



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**HYBRIDNÍ POJIVA S OBSAHEM PORTLANDSKÉHO
SLINKU**

HYBRID BINDERS CONTAINING PORTLAND CLINKER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lucie Kratochvilová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1474/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Lucie Kratochvilová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Hybridní pojiva s obsahem portlandského slinku

Zadání bakalářské práce:

V současné době se výrazně zvyšuje tlak na snižování emisí skleníkových plynů, především oxidu uhličitého a oxidů dusíku. Nejrozšířenějším pojivem je v současnosti portlandský cement. Na výrobu jedné tuny portlandského cementu (CEM I) připadá cca 800 kg vyprodukovaného CO₂. Bakalářská práce bude studovat možnosti náhrady části portlandského slinku jinou vhodnou surovinou. Připravené hybridní cementy budou testovány vybranými testy pro portlandské cementy, které specifikuje norma ČSN EN 196.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

Lucie Kratochvilová
student(ka)

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá využitím cementárenských bypassových odprašků v kombinaci s portlandským slínkem. Bypassové odprašky jsou jemný sypký materiál, který kvůli svému nevhodnému chemickému složení není dobré dále mísit s cementem. Cílem bakalářské práce je ověřit možnosti použití tohoto sekundárního materiálu jako potencionální složky hybridních pojiv. Experimentováno bylo s několika bypasovými produkty z různých zdrojů. Hodnocení připravených pojiv bylo obdobné jako u portlandského cementu, zkoušky byly prováděny podle ČSN EN 196.

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the use of cement kiln dust in combination with portland clinker. Cement kiln dust is a fine bulk material which is not good to mix further with cement, due to its unsuitable chemical composition. The aim of the bachelor thesis is to verify the possibilities of using this secondary material as a potential component of hybrid binders. For experimental part were taken several cement kiln dusts from different sources. The evaluation of the prepared binders was similar to Portland cement, the tests were performed according to ČSN EN 196.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hybridní pojiva, portlandský slínek, bypassové odprašky.

KEYWORDS

Hybrid binders, portland clinker, cement kiln dust.

KRATOCHVILOVÁ, Lucie. *Hybridní pojiva s obsahem portlandského slínku*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124226>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu této práce doc. Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za čas, rady, připomínky i za příjemné pracovní prostředí. Dále děkuji Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D. za kalorimetrické analýzy a velice přínosnou konzulaci ohledně výsledků a Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za rentgenové difrakční analýzy.

V neposlední řadě děkuji svým rodičům za podporu při studiu i v životě.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Historie pojiv	8
2.2. Pojiva	9
2.2.1. Mechanická pojiva	9
2.2.2. Chemická pojiva	9
2.3. Druhy cementu	11
3. PORTLANDSKÝ CEMENT	13
3.1. Výroba portlandského cementu	13
3.1.1. Těžba	14
3.1.2. Drcení	14
3.1.3. Mletí surovinové moučky	14
3.1.4. Homogenizace	15
3.1.5. Výpal	15
3.1.6. Chlazení	17
3.1.7. Mletí slínku	17
3.1.8. Skladování, balení, expedice	17
3.2. Složení surovinové směsi	18
3.2.1. Základní suroviny	18
3.2.2. Moduly	18
3.3. Mineralogické složení slínku	20
3.4. Hydratace portlandského cementu	21
3.5. Bypassové odprašky	22
3.5.1. Chemické složení odprašků	23
3.5.2. Srovnání hydratace odprašků a portlandského cementu	23
3.5.3. Využití odprašků v portlandském cementu	24
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1. Použité suroviny	25
4.2. Příprava zkušebních těles	25
4.3. Stanovení ve vodě rozpustných a nerozpustných látek	26
4.4. Stanovení pevností	27
4.5. Stanovení počátku a konce doby tuhnutí	27
4.6. Izotermická kalorimetrie	28

4.7. Rentgenová difrakční analýza	28
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	31
5.1. Testy s přídavkem CKD 1	32
5.1.1. Stanovení pevností	32
5.1.2. Stanovení počátku a konce doby tuhnutí	34
5.1.3. Izotermická kalorimetrie	35
5.2. Vzorok s obsahem CKD 2.....	36
5.2.1. Stanovení pevností	36
5.2.2. Stanovení počátku a konce doby tuhnutí	38
5.2.3. Izotermická kalorimetrie	39
6. ZÁVĚR	40
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	41
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	45
9. PŘÍLOHA	46

1. ÚVOD

Portlandský cement je z hlediska objemu výroby celosvětově nejvíce vyráběným pojivem a představuje jeden z hlavních stavebních materiálů. Výroba cementu patří k nejvíce energeticky náročným procesům, a také během výroby dochází k uvolňování oxidu uhličitého. Výroba představuje 5 % globálních emisí CO_2 . Samotná výroba cementu se dělí na výpal slínku a mletí slínku se sádrovcem. Více než polovina uvolněného oxidu uhličitého vzniká termickým rozkladem uhličitanu vápenatého, který se rozloží na oxid vápenatý, který se dále podílí na tvorbě slínkových minerálů, a na oxid uhličitý. Zbytek emisí vzniká v důsledku spalování paliv [1].

Mezi skleníkové plyny patří oxid uhličitý, oxid dusný a methan. Tyto plyny stojí za postupným zvyšováním teploty na Zemi. Zvyšování teploty vede k řadě potenciálních ekologických katastrof, jako jsou extrémní sucha, záplavy nebo zvyšování hladiny moře [2].

