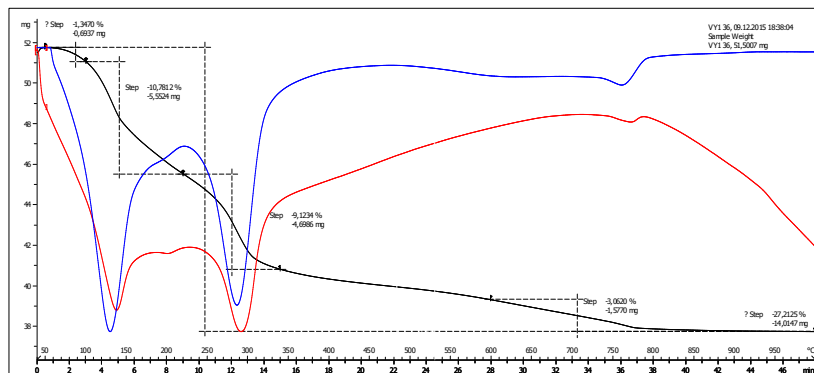


36 dní

V-Y0



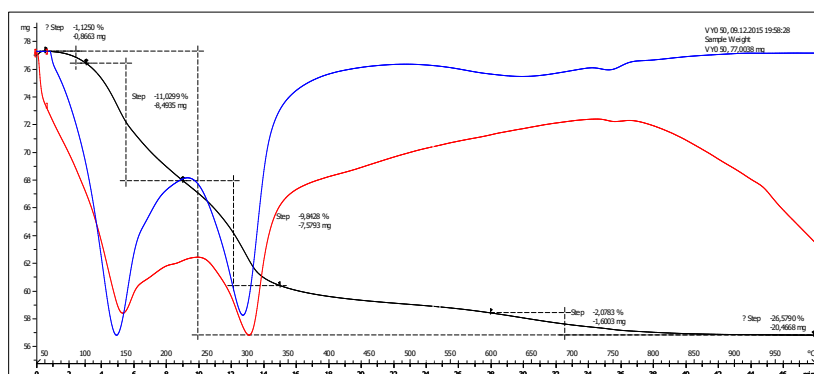
V-Y1



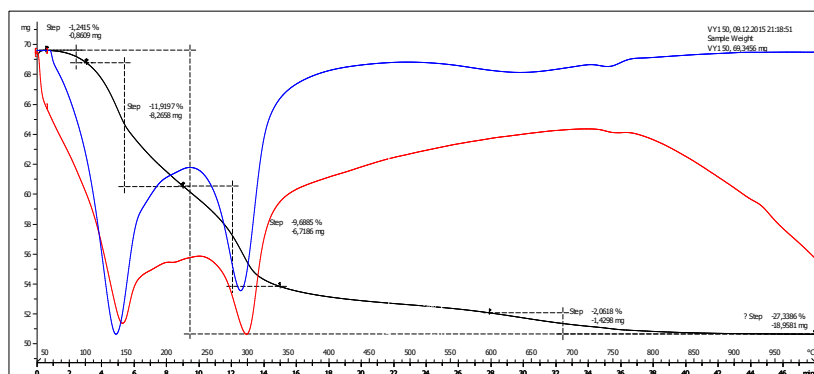
Obrázek 53: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 22 až 36 dní

50 dní

V-Y0

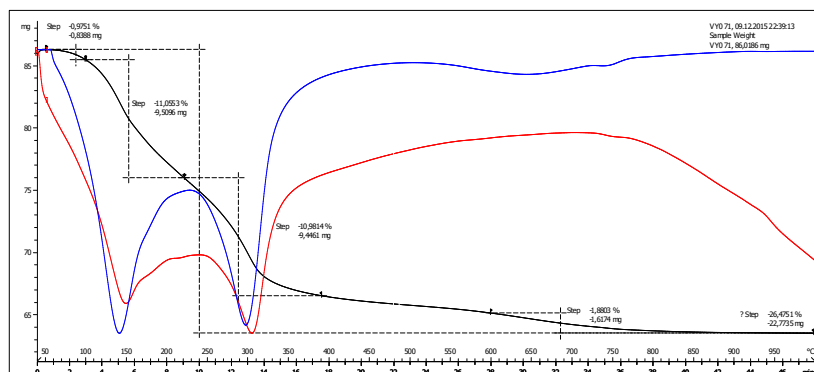


V-Y1

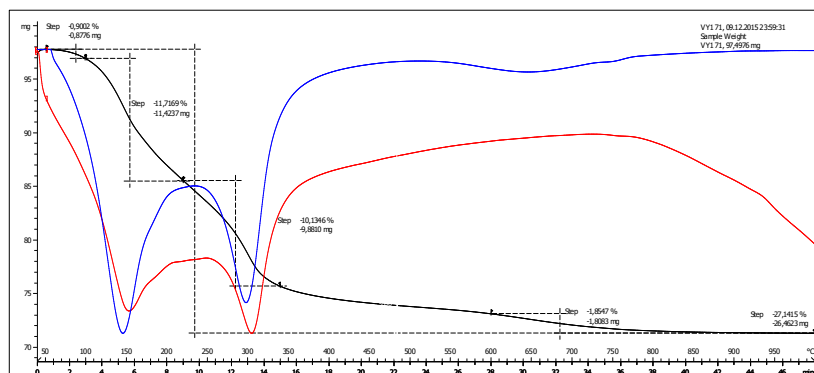


71 den

V-Y0



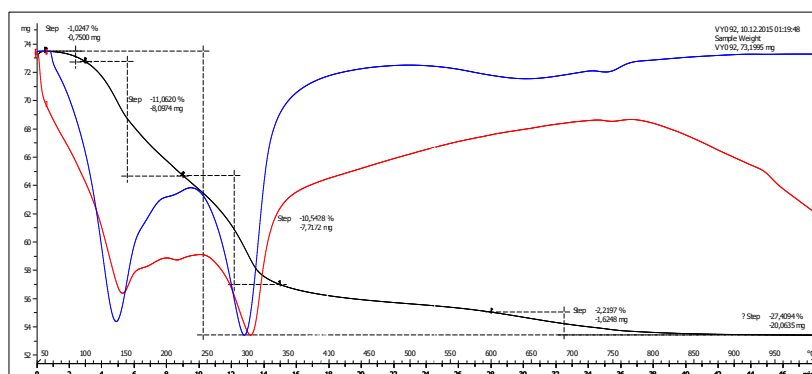
V-Y1



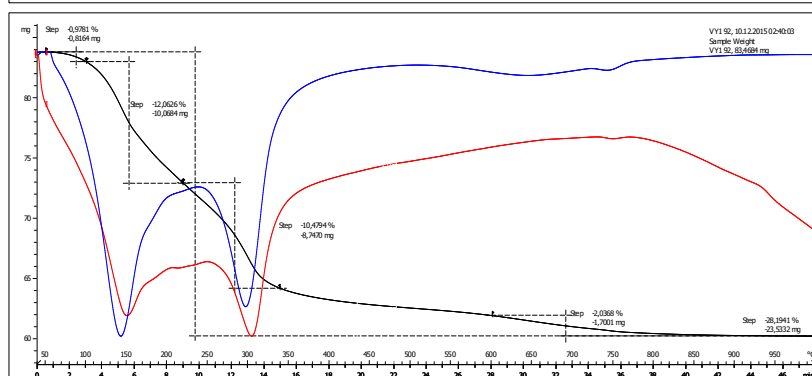
Obrázek 54: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 50 až 71 den

92 dny

V-Y0

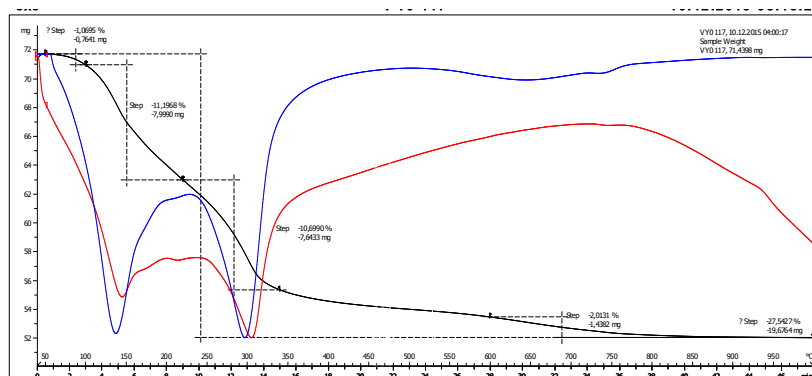


V-Y1

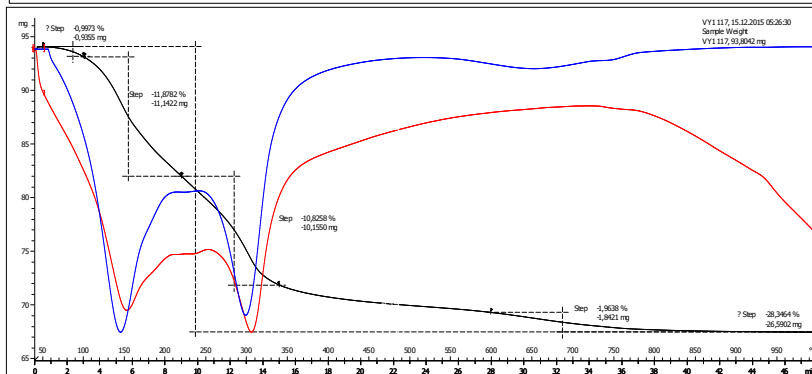


117 dní

V-Y0



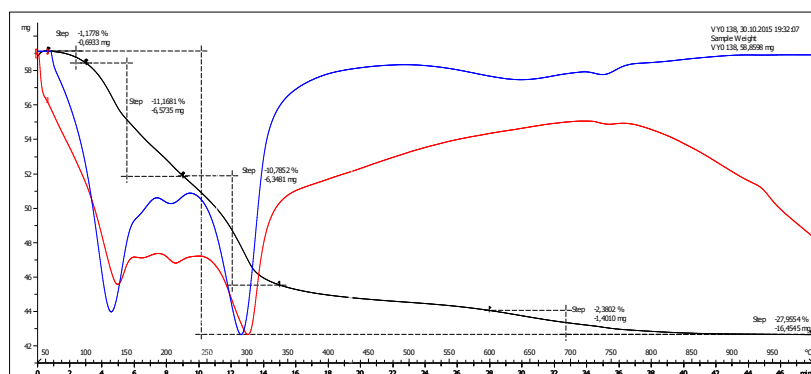
V-Y1



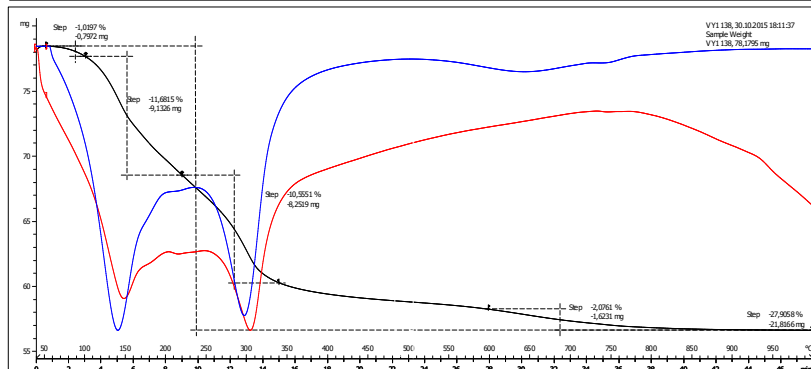
Obrázek 55: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 92 až 117 dní

138 dní

V-Y0

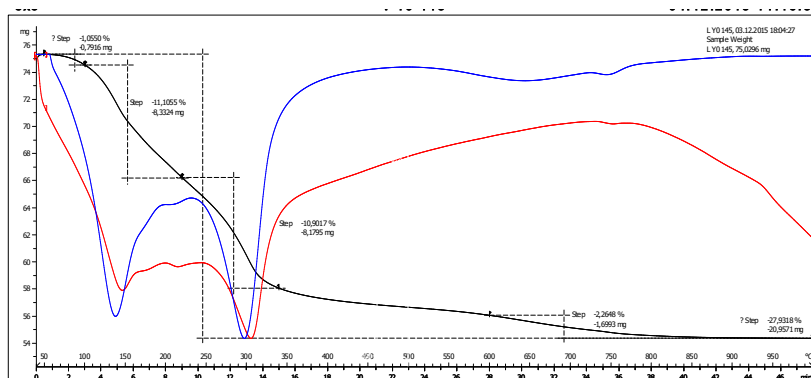


V-Y1

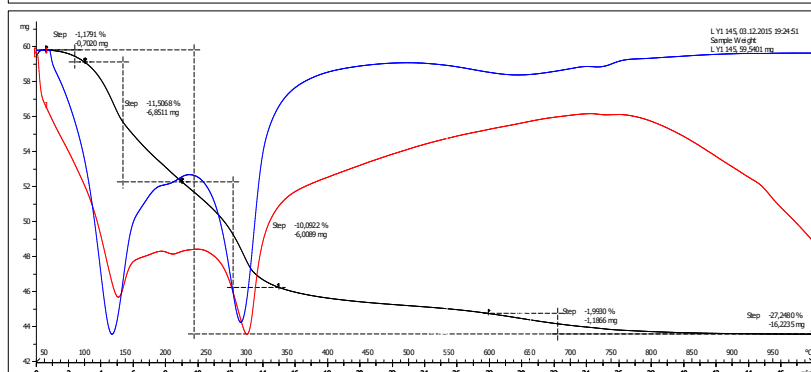


145 dní

V-Y0



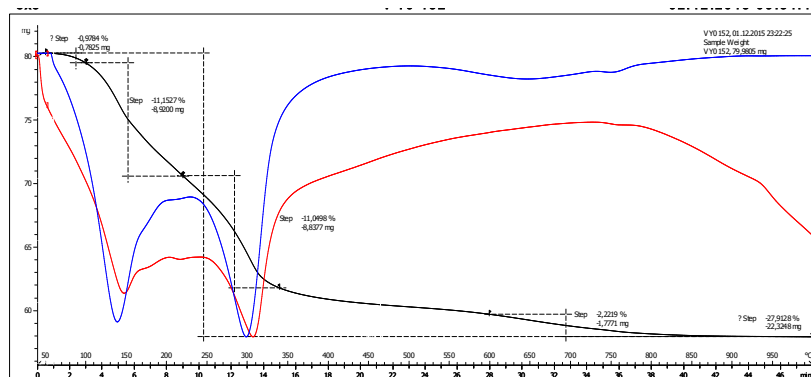
V-Y1



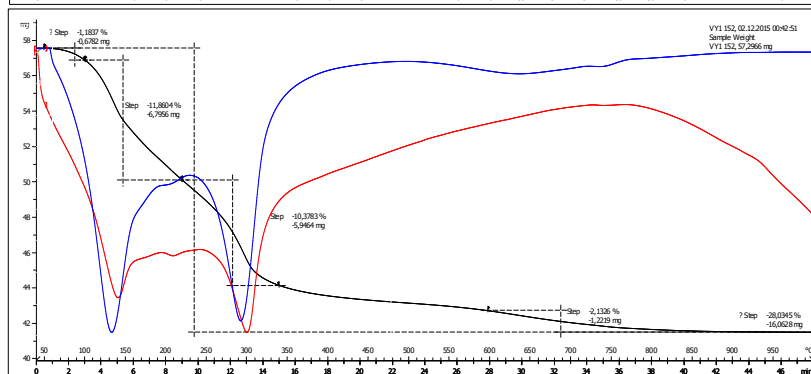
Obrázek 56: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 138 až 145 dní