Cílem této práce je zjistit, zda lze částečně nebo úplně nahradit portlandský slínek jinou vhodnou látkou. Tato práce studuje možnosti náhrady části portlandského slínku odprašky, které se zachytávají v bypassu cementářské pece. Odprašky vznikají chemickou reakcí látek vzniklých při reakcích v rotační peci, jejich hlavním posláním je separace alkálií a chloridů z vyráběného slínku. Proto se používá tato metoda, kdy jsou tyto nežádoucí složky (alkalické sírany a chloridy) separovány a uloženy do bypassového sila. Vzhledem ke složení je ale obtížné odprašky recyklovat, například navrácením do surovinové moučky. Z toho důvodu se bakalářská práce zabývá studiem možností využití této sekundární suroviny v hybridních pojivech. V rámci experimentů budou stanoveny chemické a fyzikální vlastnosti odprašek. Následně budou připraveny série testovacích tělísek, které budou v předepsaných časových intervalech testovány. Testy budou nastaveny podle ČSN EN 196.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Historie pojiv

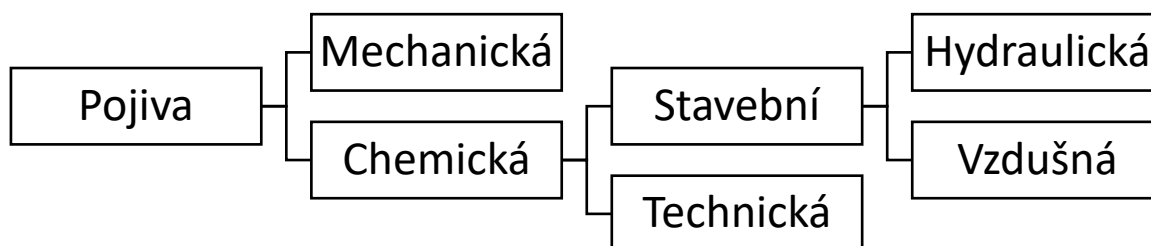
Hydraulické vlastnosti malt byly známy již Féniciánům, kteří jich využívali při stavbě vodních staveb kolem roku 1000 př. n. l. Hydraulické pojivo se skládalo z páleného vápence a sopečného tufu. Dá se předpokládat, že znalosti Féniciánů vycházely z dřívějších empirických poznatků. Od 2. století př. n. l. začali Řekové používat zdící techniku podobnou dnešnímu ztracenému bednění. „Bednění“ bylo tvořeno tesaným kamenem a do prostoru mezi zdi se lila malta prokládaná lomovým kamenem. Za významným rozvojem hydraulických pojiv stojí Římané, kteří od Řeků převzali jejich metodu a rozvinuli ji. Římská malta se skládala nejčastěji ze směsi vápna a cihelné moučky nebo sopečného tufu, a písku. Takto vzniklá směs se míchala s drceným kamenem nebo šterkem a lila se do bednění, kde byla následně stloukávána a pěchována. Poté, co směs zatuhla, bylo bednění odstraněno. Po zániku Římské říše upadlo používání takto litého zdiva. Znalost hydraulických pojiv se držela jen v oblastech výskytu vhodného sopečného tufu, a tedy během středověku byla litá zdiva nevýznamnou stavební metodou [3].

Znovuobjevení přišlo až v 17. a 18. století jako reakce na rozvoj průmyslové výroby. Významnou lokalitou bylo pohoří Eifel, odkud se sopečný tuf dopravoval po Rýně do Holandska, kde se drtil ve větrných mlýnech, odkud se dopravoval na trh. Časová náročnost procesu a stoupající poptávka vedly k pokusům o získání hydraulického pojiva i jinak z běžně dostupných surovin. V roce 1796 přihlásil James Parker první patent, který se označuje jako *Románský cement*. V patentu popisuje drcení a pálení vápencové suroviny s příměsí hlinitanových součástí. Pojivo se těšilo značné obliby především proto, že ho nebylo třeba hasit a rychle tuhlo (10–20 min). Na počátku 19. století vydal Vicat knihy, ve kterých shrnoval všechny dosavadní teoretické poznatky o hydraulických pojivech. V pracích popisoval návody k výrobě pojiv i zkušební metody. V roce 1818 přihlásil *Anglický patent*, ve kterém popisuje poměry dílů hlinitanových složek na díly vápence, křídly nebo vápna. Vicat stojí i za vybudováním základů teorie hydraulických pojiv. Jím navržený a používaný přístroj na zkoumání tuhnutí hydraulických vápen se používá dodnes (tzv. Vicatův přístroj). Za přelomový vývojový mezník se považuje patent *Zlepšení ve výrobě umělého kamene* vydaný Josephem Aspdinem v roce 1824. O rok později si založil továrnu, ve které vyráběl a prodával pojivo pojmenované jako Portlandský cement. Označení „*portlandský*“ použil Aspdin právě proto, že barva a pevnost produktu připomínaly portlandský vápenec [3].

I po objevení dnes známého portlandského cementu docházelo k dalšímu vývoji. Prvním pokrokem byl objev meze slinutí, došlo tedy k progresu v oblasti výpalu. Koncem 19. století se rozvinula teorie chemismu portlandského cementu a byly zavedeny výpočty (např. hydraulický modul) a postupy, podle kterých je nutné postupovat při navrhování surovinové směsi [3].

2.2. Pojiva

Pojiva jsou látky, které spojují zrnitý systém v celek samovolným tuhnutím a následně tvrdnutím. Předpokladem je počáteční tekutost látky, jež umožňuje tvárnost nebo rozmístění pojiva po daném povrchu. Tuhnutí může být podmínováno buď vypařováním rozpouštědla, nedochází tedy k chemické reakci (mechanická pojiva), a nebo chemickou reakcí (chemická pojiva). Během tuhnutí dochází ke zvyšování viskozity. Následuje tvrdnutí, což je nárůst mechanických vlastností, jako je pevnost a křehkost [4], [5].



Obr. 1: schéma rozdělení pojiv

2.2.1. Mechanická pojiva

U mechanických pojiv nedochází ke změně chemického složení během procesu pojení. Mezi mechanická pojiva patří např. hlíny, asfalty, dehty, pájky a některá lepidla [5].

2.2.2. Chemická pojiva

Chemická pojiva se dělí z praktického hlediska na dvě skupiny, na pojiva stavební, kterým se také říká maltoviny (do této kategorie patří například cement a vápno) a pojiva technická (fosfátová pojiva a vodní sklo). Maltoviny se pak dále dělí na hydraulické maltoviny a vzdušné maltoviny.

2.2.2.1. Stavební pojiva (maltoviny)

Hydraulické maltoviny

Hydraulické maltoviny mají schopnost tvrdnout i pod vodou, ale je nutné částečné zatuhnutí na vzduchu.

Cement

Na základě účinné složky rozlišujeme cementy křemičitanové, hlinitanové a jiné. Nejrozšířenější jsou křemičitanové cementy, jejichž účinná látka je CaO v kombinaci s hydraulickými složkami (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). Cement se používá na výrobu betonu, což je významný stavební materiál [4].

Hydraulické vápno

Vyrábí se rozkladem vápenců, které mají nízký obsah CaCO_3 a vyšší obsah hydraulických složek. Během výpalu hydraulického vápna vznikají obdobné krystaly, jako u výpalu slínku. Také během tuhnutí vznikají podobné látky, jako při tuhnutí cementu. Od cementu se však liší menší pevností, a proto se využívá na malty a omítky [4].

Vzdušné maltoviny

Vzdušné maltoviny tuhnou i tvrdnou na vzduchu a po zatuhnutí jsou rozpustné ve vodě.

Sádra

Sádra vzniká úplnou nebo částečnou dehydratací sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a obecně nachází uplatnění ve stavebnictví. Jsou známy dva druhy, a to rychle tuhnoucí a pomalu tuhnoucí sádra. Rychle tuhnoucí se vyskytuje nejčastěji ve formě vnitřních příček a z pomalu tuhnoucí se dělají podlahy a podkladové vrstvy pod podlahové krytiny [4].

Hořečnatá maltovina (Sorelův cement)

Jde o směs kaustického magnezitu (reaktivní MgO) a vodného roztoku MgCl_2 . Dají se využít i jiné vodné roztoky chloridů nebo síranů, nicméně s těmito roztoky nedosahuje takových hodnot pevností, jako právě s MgCl_2 . Do směsi se dále přidává výplň (dřevěná vlna nebo piliny, azbest, mastek, křemenný písek). Po zatuhnutí je objemově stálý, ale nevhodný pro venkovní použití a koroduje kovy [4].

Vzdušné vápno

Na rozdíl od hydraulického vápna se vzdušné vápno vyrábí z vysokohodnotného vápence, který má vyšší obsah CaO a malý obsah MgO . Tyto dva oxidy vzájemně nereagují, avšak v omezené míře spolu tvoří roztoky. Po hydrataci vzniká hydroxid, který za působení vzdušného oxidu uhličitého přechází na CaCO_3 . Vzdušné vápno se především využívá jako malta na zdění a omítání [4].

2.2.2.2. Technická pojiva

Fosfátová pojiva

Fosfátová pojiva vznikají smícháním určitých oxidů s kyselinou tetrahydrogenfosforečnou. Oxidy jsou zásadité povahy, slabě zásadité nebo amfoterní. Zvláštností je, že fosfátová pojiva jsou stabilní i za vyšších teplot, čímž jsou vhodným materiálem pro výrobu žáruvzdorných materiálů [4].

Vodní sklo

Nejčastěji jde o koloidní roztok křemičitanu sodného nebo draselného ve vodě. Vyrábí se tavením křemenného písku a sody. Vzniklá sklovina se ochlazuje a následně se rozpouští ve vodě. Při tuhnutí a tvrdnutí skloviny se vytváří hydrogel. Využívá se jako tmel pro zvýšené teploty nebo ochranný nátěr pro pórovité stavební hmoty [4].

2.3. Druhy cementu

Cement se dělí na pět druhů podle složení, které je udáváno normou ČSN EN 197-1. Nejvýznamnějším druhem cementu je portlandský cement. Zjednodušená verze klasifikace cementů je uvedena v Tab. 1.

Dále existuje například hlinitanový cement, který se používá do žárobetonů a další typy, jako například železitanové nebo chromitanové, avšak mají pouze malé technické využití [4].

Hlavní druh	Název		Obsah složek v hm. %		
			Slínek	Hlavní složka	Doplňující složka
CEM I	Portlandský cement	CEM I	95-100	-	0-5
CEM II	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	0-5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-95	6-10	0-5
	Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-P	65-79	21-35	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	21-35	0-5
	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-V	65-79	21-35	0-5
		CEM II/A-W	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-W	65-79	21-35	0-5
	Portlandský cement s kalcinovanou břídlicí	CEM II/A-T	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-T	65-79	21-35	0-5
	Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-L	65-79	21-35	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	21-35	0-5
	Portlandský směsný cement	CEM II/A-M	80-88	12-20	0-5
		CEM II/B-M	65-79	21-35	0-5
CEM III	Vysokopeční cement	CEM III/A	35-64	36-65	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	0-5
CEM IV	Pucolánový cement	CEM IV/A	65-89	11-35	0-5
		CEM IV/B	45-64	36-55	0-5
CEM V	Směsný cement	CEM V/A	40-64	18-30	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	0-5

Tab. 1: zjednodušená tabulka klasifikace cementů dle ČSN EN 197-1 [6]