152 dny

V-Y0

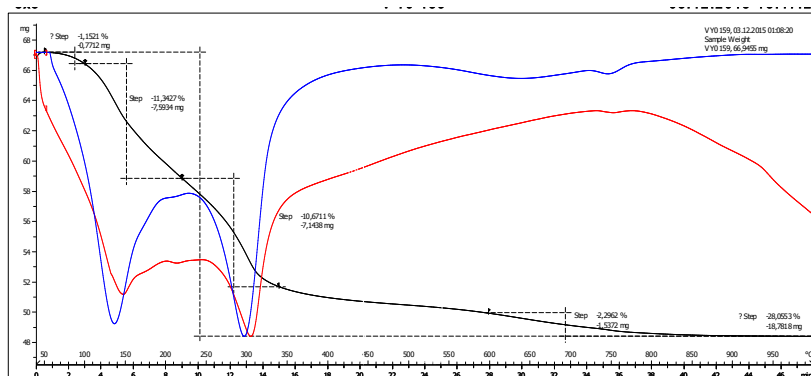


V-Y1

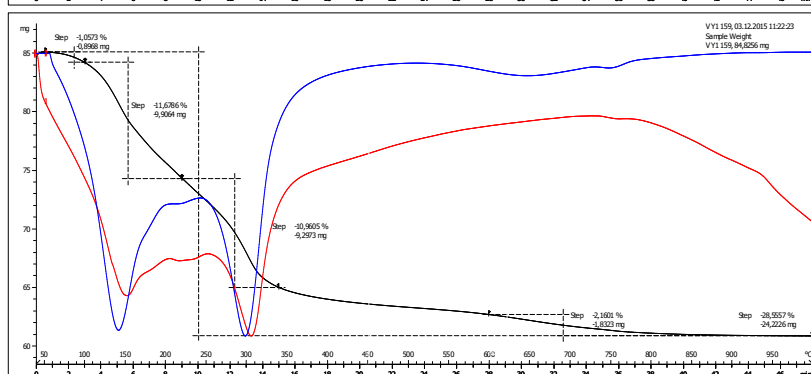


159 dní

V-Y0



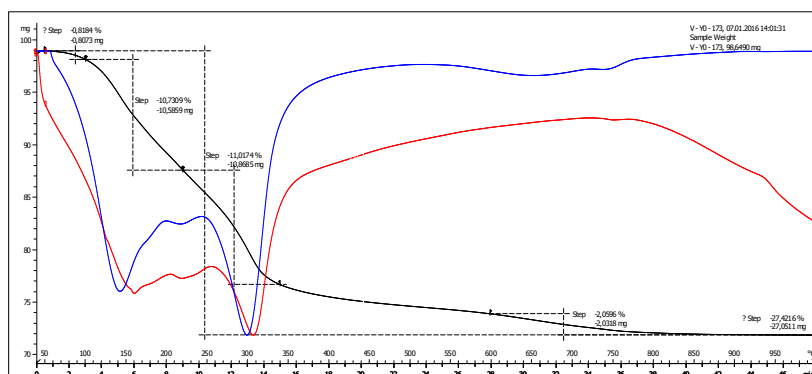
V-Y1



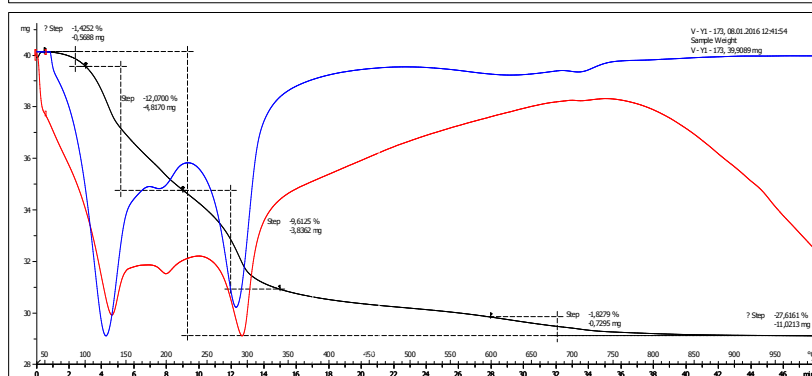
Obrázek 57: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 152 až 159 dní

173 dny

V-Y0

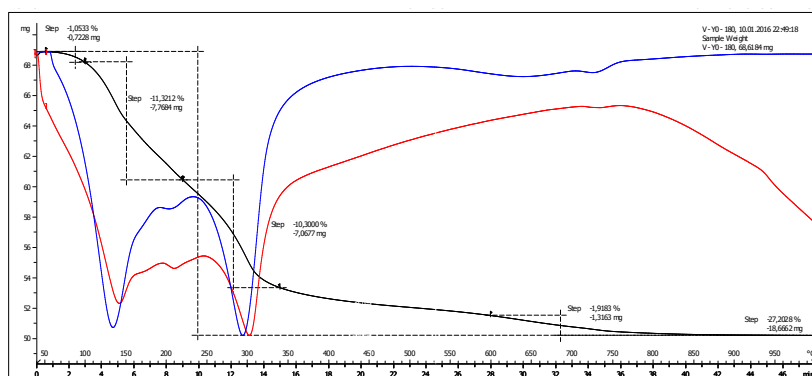


V-Y1

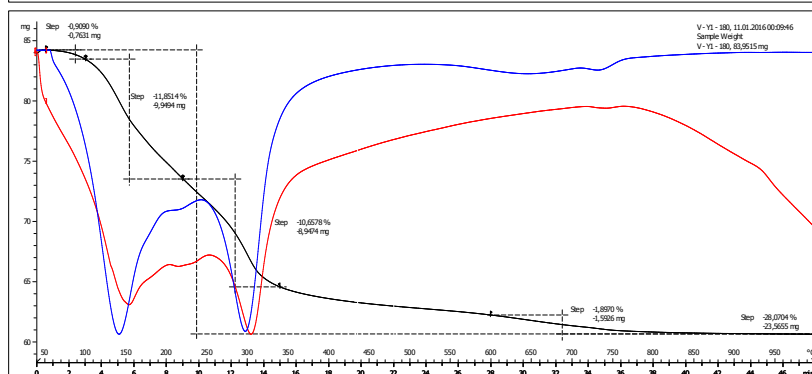


180 dní

V-Y0

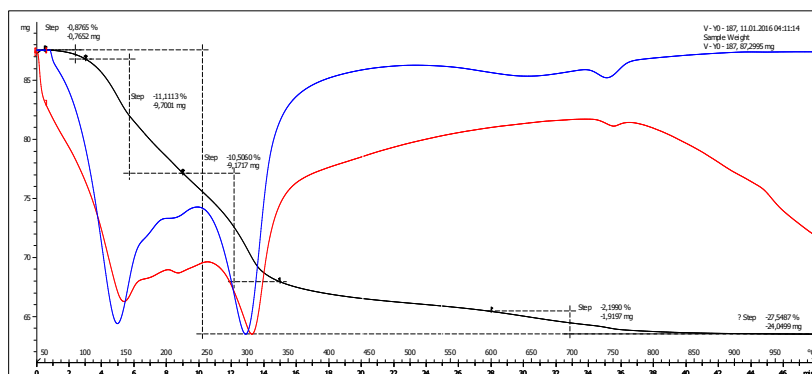


V-Y1

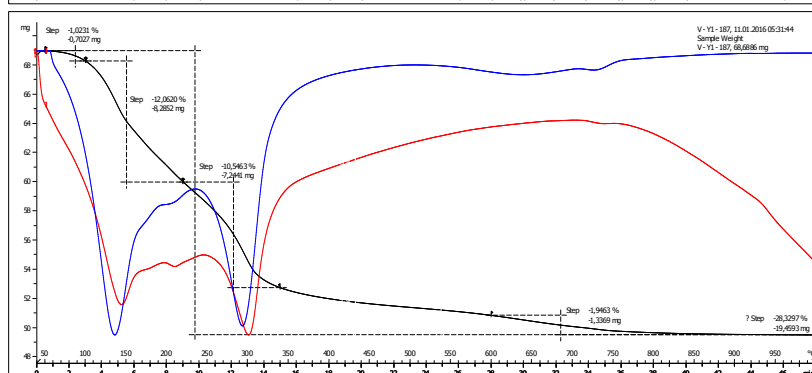


Obrázek 58: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 173 až 180 dní

V-Y0



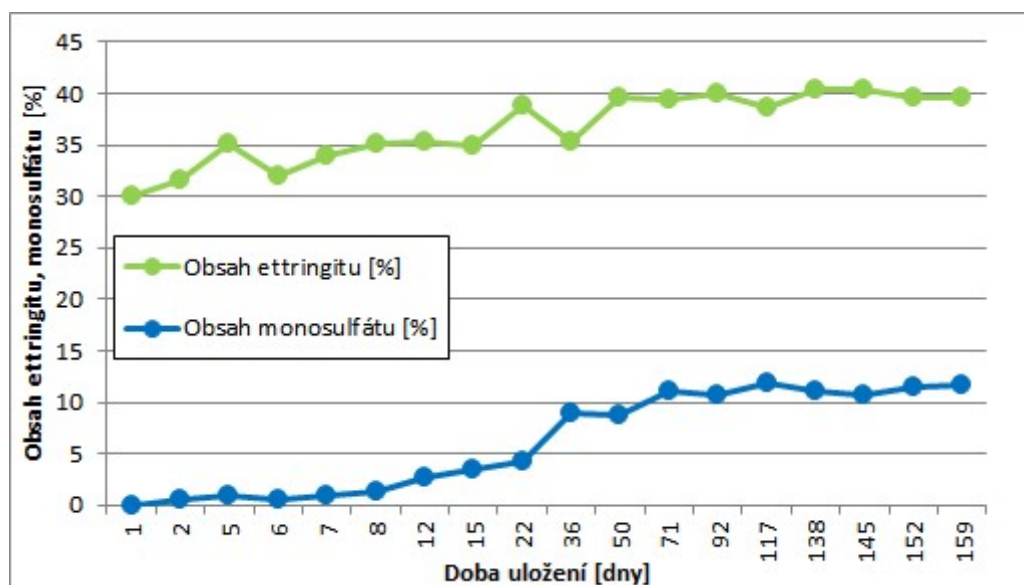
V-Y1



Obrázek 59: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 187 dní

Tabulka 10: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v prostředí nasycené vodní páry

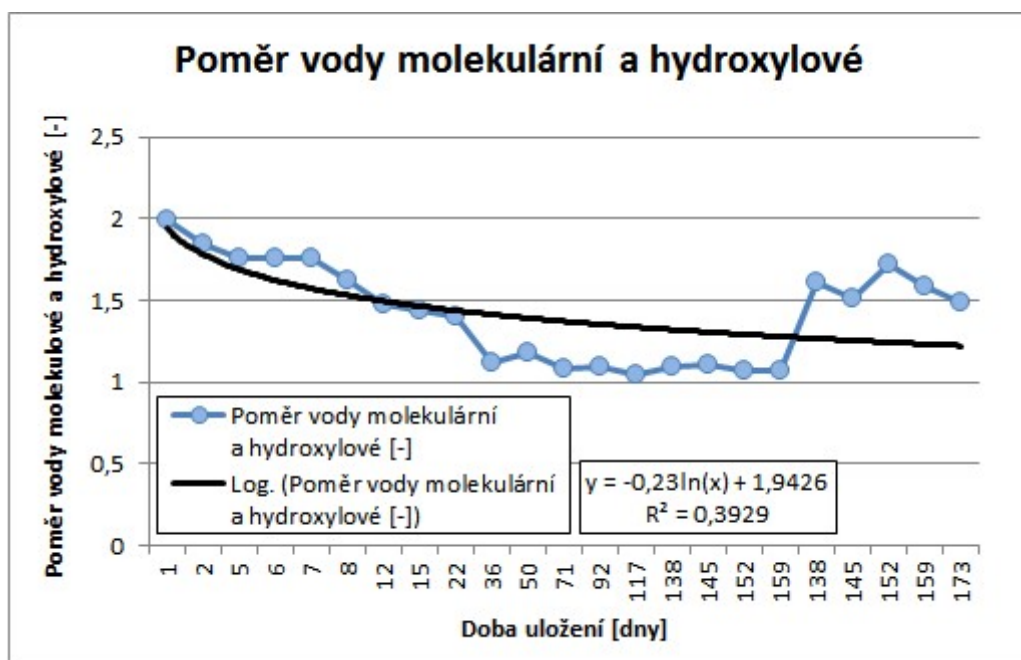
Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]	Obsah monosulfátu [%]
1	30,06	0
2	31,57	0,61
5	35,03	0,94
6	31,91	0,52
7	33,94	0,96
8	35,19	1,27
12	35,32	2,77
15	35,00	3,40
22	38,86	4,17
36	35,24	8,94
50	39,63	8,74
71	39,32	11,17
92	39,93	10,74
117	38,67	11,90
138	40,33	11,03
145	40,34	10,61
152	39,67	11,45
159	39,67	11,63