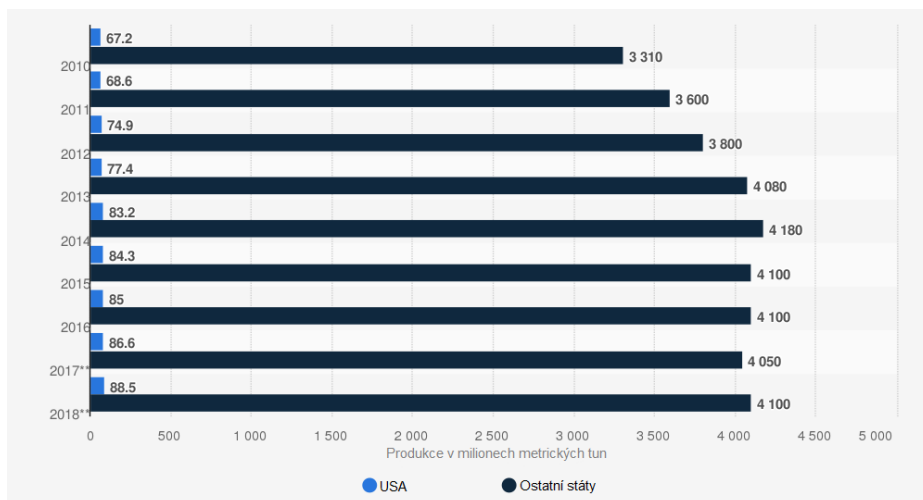
Typy příměsí:

- S, vysokopecní struska
- D, křemičitý úlet
- P, přírodní pucolán
- Q, průmyslový pucolán
- V, křemičitý popílek
- W, vápenatý popílek
- T, kalcinovaná břidlice
- L, LL, vápenec

Dále se cement dělí podle pevnosti na tři třídy (32,5; 42,5; 52,5). Tato hodnota udává pevnost v MPa po 28 dnech zrání v normovaných podmínkách [7].

3. PORTLANDSKÝ CEMENT

Portlandský cement je nejvíce vyráběným pojivem na světě. Jde o práškové hydraulické pojivo, obsahující jemně namletý slínek se sádrovcem. Smícháním cementu s vodou a pískem vznikne cementová kaše, která postupně tuhne a tvrdne a po zatuhnutí je objemově stálá, a to i ve vodě [7], [8].



Obr. 2: světová produkce cementu od roku 2010 do roku 2018 [9]

Ke zjednodušení vzorců minerálů ve slínku se za vzorce oxidů zavedly písmenné zkratky. Tab. 2 se zabývá nejvíce používanými zkratkami příslušných vzorců.

Zkratka	Vzorec
C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃

Tab. 2: přehled nejpoužívanějších vzorců

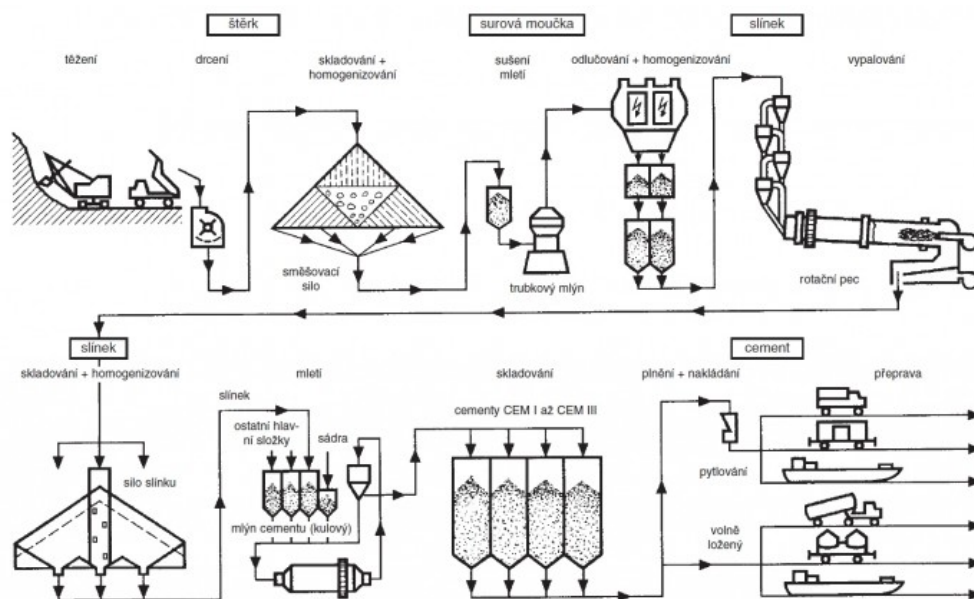
3.1. Výroba portlandského cementu

Výroba cementu se skládá z výpalu slínku a následným mletím se sádrovcem vzniká cement. Výroba slínku se dá uskutečnit třemi technologickými procesy, a to mokrým způsobem výroby, suchým způsobem výroby a polosuchým procesem výroby [10].

Mokrý způsob je nejvíce energeticky náročný, z důvodu většího dodání tepelné energie na vysušení surovinové moučky. Nadrčený vápenec se smíchá s kalem (natěžená hlína s vodou), vznikne vodní suspenze, které se říká surovinový kal. K vysušení dojde až v peci [10].

V *polosuchém procesu* výroby se zkrápí surovinová moučka vodou, čímž vznikne hmota s vyšším obsahem vlhkosti [10].

V dnešní době je nejpoužívanější *suchý způsob* výroby, jehož kroky jsou schematicky naznačeny na Obr. 3 a podrobněji popsány v následujících kapitolách.



Obr. 3: schéma suchého způsobu výroby cementu [11]

3.1.1. Těžba

Těžba vápencových hornin probíhá v lomech. Již v lomu je důležité zajistit co největší homogenitu chemického složení odvážené směsi. To vysvětluje, proč se v lomech těží zároveň z více etází [12].

Těžba se provádí odstřely. Při plánování odstřelu je potřeba vzít v úvahu tvrdost horniny (tedy množství jílu) a zajistit přibližně stejnou velikost odstřelených kusů. Odstřely se řídí stanoveným těžebním plánem [12].

3.1.2. Drcení

Drcení je energeticky nejnáročnější proces při výrobě cementu. Uvádí se, že spotřebuje 70-80 % z celkové spotřeby elektrické energie. Drcení může být jednostupňové nebo vícestupňové. Při jednostupňovém drcení se surovina drtí jen na jednom stroji, dnes se však již téměř nevyužívá. Během vícestupňového drcení se surovina drtí na více typech drtičů. Výhodnou kombinací vlastností jednotlivých drtičů dochází k efektivnějšímu mělnění vápence [12].

3.1.3. Mletí surovinové moučky

Mletí probíhá většinou v kulových mlýnech. Účelem je surovinovou směs rozemlít co nejjemněji a na podobnou jemnost, aby výsledná homogenita směsi byla co největší. Jemnost mletí taktéž ovlivňuje dobu výpalu [12].

Směs se do mlýnu dopravuje pneumaticky pomocí spalných plynů, tím dochází k předsušení surovinové moučky. Kdyby byla ponechána původní vlhkost, mletí by bylo obtížné [10].

3.1.4. Homogenizace

Homogenizace probíhá v homogenizačním síle. Účelem je co největší promíchání surovinové směsi, tedy přiblížení efektivity výroby mokrým způsobem. V tomto způsobu výroby probíhá homogenizace v kalu, která patří k neefektivnějším metodám.

Nejznámějším způsobem homogenizace je Fullerův kvadrantový způsob, při kterém se dno zásobníku rozdělí na čtyři části kolem jedné středové. Do středové části se vzduch přivádí konstantě a do protilehlých čtvrtin je přiváděn s určitým odstupem [12].

3.1.5. Výpal

Kompletní pecní systém se skládá z tepelného výměníku, kalcinátoru, rotační pece a chladiče [10].

3.1.5.1. Tepelný výměník

Úkolem tepelného výměníku je snížit tepelný skok mezi surovinovou moučkou a teplotou v peci. Tím se i část energie, v podobě tepla, vrátí zpět do výroby. Druhým důvodem je prodloužení slinovacího pásma, protože surovinová moučka je do pece přiváděna již s velmi vysokou teplotou [12].

Nejrozšířenější typ tepelného výměníku je typu Humboldt. Stává se ze čtyř k sobě připojených cyklonů. Doba průchodu surovinové moučky celým systémem je asi 25 s. Za tento čas spalné plyny proudící z rotační pece zahřejí surovinovou moučku na teplotu 880 °C a zároveň se spaliny ochladí z teploty 1100 °C na teplotu 330 °C. Jako celek výměník funguje protiproudově, avšak vlastní výměna tepla v jednotlivých cyklonech probíhá v souproudu. Výhodou je, že surovinová moučka je do pece dávkována rovnoměrně [10], [12].

3.1.5.2. Kalcinátor

Zařazení kalcinátoru do cementářské linky vede ke zvýšení měrného výkonu rotační pece o více než polovinu. Hlavním smyslem kalcinátoru je rozložit ideálně veškerý uhličitán vápenatý ještě před vstupem do rotační pece [10], [12].

3.1.5.3. Bypass

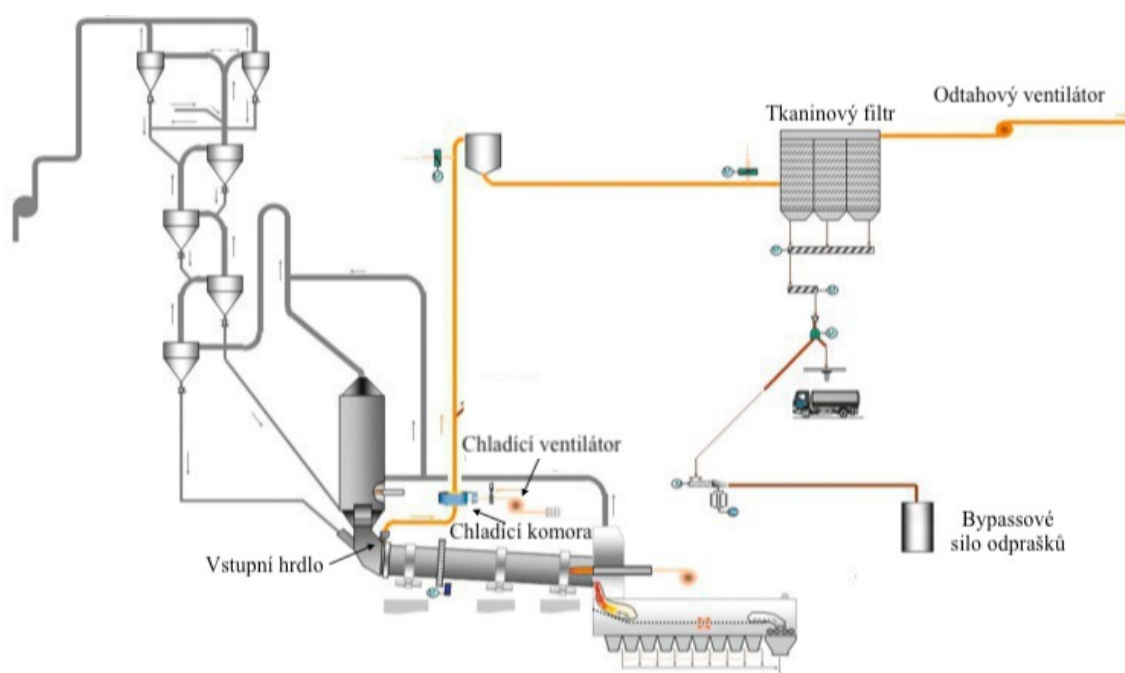
Bypass je situován mezi vstupem do rotační pece a výstupem z cyklonového výměníku tepla. Slouží k zachycení prchavých látek (alkálií, síry), které se dostanou do rotační pece prostřednictvím vstupních surovin nebo paliv. Tyto sloučeniny se při vysokých teplotách rotační pece rozkládají v plameni nebo ve slinovacím pásu a přechází do plynného stavu. V šachtě za pecí dochází k postupnému přechodu do kapalné a následně pevné fáze, to způsobuje nalepování suroviny na stěny šachty a na spodní části výměníku. Část těchto pevných sloučenin se opět odpaří a cyklus se opakuje a vzniká tzv. vnitřní alkálievý okruh. Neustálé opakování tohoto děje vede ke zvyšování vrstvy pecních nálepeků a tedy i zvyšování nutnosti odstávek.