Obrázek 60: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v prostředí nasycené vodní páry

Tabulka 11: Poměr molekulární vody ve strukturních dutinách k vodě hydroxylové u hydratovaných yeelimitových slínek uložených v prostředí nasycené vodní páry

Doba uložení [dny]	Poměr vody molekulární a hydroxylové [-]
1	1,990
2	1,844
5	1,764
6	1,757
7	1,761
8	1,626
12	1,481
15	1,434
22	1,402
36	1,122
50	1,175
71	1,081
92	1,100
117	1,046
138	1,094
145	1,110
152	1,073
159	1,066



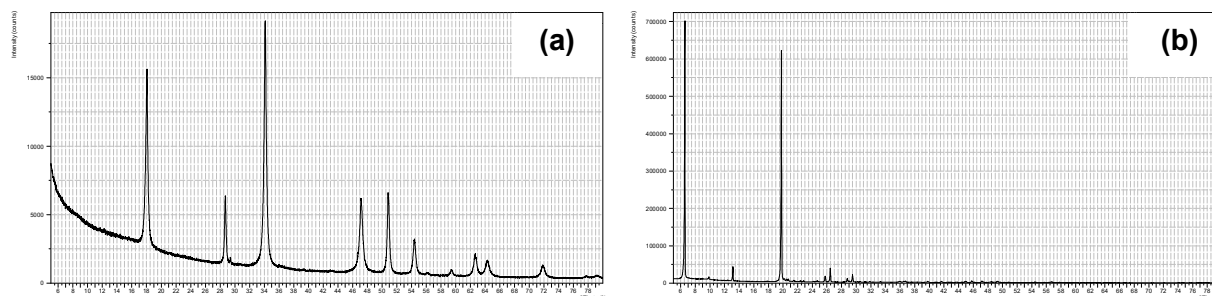
Obrázek 61: Poměr vody molekulární a hydroxylové v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry

Z vyhodnocení termogravimetrické analýzy, prezentované ve výše uvedené tabulce, je patrné, že s dobou hydratace yeelimitového slínku dochází oproti předchozímu laboratornímu uložení v prostředí nasycené vodní páry k postupnému nárůstu obsahu ettringitu, a to až do cca 50. dne expozice. Současně při tomto způsobu uložení postupně nastává tvorba monosulfátu, jehož množství v hydratovaném yeelimitovém slíncu se na konci sledovaného období pohybuje kolem 10 % a ve vztahu k obsahu ettringitu představuje cca jeho čtvrtinu. Stejně jako při expozici v laboratorním prostředí i zde se postupně snižuje poměr molekulární vody ve strukturních dutinách k vodě hydroxylové. Výsledky termické analýzy pak jsou ve velmi dobré shodě s vyhodnocením RTG-difrakční analýzy.

4.1.2. Ettringit připravený přímou syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

4.1.2.1. RTG-difrakční analýza

Rentgenogramy výchozích složek pro adiční přípravu ettringitu jsou uvedeny na Obrázku 62.

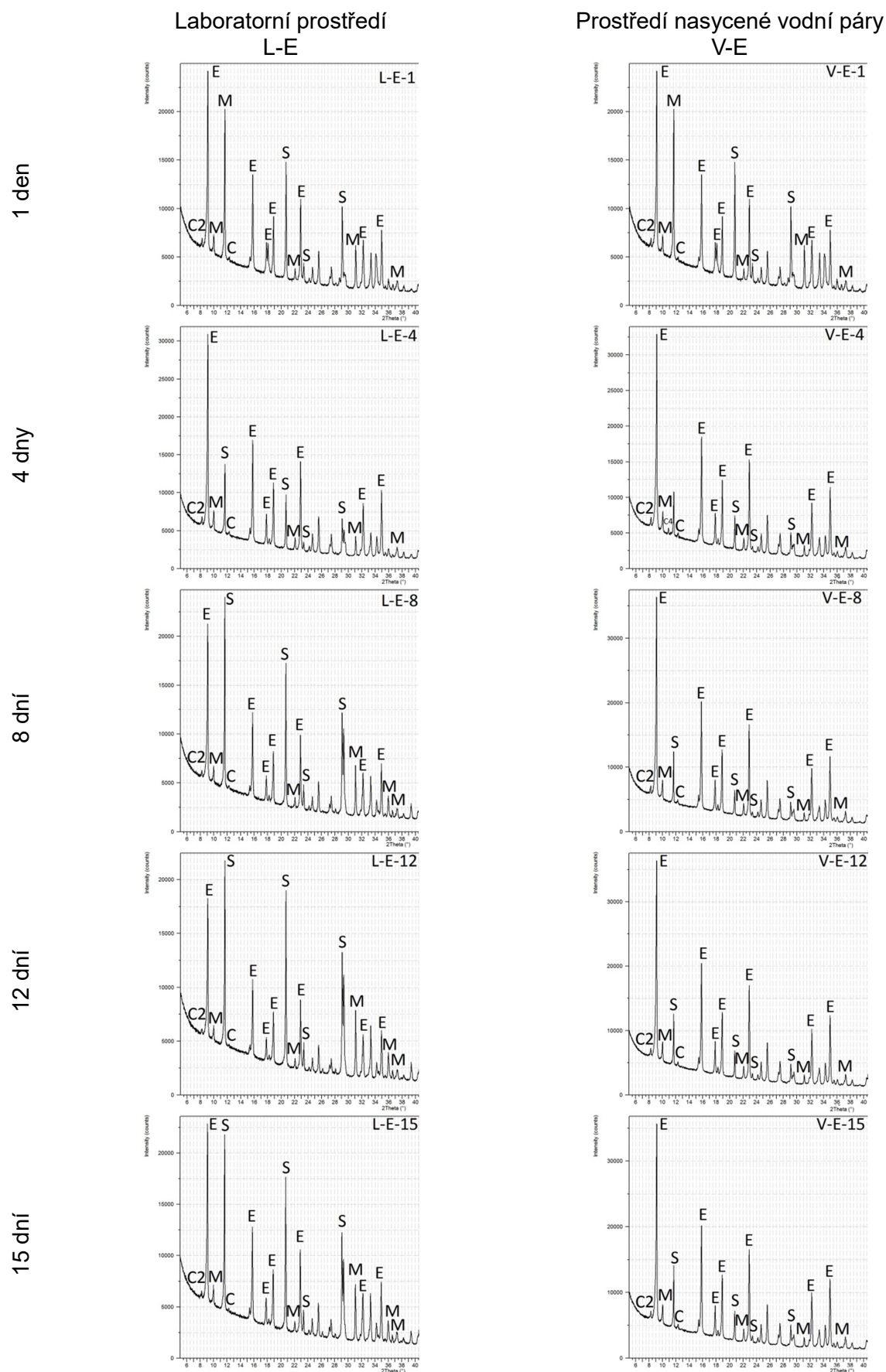


Obrázek 62: Rentgenogram (a) hydratovaného síranu hlinitého a (b) hydroxidu vápenatého

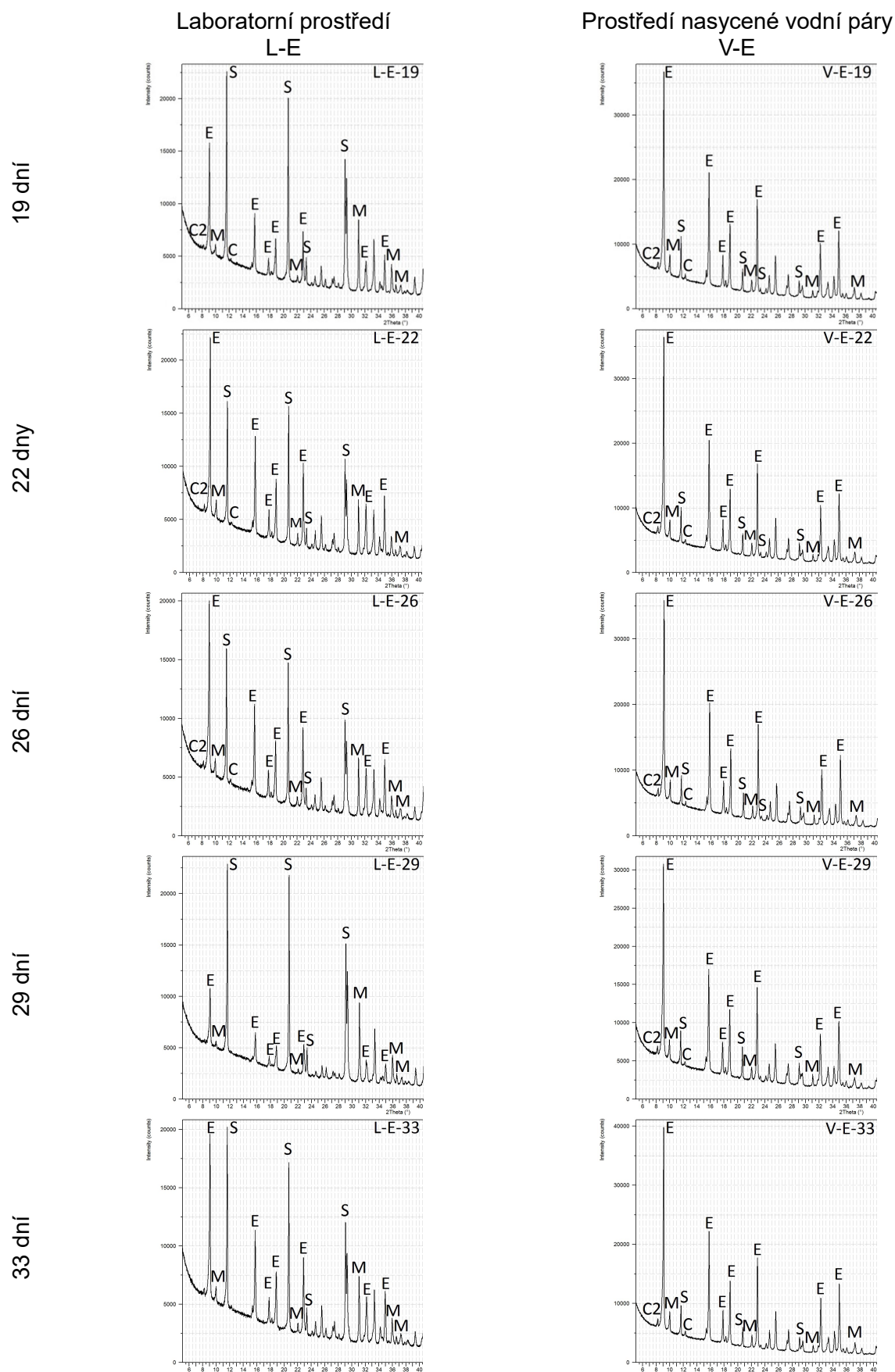
Rentgenogram hydratovaného síranu hlinitého vykázal výhradně difrakce této sloučeniny, $d_{hkl} = 13,50, 6,70, 4,49, 3,451, 3,361, 3,02 \text{ \AA}$, mineralogicky odpovídající nerostu alunogenu (též keramohalitu), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Taktéž v rentgenogramu hydroxidu vápenatého byly identifikovány výhradně linie této látky, $d_{hkl} = 4,924, 3,108, 2,627 \text{ \AA}$, mineralogicky označované termínem portlandit.

Rentgenogramy ettringitu na bázi výše popsaných výchozích látek, jsou při uložení v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry uvedeny na Obrázku 63 až 65. V rentgenogramech byly identifikovány tyto minerály:

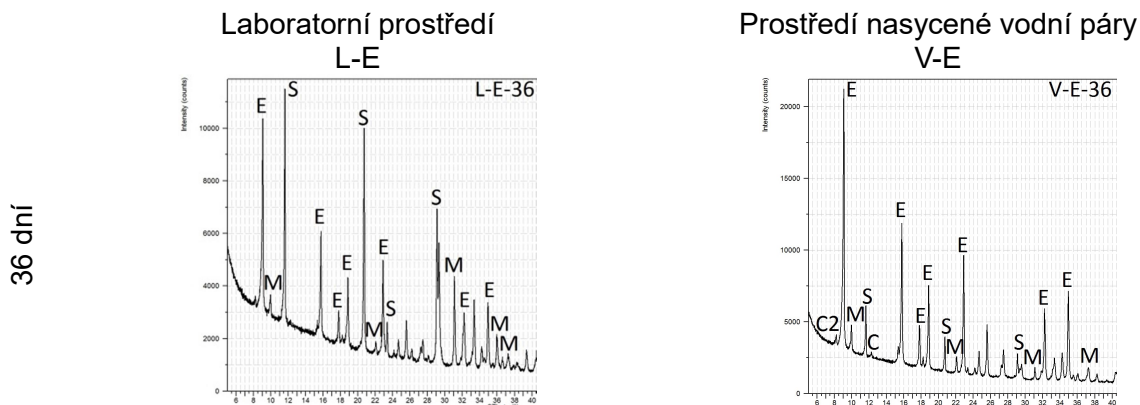
- ettringit (E), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 9,8, 5,7, 4,9, 4,67, 3,87 \text{ \AA}$)
- sádrovec (S), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 7,56, 4,27, 3,79, 3,06, 2,867 \text{ \AA}$)
- monosulfát (M), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 8,92, 4,46, 3,99, 2,87, 2,73 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu CAH_{10} (C) ($d_{hkl} = 7,16 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_2AH_8 (C2) ($d_{hkl} = 10,5 \text{ \AA}$)
- C-A-H fáze typu C_4AH_{13} (C4) ($d_{hkl} = 8,2 \text{ \AA}$)



Obrázek 63: Rentgenogramy adičně připraveného ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 až 15 dní



Obrázek 64: Rentgenogramy adičně připraveného ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 19 až 33 dny