Mimo alkálie je možné bypassem odstraňovat i další prvky, které nepříznivě ovlivňují kvalitu výchozího cementu. Některé složky nepříznivě působí na lidské zdraví nebo na životní

prostředí. Mezi tyto prvky se řadí například beryllium, stroncium, baryum, selen, zinek nebo olovo [10], [13].

Instalace bypassu se doporučuje při překročení některého z následujících obecných limitů:

- obsah chloridů v surovinové moučce $> 0,025 \%$,
- celkový vstup chloru do linky $> 0,40$ g chloridů na 1 kg slínku,
- celkový vstup síry do linky $> 16-19$ g SO_3 na 1 kg slínku,
- celkový vstup škodlivin do linky $\Sigma (\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3, \text{Cl}^-) > 32$ g na 1 kg slínku [14].



Obr. 4: schéma pecního systému se zařazeným bypassem [15]

3.1.5.4. Rotační pec

Pro suchý způsob výroby se nejčastěji používá rotační pec. Jde o ocelový válec s vnitřní žárovzdornou vyzdívkou. Typ vyzdívky závisí na místě použití v peci. Délka se pohybuje mezi 40–80 m a průměr je 3–6 m. Sklon je 3–7 °. V dolní části pece je umístěn hořák, na opačné straně pece vstupuje předehřátá surovinová moučka. Rychlost, jakou moučka prochází pecí, závisí na sklonu pece a nejčastěji se pohybuje mezi 35–45 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

V peci rozlišujeme několik pásem. První je pásmo sušící, s teplotou do 200 °C, následuje pásmo předehřívací, kde je teplota 200–800 °C. Poté je kalcinační pásmo (800–1200 °C), kde se rozkládá zbytek uhličitane vápenatého, který se nerozložil v kalcinátoru. Kalcinační pásmo je místo s největší spotřebou tepla. Uvolní se oxid uhličitý a oxid vápenatý, který reaguje s dalšími složkami surovinové moučky a vznikají slínkové minerály. Poslední je pásmo slinovací (1200–1450 °C), kde v tavenině vznikají hlavní slínkové minerály [4], [16].

3.1.5.5. Paliva používaná pro výpal

Paliva se rozlišují na standardní a alternativní. Mezi standardní paliva se řadí práškové uhlí, topný olej nebo zemní plyn. Běžným alternativním palivem jsou použité pneumatiky. Jejich spalování přináší materiálové i energetické výhody. Pyrolytický rozklad je doprovázen uvolněním velkého množství tepla, a to při nižších teplotách, než jaké jsou v hlavním hořáku. Jsou proto důležitým zdrojem tepla v pásmu kalcinace. Také železo, obsažené v pneumatikách, šetří použití železitě korekce [4], [16].

V současnosti se hojně využívají tuhá alternativní paliva (tzv. TAP). Méně se pak již využívají vysušené čistírenské kaly, jejich přínosem však bylo zkoumání chování těkavých, stopových prvků (rtuť a thalium). Dále se spalovala masokostní moučka, tento zdroj se však již nevyužívá [16].

3.1.6. Chlazení

Vypálený slínek je nutné rychle zchladit z důvodu ovlivnění poměru mezi sklovitou a krystalickou fází ve slínku. Slínek se ještě zkrápí vodou, aby se hydratovalo volné vápno. Při postupném ochlazování dojde ke krystalizaci slínkových minerálů, přičemž prudké ochlazení krystalizaci zastaví. Konkrétně u belitu je nejdůležitější β -modifikace, která právě pomalým zchlazováním přechází na γ -modifikaci, jehož hydraulická aktivita je nevyhovující. Dále například větší krystaly alitu mají větší nároky na dodanou energii při mletí slínku [10], [12], [17].

Rychlé zchlazení rovněž příznivě působí na velikost periklasových (MgO) krystalů. Čím menší jsou krystaly periklasu, tím větší je objemová stálost cementové pasty. Dále zvyšuje odolnost vůči síranům [10].

Mimo jiné je horký slínek obtížně manipulovatelný a velice špatně se mele. Při mletí by mohlo dojít k dehydrataci vápence, což by vedlo k tzv. falešnému tuhnutí [12], [17].

3.1.7. Mletí slínku

Slínek se dopraví do cementové mlýnice, kde je pomlet společně se sádrovcem, který slouží jako regulátor tuhnutí. Podle příslušného druhu cementu se přidávají doplňující složky (vysokopecní struska, pucolány a jiné). Slínek se mele na příslušný měrný povrch. Jemnost namletí určuje výslednou pevnost [10], [12].

V průběhu mletí se část energie převede na teplo. Teplota cementu může stoupnout až na 180 °C, ale při této teplotě by se sádrovec rozložil na hemihydrát nebo se úplně dehydratoval na anhydrit. Rozklad sádrovce je nežádoucí děj, který negativně ovlivňuje počátek tuhnutí, a proto je cement při mletí chlazen proudem vzduchu [10].