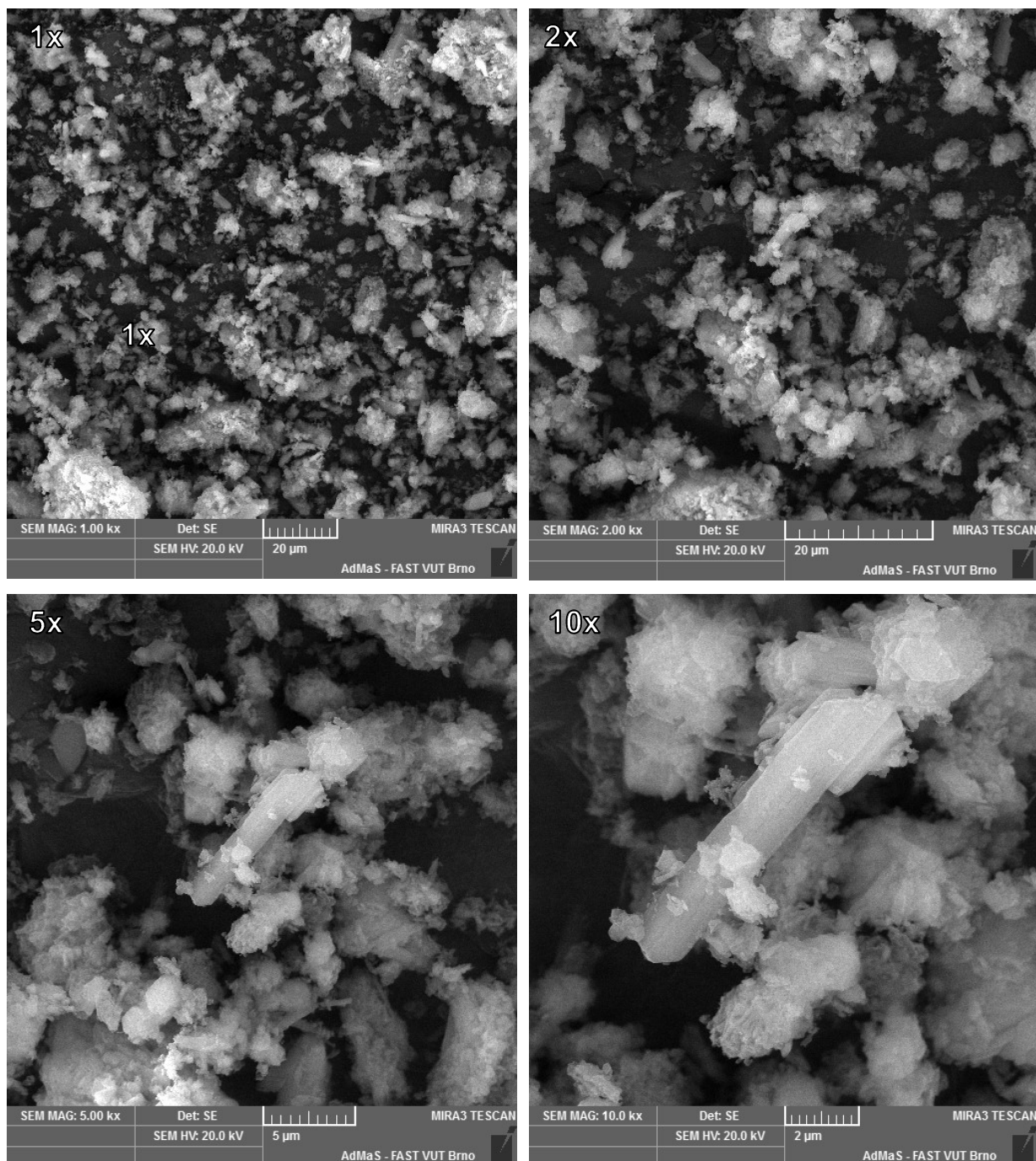


Obrázek 65: Rentgenogramy adičně připraveného ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 36 dní

Jak je patrné z průběhu rentgenogramů všech vzorků exponovaných jak v prostředí nasycené vodní páry, tak i v prostředí laboratorním, neproběhla adice výchozích složek za vzniku ettringitu dokonale. Vedle ettringitu byl totiž ve všech rentgenogramech identifikován i sádrovec, vzniklý podvojnou záměnou namísto více rozpustného hydratovaného síranu hlinitého. Vedle sádrovce pak byl identifikován nízký podíl monosulfátu a kalciumhydroaluminátových fází.

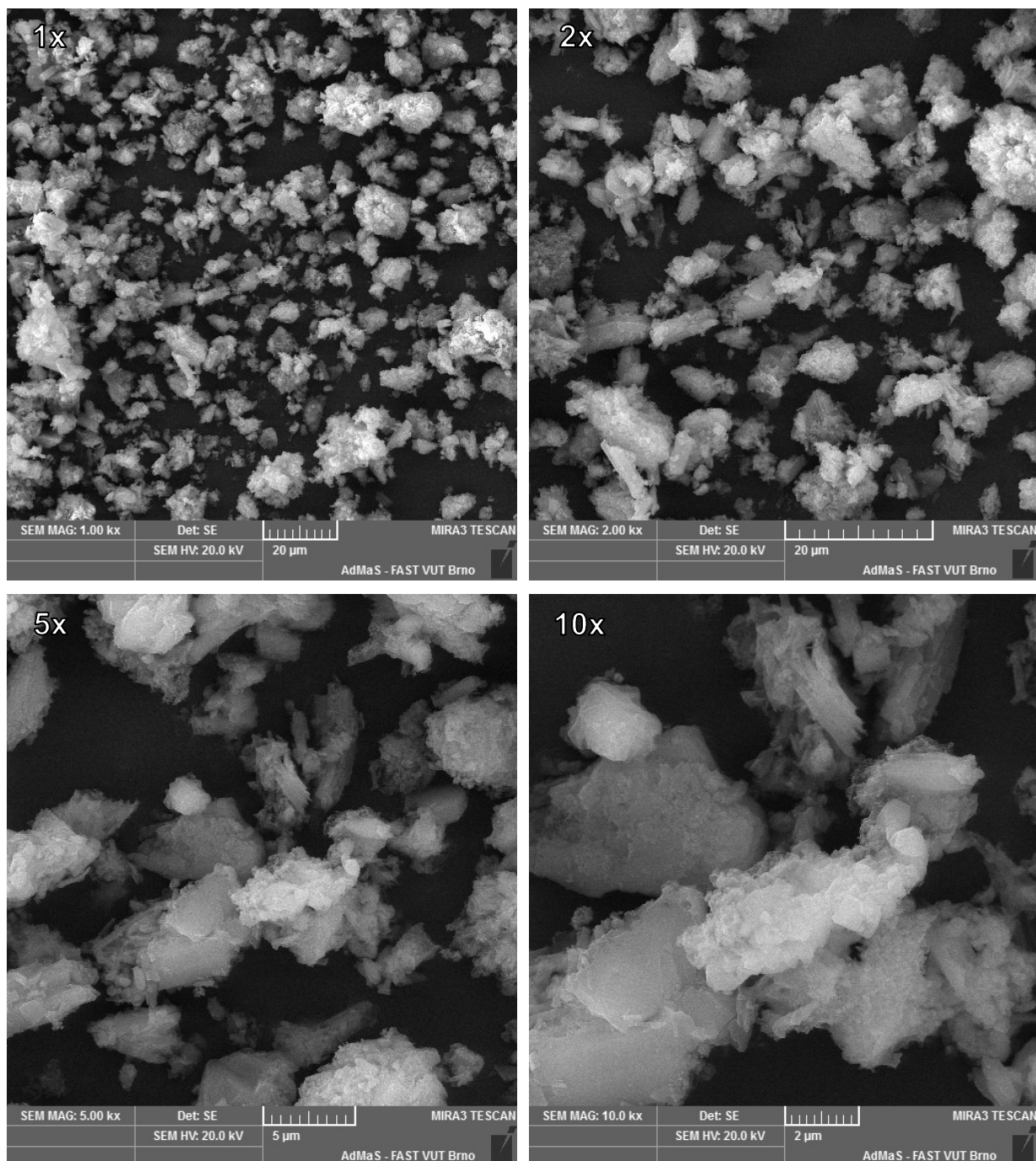
4.1.2.2. Elektronová rastrovací mikroskopie

Sledování morfologie vzniklých produktů byly z důvodu časové náročnosti podrobeny pouze vzorky v době uložení 8 dnů a 26 dnů. Morfologie vzorku exponovaného v laboratorním prostředí je patrná na Obrázku 66 až 67 a vzorku exponovaného v prostředí nasycené vodní páry na Obrázku 68 až 69.



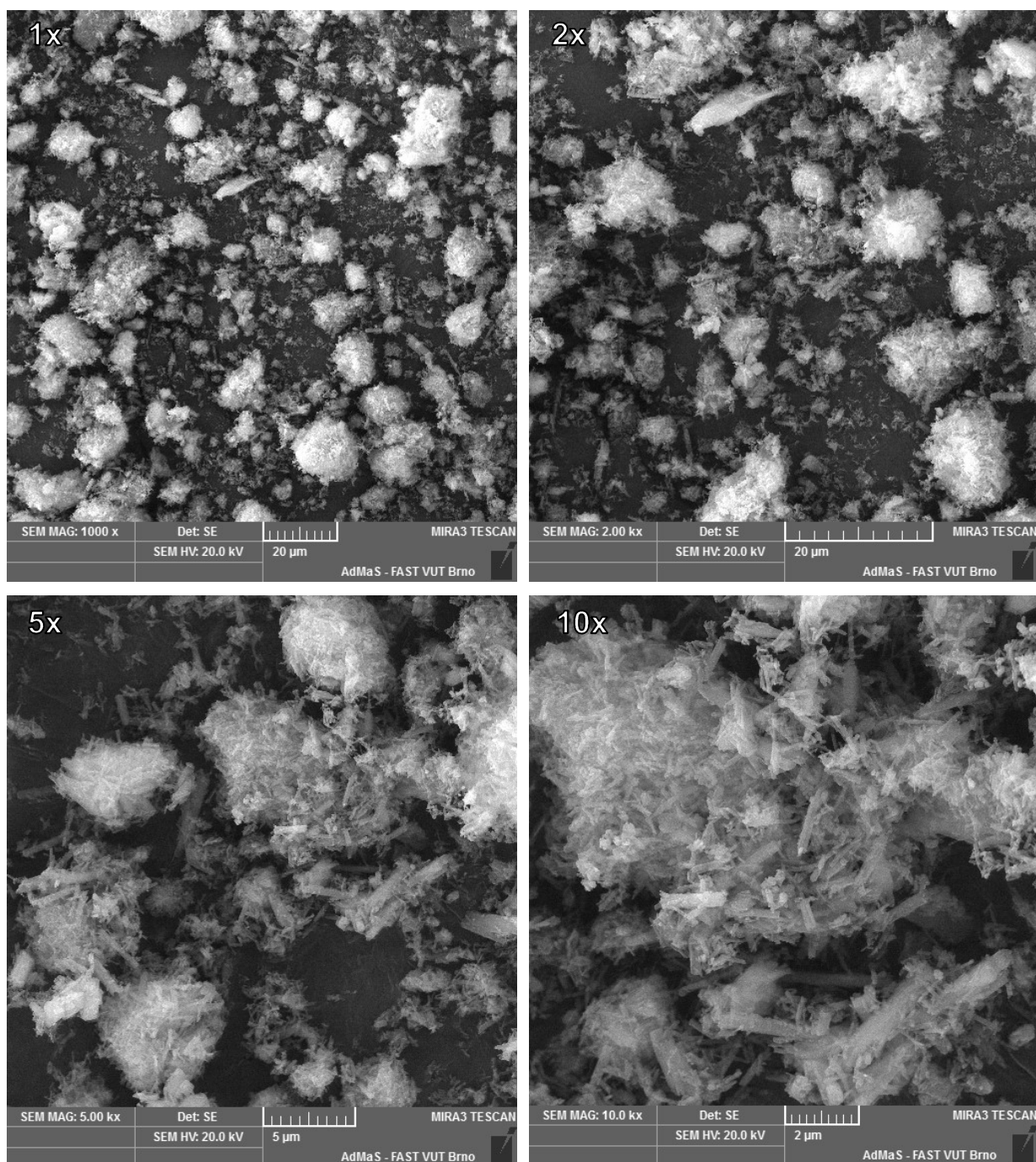
Obrázek 66: Morfologie vzorku exponovaného 8 dní v laboratorním prostředí při různém zvětšení

U vzorku exponovaného 8 dní v laboratorním prostředí jsou vcelku dobře patrná hypautomorfní až xenomorfní laminární zrna sádrovce. Prismatická zrna ettringitu jsou velice špatně vyvinutá, a tudíž poměrně obtížně identifikovatelná i při detailním zvětšení.



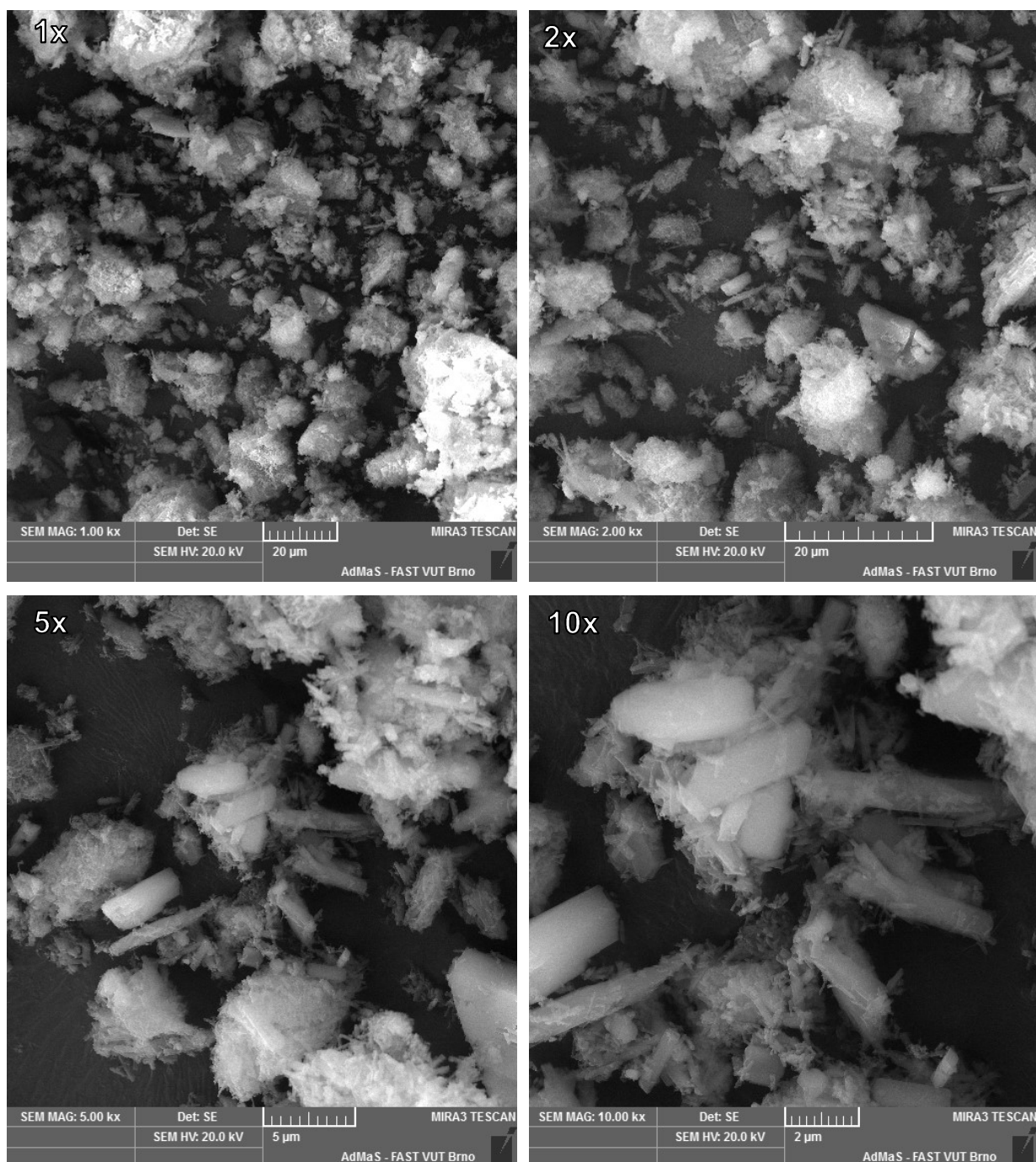
Obrázek 67: Morfologie vzorku exponovaného 26 dní v laboratorním prostředí při různém zvětšení

Morfologie hydratačních produktů na výše uvedeném obrázku je jen obtížně identifikovatelná. Při vyšších hodnotách zvětšení jsou na snímcích patrná rozlístkováná xenomorfní zrna sádrovce a sporadicky se vyskytující tyčinkovitá zrna ettringitu.



Obrázek 68: Morfologie vzorku exponovaného 8 dní v prostředí nasycené vodní páry při různém zvětšení

U vzorku exponovaného 8 dní v prostředí nasycené vodní páry jsou již zřejmá dokonale vyvinutá prismatická zrna ettringitu a spíše ojediněle se vyskytující, rovněž dobře ohraničená zrna sádrovce.



Obrázek 69: Morfologie vzorku exponovaného 26 dní v prostředí nasycené vodní páry při různém zvětšení

Na snímcích jsou dobře patrné relativně jemnozrnné tyčinkovité částice ettringitu a naopak masivní, poměrně dobře vyvinutá laminární zrna sádrovce.

Elektronovou rastrovací mikroskopií byly potvrzeny závěry z RTG-difrakční analýzy, týkající se mechanismu reakce hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého. Vedle adiční reakce, vedoucí ke tvorbě ettringitu, který se vyznačuje vysokou nukleační a krystalizační rychlostí, došlo i ke konkurenční reakci podvojně záměny, vedoucí ke tvorbě sádrovce

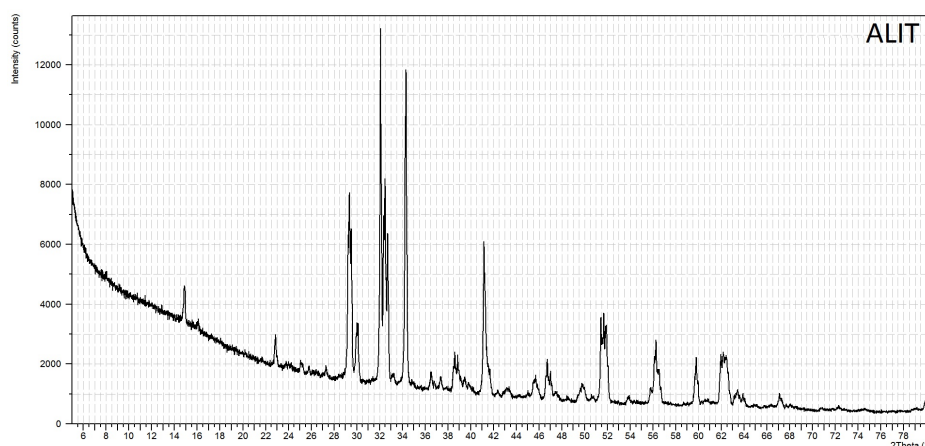
namísto dobře rozpustného síranu hlinitého. V laboratorním prostředí se poměry, které nastaly krátce po proběhnutí popsaných dějů, již dále prakticky neměnily, kdežto v prostředí nasycené vodní páry docházelo k postupnému zreagování sádrovce s přítomnými C-A-H fázemi a monosulfátem na ettringit.

4.2. Posouzení termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumhydrosilikátů

4.2.1. RTG-difrakční analýza

Z časových důvodů byly v této etapě pouze založeny expozice připravených vzorků v zadaných prostředích a uskutečněny analýzy jejich fázového složení v průběhu raného expozičního stádia.

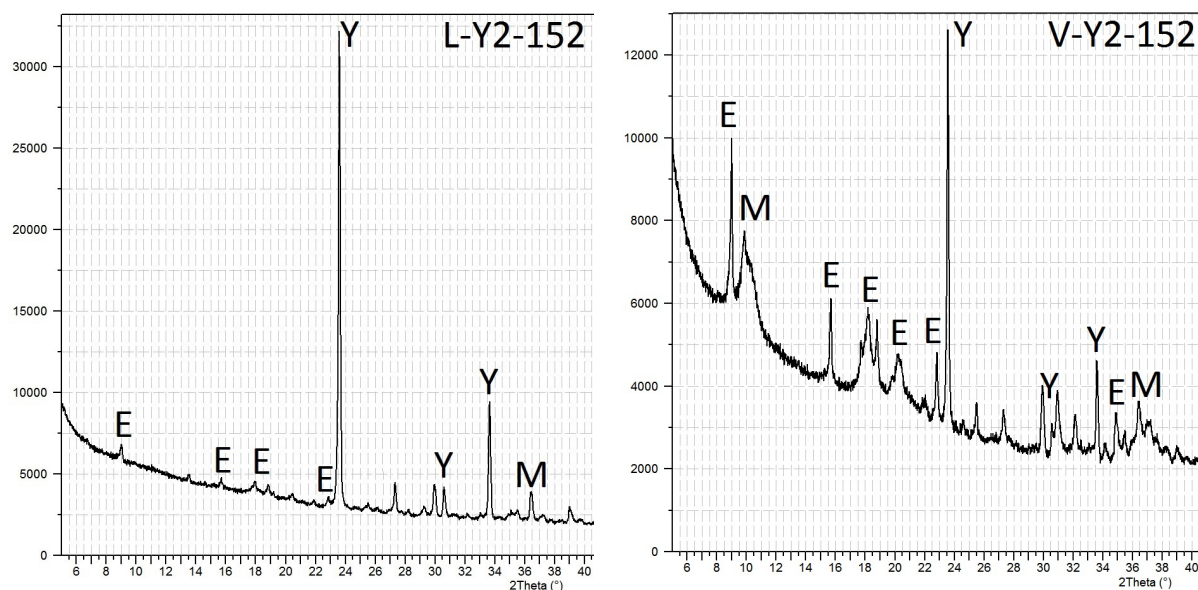
Rentgenogramy výchozích složek jsou uvedeny na Obrázku 70 až 71. V rentgenogramu vypáleného alitického slínku byl jako jediný minerál identifikován alit, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d_{hkl} = 5,901, 3,022, 2,776, 2,730, 2,602 \text{ \AA}$).



Obrázek 70: Rentgenogram laboratorně vypáleného alitu

Hydratovaný yeelimitový slínek, odebraný po 152 dnech laboratorní expozice, byl použit do soustavy s alitem pro další expozici v laboratorním prostředí při teplotě 5 °C a při teplotě 40 °C. V tomto hydratovaném yeelimitovém slínku byl jako jednoznačně dominantní identifikován minerál yeelimit a vedle něj, v množství cca 26 %, minerál ettringit.

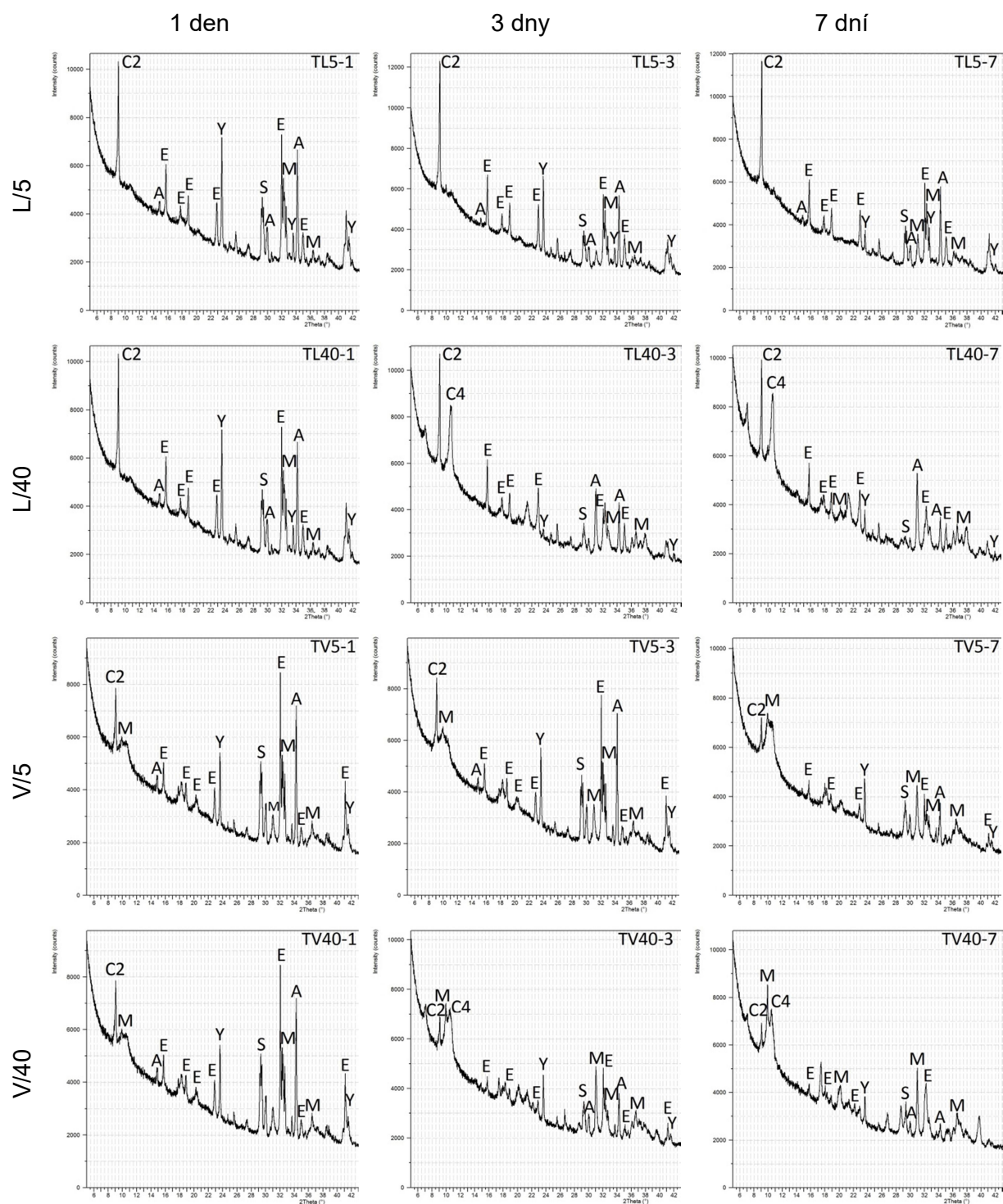
Analogicky obdobný slínek, exponovaný po 152 dnech v prostředí nasycené vodní páry, byl v soustavě s alitem nadále exponován v prostředí nasycené vodní páry za teploty jednak 5 °C a jednak 40 °C. Takto exponovaný yeelimitový slínek obsahoval cca 40 % ettringitu a 10 % monosulfátu, zbytek odpovídal původnímu yeelimitu.