3.1.8. Skladování, balení, expedice

Z mlýnice se cement dopravuje do zásobních sil na základě rozdílného měrného povrchu. Po nějaké době uležení je cement připravený k expedici. Expeduje se volně ložený a balený. Volně ložený se expeduje v silech ve formě přívěsu za nákladní automobil nebo v železničních vagonech (rajky). Balený cement je dostupný v nepromokavých pytlích o hmotnosti 50 kg [10].

3.2. Složení surovinové směsi

Po dopravení lomového kamene do cementárny je nutné zjistit jeho složení. Podle výsledku analýzy se poté složení optimalizuje pomocí výpočtových modulů.

3.2.1. Základní suroviny

Suroviny pro výrobu slínku se dělí na tři skupiny – vápenaté a jílové složky a korekce.

3.2.1.1. Vápenaté složky

Vápenaté složky jsou zastoupeny vápencem. Vápenec v optimálním případě obsahuje 76-78 hm. % CaCO_3 . Toto zastoupení bylo vyhodnoceno jako nejlepší, protože k vápenci není třeba přidávat jíl a další korigující složky (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) [10].

Vápence mohou být stejnorodé a nestejnorodé. Stejnorodé vápence mají výše uvedené složky prostoupeny celým objemem, nestejnorodé nikoliv. Proto je potřeba je mísit s jinými vápenci z různých míst lomu [10].

Mezi kontrolované látky obsažené ve vápenci patří hořčík, který zvyšuje podíl periklasu (MgO) ve slínku. Periklas poté nepříznivě ovlivňuje hydrataci a objemovou stálost. Dále se hlídá množství prvků, zejména mědi a olova, které snižují hydraulickou aktivitu a obsah oxidů manganu, chromu a fosforu [10].

3.2.1.2. Jílové složky

Jílové složky, neboli zeminy, jsou jíly, slíny, břidlice, hlíny a lupky. Tyto suroviny obsahují již zmíněný oxid křemíku, hliníku a železa. Tyto oxidy poté reagují s CaO , který vznikl termickým rozkladem CaCO_3 za vzniku slínkových minerálů [10].

Jílové složky korigují vysokoprocenní vápence na požadovaný obsah CaCO_3 a jílu [10].

3.2.1.3. Korekce

Korekce se přidávají, je-li některé složky málo. Nejčastěji se přidává železitá korekce ve formě kyzových výpražků nebo železných rud. Při nedostatku Al_2O_3 se přidává bauxit nebo jiná surovina s vysokým obsahem oxidu hlinitého. Ve výjimečných případech je nutno využít i křemičité korekce, která se řeší přidavkem křemičitého písku nebo křemeliny [10].

Dále je možné využít korekce na podpoření reakční kinetiky při vzniku slínkových minerálů. Mezi tyto látky se obecně řadí fluoridy a fluorosilikáty, a konkrétně má největší význam kazivec (CaF_2). Kazivec může snížit teplotu výpalu až o 100 °C, také má pozitivní vliv na vznik alitu, avšak potlačuje vznik belitu. Optimální přídavek je mezi 0,5–2 % [10].

3.2.2. Moduly

K optimalizaci složení surovinové směsi se využívají různé moduly, které určují poměry základních složek pro výrobu (tj. CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3). Tyto poměry byly získané empiricky. Cílem výpočtů modulů je, aby veškerý CaO zareagoval na slínkové minerály,

popřípadě aby přítomnost volného vápna byla v mezích, které povoluje norma (tedy <2 hm. %). Slínkové minerály jsou popsány v kapitole 3.3 Mineralogické složení slínku [4].

I když je chemické složení surovinové směsi důležité, o dalších vlastnostech výsledného produktu rozhodují i parametry během výroby, a to zejména podmínky během tepelného zpracování, jemnost namletí slínku a případné přidání dalších složek (vysokopeční struska, pucolány a jiné). Dodržení výrobního postupu, za současné kontroly surovinové směsi, vede ke konstantní kvalitě produktu [4].

3.2.2.1. Hydraulický modul

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \approx 1,7 - 2,3 \quad (1)$$

Optimální hodnota je ≈ 2 . Když je hodnota vyšší, cementy mají vyšší počáteční pevnost a větší hydratační teplo, avšak jsou málo odolné vůči agresivním látkám a musí se vypalovat na vyšší teplotu. Naopak, je-li hodnota nižší, cementy mají malou pevnost [4].

3.2.2.2. Silikátový modul

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \approx 1,9 - 3,2 \quad (2)$$

Se zvyšující se hodnotou silikátového modulu roste požadavek na vyšší teplotu výpalu, taktéž výsledné pevnosti jsou vyšší. Produkt však pomaleji tuhne a tvrdne [4], [18].

3.2.2.3. Hlinitanový modul

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \approx 1,5 - 2,5 \quad (3)$$

Vyšší hodnoty hlinitanového modulu stejně jako předchozí moduly zvyšuje teplotu výpalu slínku. Dále zvyšuje rychlost tuhnutí, výslednou pevnost a hydratační teplo. Nevýhodou je, že snižuje odolnost vůči síranům [4], [18].

U bílých cementů dosahuje podstatně vyšších hodnot, a to až 8 [18].