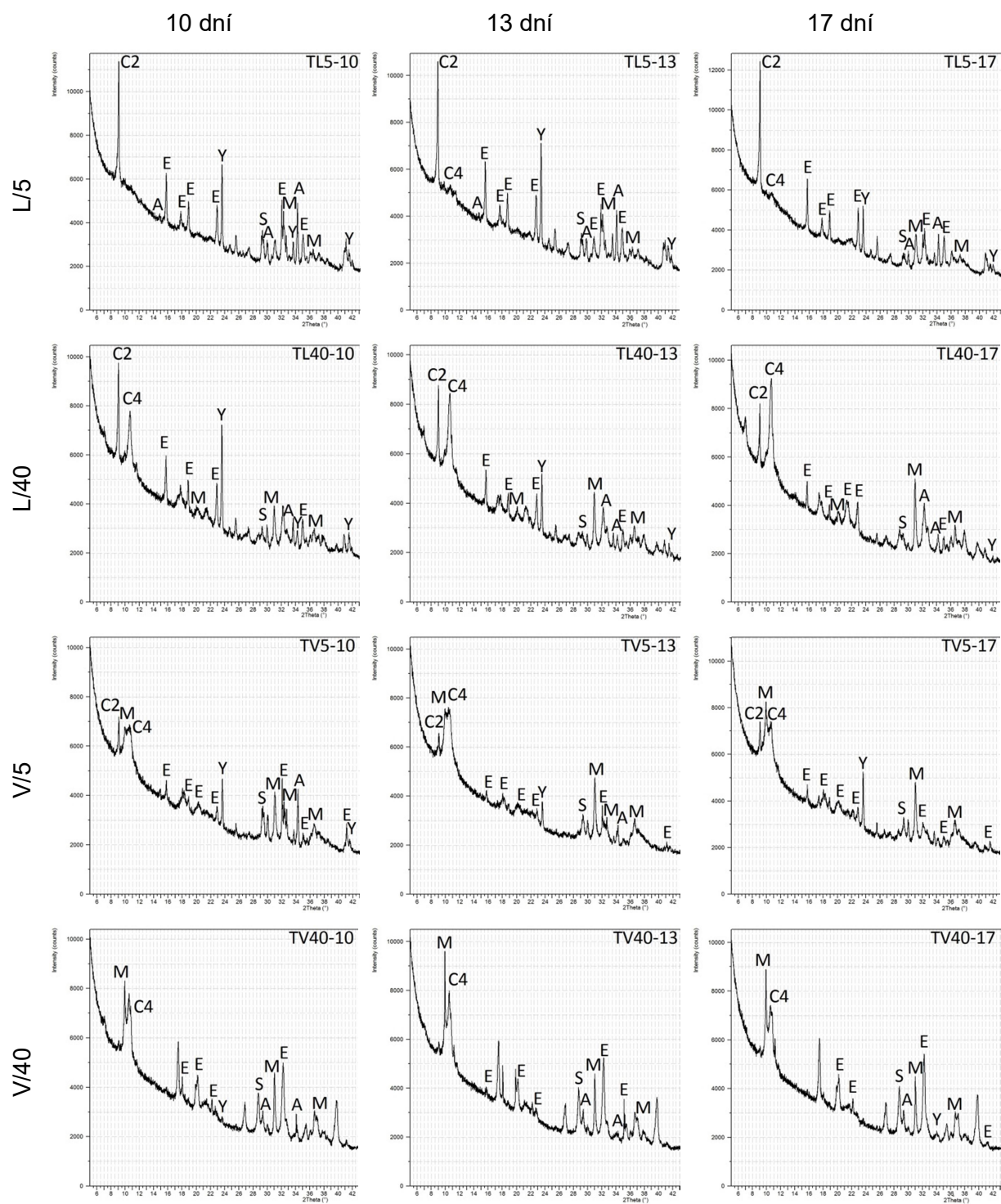
Obrázek 71: Rentgenogram hydratovaného yeelimitévého slínku Y2 v době 152 dny
v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry

V rentgenogramech hydratovaných soustav na bázi yeelimitévého slínku s alitem, viz Obrázek 72 až 75, byly identifikovány tyto minerály:

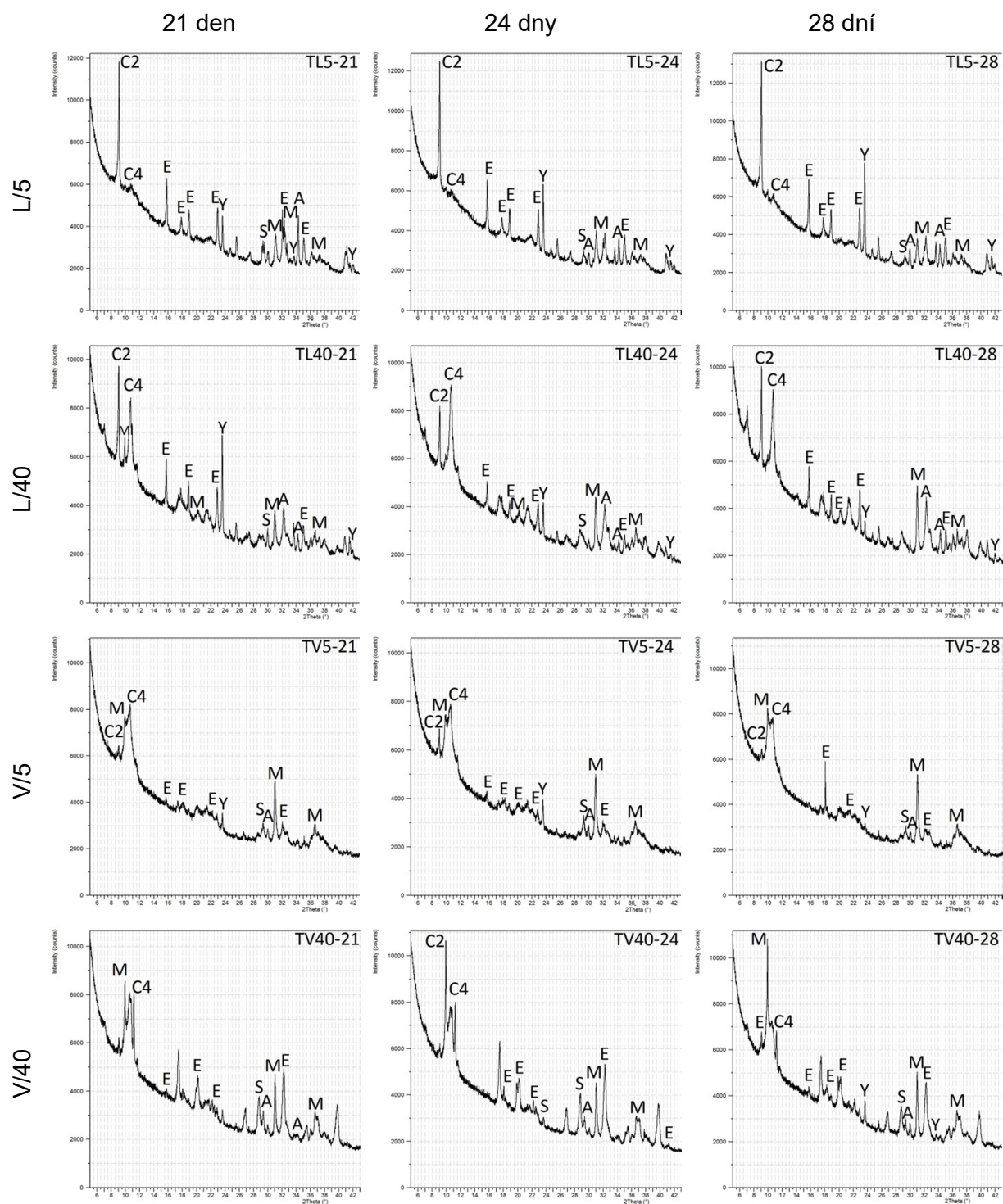
- yeelimite (Y), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,76, 2,65, 2,166 \text{ \AA}$)
- ettringite (E), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 9,8, 5,7, 4,9, 4,67, 3,87 \text{ \AA}$)
- monosulfate (M), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 8,92, 4,46, 3,99, 2,87, 2,73 \text{ \AA}$)
- C-A-H phase type C_2AH_8 (C) ($d_{\text{hkl}} = 10,5 \text{ \AA}$)
- C-A-H phase type C_4AH_{13} (C4) ($d_{\text{hkl}} = 8,2 \text{ \AA}$)
- sardovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (S) ($d_{\text{hkl}} = 7,56, 4,27, 3,79, 3,06, 2,867 \text{ \AA}$)
- alite, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (A) ($d_{\text{hkl}} = 5,901, 3,022, 2,776, 2,730, 2,602 \text{ \AA}$)



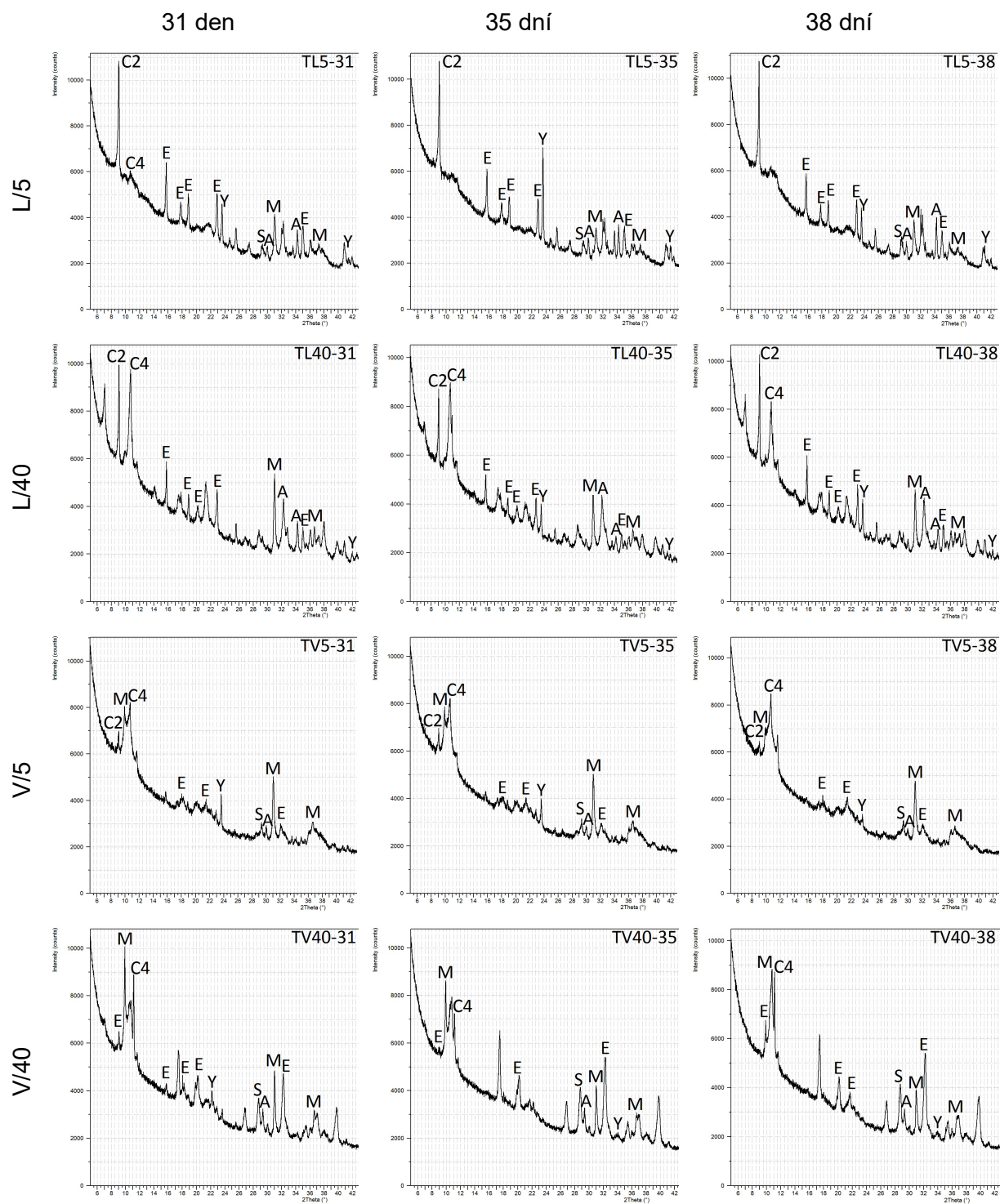
Obrázek 72: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitových slínek-alit v době hydratace 1 až 7 dní



Obrázek 73: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitový slínek-alit v době hydratace 10 až 17 dní



Obrázek 74: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitový slínek-alit v době hydratace 21 až 28 dní



Obrázek 75: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitových slínek-alit v době hydratace 31 až 38 dní

Jak je z rentgenogramů patrné, v laboratorním prostředí při teplotě 5 °C se s dobou uložení jen nepatrně zvyšuje obsah ettringitu a opačně snižuje obsah yeelimitu. Současně s dobou uložení hydratuje alit na rentgenamorfní kalciumhydrosilikáty, ovšem prakticky bez doprovodu portlanditu jako vedlejší hydratační zplodiny. Ze soustavy se navíc v nepatrné míře vyděluje monosulfát a C-A-H fáze typu C_4AH_{13} , vzniklé vzájemnou reakcí z yeelimitu vydělených hlinitanových iontů a hydroxidu vápenatého.

Při teplotě 40 °C přechází alit vyšší rychlostí než v chladném prostředí na rentgenamorfní C-S-H fázi, a to opět prakticky bez doprovodu portlanditu. Ten se spotřebovává na tvorbu C-A-H fází, konkrétně C_4AH_{13} a C_2AH_8 , která je v této soustavě velmi intenzivní. Zhruba od 15. dne expozice v těchto podmínkách se ze soustavy začíná vydělovat nízký podíl monosulfátu a sádrovce.

Při expozici v prostředí nasycené vodní páry probíhají po stránce kvalitativní stejné procesy jak výše uvedeno, po stránce kvantitativní se zvyšuje rozkladná rychlost yeelimitu. V důsledku popsané reakční kinetiky yeelimitu podstatně více stoupá obsah monosulfátu a C-A-H fází, navíc při teplotě 40 °C se ze soustavy značnou rychlostí vyděluje i sádrovec.

5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- provedenými experimentálními pracemi bylo zjištěno, že příprava ettringitu jako jediné fáze soustavy není cestou hydratace yeelimitového slínku reálná. Během raného hydratačního stádia sice dochází k rychlé tvorbě ettringitu, ovšem převládajícím podílem i nadále zůstává yeelimit. Při následné expozici v laboratorním prostředí se přeměna na ettringit vlivem nedostatku vody zastavuje a v pozdějším stádiu tohoto způsobu uložení dokonce dochází vlivem vysychání sice k velmi pozvolné, přesto zcela evidentní transformaci krystalického ettringitu na amorfní metaettringit. Přeměna ettringitu na metaettringit je dokumentována i postupnou ztrátou volně vázané molekulární vody, nacházející se ve strukturních dutinách této fáze, ku vodě hydroxylové, která zůstává i nadále ve strukturní jednotce metaettringitu
- pakliže je hydratovaný yeelimitový slínek exponován v prostředí nasycené vodní páry, obsah z něj vznikajícího ettringitu se sice zvyšuje, ovšem již velmi záhy začíná vedle ettringitu vznikat i monosulfát. Obsah ettringitu dosahuje maxima kolem 50. dne expozice, později se již prakticky nemění, event. se zvyšuje jen zanedbatelně. Obsah monosulfátu je poměrně nízký až do cca 20 dní expozice, poté se začíná vcelku strmě zvyšovat. Se vzrůstajícím obsahem monosulfátu v soustavě rovněž klesá poměr volně vázané molekulární vody ku vodě hydroxylové. Během celého sledovaného období navíc v soustavě zůstává jako dominantně zastoupený minerál původní yeelimit
- jako poměrně problematická byla vyhodnocena i syntetická příprava ettringitu cestou adice hydroxidu vápenatého a hydratovaného síranu hlinitého. Bylo totiž zjištěno, že v soustavě probíhají v raném reakčním stádiu přibližně stejnou rychlostí dva konkurenční procesy. Jedním z nich je tvorba ettringitu, vedle něj však dochází i ke tvorbě sádrovce a nízkého podílu C-A-H fází a monosulfátu jako vedlejších zplodin. Pakliže je hydratovaná soustava po proběhnutí raného reakčního stádia exponována v laboratorním prostředí, prakticky veškeré další hydratační či jiné procesy se zastavují. Ovšem podle výsledků elektronovou mikroskopií studované morfologie ettringitu, převážně reprezentované špatně vyvinutými hypautomorfními až xenomorfními částicemi, nelze vyloučit, že i v tomto případě nebude postupně docházet k transformaci ettringitu na metaettringit
- při expozici popsaného systému v prostředí nasycené vodní páry bylo pozorováno pozvolné snižování obsahu sádrovce za současné tvorby dalších podílů ettringitu. Uvedený proces však má natolik nízkou rychlost, že ani do konce sledovaného období nedošlo k úplnému a jednoznačnému zreagování sádrovce, ani v soustavě

přítomných C-A-H fází či monosulfátu. Jelikož experimentální práce byla v tomto případě časově omezená, je pro jednoznačný závěr ohledně chování této soustavy nutné dlouhodobé sledování výše popsaných procesů

- formou studie bylo v závěru práce sledováno chování hydratovaného yeelimitového slínku v soustavě s alitem. Při uložení ve zvolených prostředích se sledovaná soustava chovala co do kvalitativních změn prakticky shodně, ovšem co do kvantitativních změn odlišně. Principiálně se v této soustavě po rozmíchání s vodou začíná zvyšovat obsah přítomného ettringitu, vzniká anebo se zvyšuje obsah monosulfátu a z yeelimitu se vydělují nadbytečné hlinité ionty. Tyto dále reagují s hydroxidem vápenatým, vznikajícím při hydrataci alitu. Výsledkem je tvorba C-A-H fází, nejvíce v podobě C_4AH_{13} . V delším časovém horizontu se z rozkládajícího yeelimitu dále vyděluje i sádrovec
- co do kvantifikace je shora popsaný proces nejméně nápadný při expozici při teplotě 5 °C. Podstatně vyšší reakční rychlost vykazuje soustava exponovaná za teploty 40 °C. Za těchto expozičních podmínek pak výrazně převažuje tvorba C-A-H fází nad tvorbou monosulfátu. Vysokou reakční rychlost vykazuje soustava sestávající z ettringitu vystavenému expozici v prostředí nasycené vodní páry. Při tomto uložení za teploty 5 °C vcelku rovnoměrně běží proces tvorby ettringitu a C-A-H fází, podíl sádrovce je marginální. Naopak při expozici v tomto prostředí za zvýšené teploty 40 °C se sádrovec z yeelimitu vyděluje již dosti vysokou rychlostí
- z uskutečněné studie vyplývá, že pro posouzení chování ettringitu za přítomnosti kalciumsilikátů není vhodnou výchozí složkou yeelimitový slínek. Jeho stechiometrie totiž neodpovídá ettringitu ani monosulfátu, k tomuto však má blíže alespoň poměrem $CaO : SO_3$. Výsledkem je ta skutečnost, že řídicím dějem v dané soustavě je rozklad yeelimitu, navazující procesy jsou poměrně složité, a jen málo vypovídají o chování ettringitu v prostředí kalciumhydrosilikátů. Podstatně vhodnější se proto jeví použít při založení experimentu jako výchozí složku ettringit připravený syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého

ZÁVĚR

V souladu se zadáním byla v diplomové práci řešena problematika přípravy a termodynamické stability ettringitu ve zvolených prostředích.

Nosná část práce se věnovala přípravě ettringitu dvěma způsoby, a to způsobem hydratace yeelimitového slínku a způsobem adiční reakce mezi síranem hlinitým a hydroxidem vápenatým. U ettringitu připraveného oběma způsoby byla sledována jeho termodynamická stabilita ve dvou zvolených prostředích, a to v prostředí laboratorním a v prostředí nasycené vodní páry.

Provedenými experimenty bylo zjištěno, že ani jeden z uvedených způsobů přípravy ettringitu není zcela bezproblémový.

Při hydrataci yeelimitového slínku v prostředí nasycené vodní páry dochází k postupné transformaci ettringitu na monosulfát, přičemž soustava dlouhodobě obsahuje dominantní podíl výchozího yeelimitu. Jestliže je hydratovaný yeelimit exponován v laboratorním prostředí, vzniká jen cca 30 % ettringitu, zbytek je tvořen původním yeelimitem. V dalším období pak při postupném vysychání soustavy nastává pozvolná evaporace volně vázané molekulární vody z ettringitu, která vede k jeho transformaci na metaettringit.

Při druhém způsobu přímé syntézy hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého probíhá simultánně s adičním procesem vedoucím ke tvorbě ettringitu proces podvojně záměny za vzniku sádrovce a vedlejších produktů, jmenovitě C-A-H fází a monosulfátu. Jestliže je tato soustava exponována v laboratorním prostředí, dochází v důsledku vysychání ke zpomalení až zastavení obou konkurenčních procesů, naopak jsou zde náznaky toho, že i v tomto systému bude docházet k odpařování molekulární vody a k pozvolné transformaci ettringitu na metaettringit. Jedině při expozici reakční soustavy v prostředí nasycené vodní páry je pozorovatelný postupný úbytek sádrovce ve prospěch ettringitu. Přesto však až do konce sledovaného období zůstává sádrovec v soustavě přítomen.

Pro sledování termodynamické stability ettringitu v prostředí kalciumsilikátů byl založen experiment spočívající ve vytvoření soustavy hydratovaného yeelimitového slínku z prostředí laboratorního a z prostředí nasycené vodní páry s laboratorně vypáleným alitem a expozicí takto vzniklé soustavy ve vodním uložení při teplotě 5 °C a 40 °C. Výsledek studie byl vyhodnocen tak, že při obou způsobech uložení je řídicím dějem rozklad yeelimitu, který vede nejprve k částečnému navýšení obsahu ettringitu, ale především ke tvorbě či navýšení obsahu již přítomného monosulfátu, vydělení hlinitých iontů okamžitě reagujících s hydroxidem vápenatým vzniklým hydratací alitu na C-A-H fáze a dokonce za vhodných podmínek i k vydělení sádrovce. Reakční procesy v dané soustavě jsou poměrně komplikované a prakticky nic nevypovídají o chování ettringitu v soustavě s kalciumsilikáty.

Na základě výše uvedeného lze pro další práce v této oblasti doporučit jednak dlouhodobé sledování termodynamické stability ettringitové soustavy vzniklé přímou syntézou hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého. Dále by bylo vhodné pro sledování stability ettringitu v soustavě s kalciumsilikáty zaměnit při založení experimentu hydratovaný yeelimový slínek za ettringit syntetizovaný z hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého po jeho dlouhodobé expozici v prostředí nasycené vodní páry.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Matoviny I.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2011.
- [2] FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Matoviny II.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2013.
- [3] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton.* 1. české vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-86769-39-9.
- [4] BARTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu.* 1. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961, 1107 s., [5] l. příl.
- [5] BENSCHEIDT, N a Rudolf HELA. *Příručka Popílek v betonu: základy výroby a použití.* Hostivice: ČEZ Energetické produkty vydává pro ASVEP, 2013, 166 s. ISBN 978-80-260-4226-6.
- [6] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton.* 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [7] DUDA, Walter H. *Cement-data-book: zweisprachig.* 3. neubearb. und erw. Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 19, 636 s., příl. ISBN 37-625-2137-9
- [8] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů.* 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981, 516 s.
- [9] HUDOBA, Igor. *Vysokohodnotný betón: materiály, vlastnosti, výroba, využitie.* 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2008, 157 s., [6] s. příl. Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 978-80-227-2836-2.
- [10] KURDOWSKI, Wiesław. *Cement and concrete chemistry.* Dordrecht: Springer, 2014, xii, 700 s. ISBN 978-94-007-7944-0.
- [11] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty.* 3. vydání. Praha, 2013, 950 s. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné také z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodah/sh/SH3v1.pdf>
- [12] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I.* 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [13] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry.* Londýn : ThomasTelford, 1997. 374 s. ISBN: 0-7277-2592-0. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=1BOETtwi7mMC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbg_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- [14] VAVŘÍN, František. *Maltoviny.* 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1980, 250 s.
- [15] DROCHYTKA, Rostislav a Vít ČERNÝ. Popílký jako kvalitní surovina pro stavební hmoty. *Odpadové fórum.* 2011, **12**(10). Dostupné také z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/10-2011-pdf.pdf>
- [16] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Jan GEMRICH, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Karel KALIVODA. MOŽNOSTI VÝROBY SMĚSNÝCH CEMENTŮ NA BÁZI FLUIDNÍCH POPÍLKŮ. *Beton TKS.* 2013, **15**(4). Dostupné také z: <http://www.betonks.cz/sites/default/files/2013-4-74.pdf>
- [17] Elektrárny Poříčí. ČEZ, a.s. [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/cs/vyroba-elektriny/uhelne-elektrarny/cr/porici.html>
- [18] ETTRINGITE. *The EUROMIN project* [online]. [cit. 2015-09-13]. Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/ETTRINGITE.html>
- [19] Ettringite Mineral Data. *Webmineral* [online]. [cit. 2015-09-13]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Ettringite.shtml#.Vm0tTuJmrd2>

- [20] FLUIDNÍ SPALOVÁNÍ. *Energy Web* [online]. 2002 [cit. 2014-11-24]. Dostupné z: http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=fluid_spal.html
- [21] Kotle – 2. část: 4 Kotle na tuhá paliva. MAREK, Baláš, Lisý MARTIN a Moskalík JIŘÍ. *TZB-info: Stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. [cit. 2015-04-05]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [22] Podrobněji o cementu. LAFARGE CEMENT A.S. *LAFARGE* [online]. [cit. 2015-04-06]. Dostupné z: http://www.lafarge.cz/wps/portal/cz/2_2_3-Historie
- [23] Thaumasite Mineral Data. *Webmineral* [online]. [cit. 2015-10-13]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Thaumasite.shtml#.Vm0z6eJmrd1>
- [24] YE'ELIMITE. *The EUROMIN project* [online]. [cit. 2015-09-13]. Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/YEELIMITE.html>
- [25] Yeelimite Mineral Data. *Webmineral* [online]. [cit. 2015-09-13]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Yeelimite.shtml#.Vm0v4eJmrd2>
- [26] Ettringite. In: *Lerm setec* [online]. [cit. 2015-09-15]. Dostupné z: Microscopic structure of Ettringite. In: *Openstax CNX* [online]. [cit. 2015-09-15]. Dostupné z: <http://doc.lerm.fr/wp-content/gallery/photos-diverses/ettringite-i-9052-2.jpg>
- [27] Ettringite. In: *INTECH* [online]. [cit. 2015-09-16]. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/source/html/46708/media/image7.png>
- [28] Ettringite Formation and the Performance of Concrete. In: PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. *Concrete information* [online]. 2001, s. 16 [cit. 2015-08-30]. Dostupné z: http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf?sfvrsn=2
- [29] GEMRICH, Jiří, Tomáš LAHOVSKÝ a TÁBORSKÝ. Ochrana životního prostředí a využití vápenců. In: *Svaz výrobců cementu ČR* [online]. 1998, s. 50 [cit. 2015-04-05]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/ochrana_zivotniho_prostredi_a_vyuziti_vapencu.pdf
- [30] Microscopic structure of Ettringite. In: *Openstax CNX* [online]. [cit. 2015-09-15]. Dostupné z: <http://cnx.org/resources/c7337018451f19a7e6f7df2523cc65744a801c60/Fig18.jpg>
- [31] Odsiřování spalin v elektrárnách skupiny ČEZ. In: ČEZ, a.s. [online]. 2006, s. 16 [cit. 2015-04-05]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>
- [32] Popílek a jeho použití do betonu vyhovujícího nové betonářské normě ČSN EN 206-1. In: VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, SPOL. S R.O., SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. *Svaz výrobců cementu ČR* [online]. s. 4 [cit. 2015-06-15]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf
- [33] Portlandské směsné cementy a portlandské cementy s vápencem: Nové druhy cementů. In: VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, SPOL. S.R.O., SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. *Výzkumný ústav maltovin Praha, spol s.r.o.* [online]. s. 5 [cit. 2015-06-15]. Dostupné z: http://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/portlandske_smesne_cementy_a_portlandske_cementy_s_vapencem.pdf
- [34] *Uhelné elektrárny skupiny ČEZ* [online]. In: ČEZ a.s. s. 44 [cit. 2015-04-05]. Dostupné z: http://www.cez.cz/edee/content/micrositesutf/odpovednost/content/pdf/cez_group_and_coal_power_plants.pdf
- [35] Vlastnosti portlandských cementů směsných. In: VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, SPOL. S.R.O., SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. *Svaz výrobců cementu ČR* [online]. s. 12 [cit. 2015-06-15]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/vlastnosti_portlandskych_cementu_smesnych.pdf
- [36] ABO-EL-ENEIN, S.A., HANAFI, S., HEKAL, E.E. Thermal and physiochemical studies on ettringite: II. Dehydration and thermal stability. *Cemento* [online]. 1988, roč. 85, č. 2 [cit. 2015-10-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001106>

- [37] ÁLVAREZ-PINAZO, G., CUESTA, A., GARCÍA-MATÉ, M., SANTACRUZ, I., LOSILLA, E.R., SANFÉLIX, S.G., FAUTH, F., ARANDA, M.A.G., DE LA TORE, A.G. In-situ early hydration study of sulfoelite cements by synchrotron powder diffraction. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, roč. 56 [cit. 2015-10-19]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300224X>
- [38] BERNARDO, G., TELESKA, A., VALENTI, G. L. A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, roč. 36, č. 6 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000421>
- [39] CUESTA, A., ÁLVAREZ-PINAZO, G., SANFÉLIX, S.G., PERAL, O., ARANDA, M.A.G., DE LA TORRE, A.G. Hydration mechanism of two polymorphs of synthetic yeelimite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, roč. 63 [cit. 2015-09-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001161>
- [40] CUESTA, A., LOSILLA, E. R., ARANDA, M. A. G., SANZ, J., TORRE, A. G. Reactive belite stabilization mechanism by boron-bearing dopants. *Cement and concrete research* [online]. 2012, roč. 42, č. 4 [cit. 2015-10-28]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000075>
- [41] GLASSER, F.P., ZHANG, L., High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 12 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601006494>
- [42] HALL, C., BARNES, P., BILLIMORE, A.D., JUPE, A.C., TURRILLAS, X. Thermal decomposition of ettringite $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* [online]. 1996, roč. 92, č.12 [cit. 2015-10-30]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/250866921_Thermal_decomposition_of_ettringite_Ca6Al%28OH%296%28SO4%29326H2O
- [43] HARGIS, C.W., KIRCHHEIM, A.P., MONTEIRO, P.J.M., GARTNER, E.M. Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic yeelimite, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, roč. 48 [cit. 2015-09-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613000550>
- [44] HARGIS, C. W., TELESKA, A., MONTEIRO, P. J. M. Calcium sulfoaluminate (Yeelimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, roč. 65. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001380>
- [45] CHANDRA, Satish. *Waste materials used in concrete manufacturing*. Westwood, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, 1997, xxi, 651 p. ISBN 0815513933.
- [46] CHATTERJEE, A. High Belite Cements - Present Status and Future Technological Options: Part I. Sv. *Cement and Concrete Research* [online]. 1996, roč. 26, č. 8 [cit. 2015-10-28]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884696000993>
- [47] MÜLLAUER, W., BEDDOE, R.B., HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, roč. 52 [cit. 2015-09-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300166X>
- [48] OGAWA, K., ROY, D.M. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ hydration ettringite, and its expansion mechanism: I. Expansion; ettringite stability. *Cement and Concrete Research* [online]. 1981, roč. 11 [cit. 2015-10-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884681900326>
- [49] PERKINS, R.B., PALMER, C.D. Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5-75 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 1999, roč. 63, č. 13-14 [cit. 2015-09-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799000782>
- [50] POURCHEZ, J., VALDIVIESO, F., GROSSEAU, P., GUYONNET, R., GUILHOT, B. Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, roč. 36, č. 11 [cit. 2015-10-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606001736>

- [51] PURNELL, P., FRANCIS, O.J., PAGE, C.L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2015-04-07]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001124>
- [52] SÁNCHEZ-HERRERO, M. J., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. $C_4A_3\bar{S}$ hydration in different alkaline media. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, roč. 46 [cit. 2015-09-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300015X>
- [53] SANTHANAM, M., COHEN, M.D., OLEK, J. Sulfate attack research – whither now? *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 6 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005105>
- [54] ŠATAVA, V., VEPŘEK, O. Thermal decomposition of ettringite under hydrothermal compositions. *J. Am. Ceram. Soc.* [online]. 1975, roč. 58, č. 7-8 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1996/ft/ft9969202125#divAbstract>
- [55] SHIMADA, Y., YOUNG, J.F. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 12 [cit. 2015-09-21]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001632>
- [56] SIEDEL, H., HEMPEL, S., HEMPEL, R. Secondary ettringite formation in heat treated portland cement concrete: Influence of different w/c ratios and heat treatment temperatures. *Cement and Concrete Research* [online]. 1993, roč. 23, č. 2 [cit. 2015-09-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469390110U>
- [57] Stark, J., Müller, A., Schrader, R., Rümpler, K. Existence conditions of hydraulically active belite cement. *Zement-Kalk-Gips*. 1981 34[4], 476-481.
- [58] TAYLOR, H.F.W., FAMY, C., SCRIVENER, K.L. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 5 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601004665>
- [59] WARREN, C.J., REARDON, E.J. The solubility of ettringite at 25 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 1994, roč. 24, č. 8 [cit. 2015-09-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469490166X>
- [60] WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, roč. 39, č. 11 [cit. 2015-08-26]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>
- [61] ZHOU, Q., GLASSER, F.P. Thermal stability and decomposition mechanism of ettringite at <120 °C. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, roč. 31, č. 9 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005580>
- [62] ZHOU, Q., LACHOWSKI, E.E., GLASSER, F.P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, roč. 34, č. 4 [cit. 2015-10-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603003788>
- [63] HRDINA, Matěj. *Ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu*. Brno, 2014. 104 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [64] MASÁROVÁ, Alexandra. *Modifikácia vlastností portlandských cementov orientovaná na zníženie emisií CO₂*. Brno, 2014. 93 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc..
- [65] SKŘEČEK, Miroslav. *Tvorba AfT fází při hydrataci směsného cementu s fluidním popílkem*. Brno, 2014. 57 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc..

- [66] STANĚK, Theodor. *Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností* [online]. Brno, 2009, 85 s. [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/14379/Dizerta%C4%8Dn%C3%AD%20pr%C3%A1ce%20Stan%C4%9Bk.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [67] VEHOVSKÁ, L. *Studium vlastností a možnosti aplikace fluidních popílků ve stavebnictví*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2008. 190 s. Vedoucí disertační práce: prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [68] ZÁRYBNICKÁ, K. *Možnosti využití fluidních popílků v samonivelačních systémech*. Brno, 2015. 60 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [69] ČSN EN 197-1 ed. 2. *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. 2012.
- [70] ČSN 721210. *Vápenec. Všeobecná ustanovení. Dolomit*. 1985. ČSN 721210. *Vápenec. Všeobecná ustanovení. Dolomit: Z1*. 1992.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma výroby slínku suchou technologií [14].....	15
Obrázek 2: Schéma modifikačních přeměn alitu [2, 12, 14].....	18
Obrázek 3: Grafy modifikačních přeměn belitu v závislosti na teplotě [7].....	19
Obrázek 4: Graf nárůstu pevnosti jednotlivých slínkových minerálů [4]	20
Obrázek 5: Snímky z elektronové mikroskopie klasického vysokoteplotního (a) a fluidního popílků (b) [46].....	27
Obrázek 6: Schéma fluidního kotle [20].....	29
Obrázek 7: Tvar krystalů ettringitu (a) a jeho mikroskopická struktura (b) [26, 30].....	32
Obrázek 8: Křivky rozkladu ettringitu při různém tlaku vodní páry [61].....	35
Obrázek 9: Termogram ettringitu a monosulfátu [13]	36
Obrázek 10: Zóny existence ettringitu v závislosti na teplotě a tlaku vodní páry (vlevo zóna existence, vpravo zóna rozkladu ettringitu) [50]	36
Obrázek 11: Množství vody uvolněné rozkladem ettringitu v časové závislosti [50]	37
Obrázek 12: Graf stability ettringitu (a) v závislosti na pH a koncentraci síranových iontů a (b) na poměru Ca, Al a SO ₄ [27].....	38
Obrázek 13: Uložení hydratovaného yeelimitu (a) v laboratorním prostředí a (b) v prostředí nasycené vodní páry.....	41
Obrázek 14: Uložení hydratované směsi hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého oktadekahydrátu (a) v laboratorním prostředí a (b) v prostředí nasycené vodní páry	42
Obrázek 15: Vzorek C ₃ S po prvním (a) a po druhém stupni výpalu (b).....	44
Obrázek 16: Rentgenogramy yeelimitových slínků	46
Obrázek 17: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 7 dní	47
Obrázek 18: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 8 až 22 dny.....	48
Obrázek 19: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 27 až 40 dní	49
Obrázek 20: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 43 až 57 dní	50
Obrázek 21: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 61 až 75 dní	51
Obrázek 22: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 78 až 92 dní	52
Obrázek 23: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 96 až 124 dny.....	53
Obrázek 24: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 131 až 159 dní	54
Obrázek 25: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 166 až 187 dní	55
Obrázek 26: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 až 7 dní	56
Obrázek 27: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 8 až 22 dny	57
Obrázek 28: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 27 až 40 dní	58
Obrázek 29: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 43 až 57 dní	59
Obrázek 30: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 61 až 75 dní	60
Obrázek 31: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 78 až 92 dní	61
Obrázek 32: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 96 až 124 dny.....	62
Obrázek 33: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 131 až 159 dní	63

Obrázek 34: Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 166 až 187 dní	64
Obrázek 35: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 2 dny	67
Obrázek 36: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 5 až 6 dní	68
Obrázek 37: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 7 až 8 dní	69
Obrázek 38: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 12 až 15 dní	70
Obrázek 39: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 22 až 36 dní	71
Obrázek 40: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 50 až 71 den	72
Obrázek 41: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 82 až 85 dní	73
Obrázek 42: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 92 až 117 dní	74
Obrázek 43: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 131 až 138 dní	75
Obrázek 44: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 145 až 152 dny	76
Obrázek 45: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 159 až 173 dny	77
Obrázek 46: Termogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 180 až 187 dní	78
Obrázek 47: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí	79
Obrázek 48: Poměr vody molekulární a hydroxylové v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí	80
Obrázek 49: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 až 2 dny	81
Obrázek 50: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 5 až 6 dní	82
Obrázek 51: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 7 až 8 dní	83
Obrázek 52: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 12 až 15 dní	84
Obrázek 53: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 22 až 36 dní	85
Obrázek 54: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 50 až 71 den	86
Obrázek 55: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 92 až 117 dní	87
Obrázek 56: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 138 až 145 dní	88
Obrázek 57: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 152 až 159 dní	89
Obrázek 58: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 173 až 180 dní	90
Obrázek 59: Termogramy hydratovaných slínek exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 187 dní	91
Obrázek 60: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v prostředí nasycené vodní páry	92
Obrázek 61: Poměr vody molekulární a hydroxylové v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v prostředí nasycené vodní páry	93
Obrázek 62: Rentgenogram (a) hydratovaného síranu hlinitého a (b) hydroxidu vápenatého	94

Obrázek 63: Rentgenogramy adičně připraveného ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 až 15 dní.....	95
Obrázek 64: Rentgenogramy adičně připraveného ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 19 až 33 dny	96
Obrázek 65: Rentgenogramy adičně připraveného ettringitu exponovaného v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 36 dní	97
Obrázek 66: Morfologie vzorku exponovaného 8 dní v laboratorním prostředí při různém zvětšení	98
Obrázek 67: Morfologie vzorku exponovaného 26 dní v laboratorním prostředí při různém zvětšení	99
Obrázek 68: Morfologie vzorku exponovaného 8 dní v prostředí nasycené vodní páry při různém zvětšení	100
Obrázek 69: Morfologie vzorku exponovaného 26 dní v prostředí nasycené vodní páry při různém zvětšení	101
Obrázek 70: Rentgenogram laboratorně vypáleného alitu.....	102
Obrázek 71: Rentgenogram hydratovaného yeelimitového slínku Y2 v době 152 dny v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry.....	103
Obrázek 72: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitový slínek-alit v době hydratace 1 až 7 dní	104
Obrázek 73: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitový slínek-alit v době hydratace 10 až 17 dní	105
Obrázek 74: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitový slínek-alit v době hydratace 21 až 28 dní	106
Obrázek 75: Rentgenogramy hydratovaných soustav yeelimitový slínek-alit v době hydratace 31 až 38 dní	107

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Názvosloví kalcito-dolomitických hornin [70]	12
Tabulka 2: Fázové složení portlandského slínku [12]	18
Tabulka 3: Význam symbolů označujících druhy cementu [69]	21
Tabulka 4: Portlandské cementy směsné [69]	23
Tabulka 5: Chemické složení vysokoteplotních popílků [5]	26
Tabulka 6: Základní požadavky na klasický vysokoteplotní popílek [15]	26
Tabulka 7: Výkon českých kotlů s fluidním spalováním uhlí [31]	29
Tabulka 8: Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí	79
Tabulka 9: Poměr molekulární vody ve strukturních dutinách k vodě hydroxylové u hydratovaných yeelimitových slínek uložených v laboratorním prostředí	80
Tabulka 10: Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry	91
Tabulka 11: Poměr molekulární vody ve strukturních dutinách k vodě hydroxylové u hydratovaných yeelimitových slínek uložených v prostředí nasycené vodní páry	92

SEZNAM VÝPOČETNÍCH VZTAHŮ

Výpočetní vztah 1: Výpočet hydraulického modulu	13
Výpočetní vztah 2: Výpočet silikátového modulu	13
Výpočetní vztah 3: Výpočet aluminátového (hlinitanového) modulu	14
Výpočetní vztah 4: Ideální množství CaO v surovinové směsi	14
Výpočetní vztah 5: Stupeň sycení podle Bogua	14
Výpočetní vztah 6: Stupeň sycení podle Kühla	14
Výpočetní vztah 7: Stupeň sycení podle Lee a Parkera	14
Výpočetní vztah 8: Výpočet kalorického modulu	14
Výpočetní vztah 9: Výpočet modulu agresivity	14
Výpočetní vztah 10: Výpočet modulu zásaditosti M_z strusky	24

SEZNAM CHEMICKÝCH REAKCÍ

Reakce 1: Vznik alitu během výpalu slínku	16
Reakce 2: Vznik primárního ettringitu	32
Reakce 3: Samovolná přeměna ettringitu na monosulfát	32
Reakce 4: Vznik sekundárního ettringitu	33
Reakce 5: Vznik monosulfátu	34
Reakce 6: Hydratace yeelimitu za vzniku ettringitu	34
Reakce 7: Disociace ettringitu	38