3.2.2.4. Stupeň nasycení vápnem

Vychází z praktických poznatků (Kühl, Spohn, Salacolu):

$$CaO = 2,80 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3 \quad (4)$$

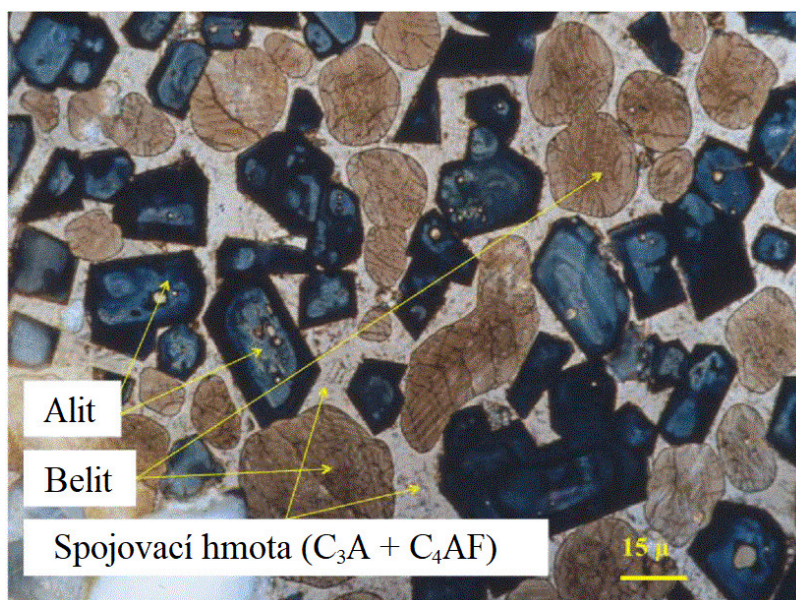
Hodnota se udává v %. Čím víc se blíží 100 %, tím je cement kvalitnější, čím je hodnota nižší, tím méně je v cementu trikalciumpřítomný (alitu). Pokud je však hodnota vyšší než 100 %, je nutné počítat s volným vápnem [18].

3.3. Mineralogické složení slínku

O výsledných vlastnostech slínku rozhoduje majoritně mineralogické složení, minoritně chemické složení. Ke vzniku těchto minerálů dochází v rotační peci ve slinovacím pásmu. Poté je nutné slínek prudce zchladit, aby nedošlo k polymorfním přeměnám [4], [18].

Fáze	Složení	Obsah [hm. %]
Alit	C_3S	35–65
Belit	$\beta\text{-}C_2S$	10–45
Světlá spojovací hmota	C_4AF + sklo obsahující oxidy Fe	4–20
Tmavá spojovací hmota	C_3A + bezbarvé sklo	3–15 5–20
Volné vápno	CaO	<2
Volný periklas	MgO	<6

Tab. 3: přehled slínkových minerálů a jejich zastoupení [4]



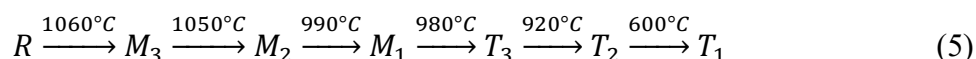
Obr. 5: mineralogické složení portlandského slínku pod optickým mikroskopem [19]

Alit (trikalciumsilikát)

Alit je nejhojněji zastoupený minerál ve slínku, má hexagonální strukturu a jde o vysoce hydraulickou sloučeninu. Jeho vznik je výrazně ovlivněn přítomností dalších sloučenin. Například vysoký obsah SO_3 zabrání jeho vzniku, což může být částečně potlačeno přítomností fluoridových iontů.

Vysoká hydraulická aktivita je zapříčiněna vznikem metastabilního stavu, což je stav s vysokým obsahem vnitřní energie. Tento stav je podmíněn rychlým zchlazením slínku. Kdyby nedošlo k rychlému ochlazení slínku, tak při postupném chladnutí by se pod teplotou $1250^\circ C$ rozložil na C_2S a C . Hydraulická aktivita se nejvíce projeví při počátečním nárůstu pevnosti.

Alit má šest modifikací, které se však vyznačují stejnými hydraulickými vlastnostmi.

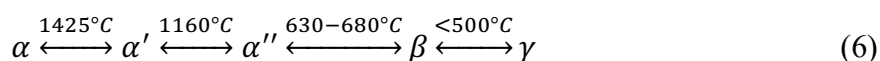


R značí trigonální, M monoklinickou a T triklinickou krystalovou strukturu.

Ve slínku se nejčastěji vyskytuje modifikace M_1 nebo M_3 . Jde o jednoklonnou krystalografickou strukturu [4], [17], [18].

Belit (dikalciumsilikát)

Belit je druhým nejdůležitějším slínkovým minerálem. Má pět modifikací, přičemž ve slínku je nejdůležitější β -modifikace. Může být přítomna i α -modifikace. Stejně jako u alitu je důležité, aby byl prudce zchlazen, protože jinak β -modifikace přechází na γ -modifikaci, jejíž hydraulická aktivita je nedostatečná. β -modifikace se dá stabilizovat přítomností skelné fáze nebo účinkem některého oxidu (např. V_2O_5 , Mn_2O_5 , Cr_2O_3 , P_3O_5 , B_2O_3) [17].



Formy α , α' a γ jsou stabilní, β forma je metastabilní. Z hlediska struktury si je forma α' a β velice podobná a jejich přeměna na γ -formu je spojena s velkou změnou objemu (až 10 %). V praxi se tento jev označuje jako „prášení“, dochází k rozpadu slínku [4], [17].

Celit (tetrakalciumaluminátferit)

Celit se jinak nazývávaná světlá mezerní hmota. Vyplňuje prostor mezi minerály. Složením připomíná brownmillerit, (C_4AF), jde však o pevné roztoky v řadě $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}-\text{C}_2\text{F}$ a malým množstvím MgO [4], [18].

Volné vápno (CaO)

Volné vápno může být nezreagovaným zbytkem ze surovinové moučky nebo vzniklo rozpadem C_3S . Při větším množství je zde nebezpečí opožděné hydratace na portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a následných objemových změn [4], [18].

3.4. Hydratace portlandského cementu

Hydratací portlandského cementu se rozumí reakce s vodou, která se projevuje počátečním tuhnutím a poté tvrdnutím. Během těchto procesů vznikají nové fáze, tzv. hydratační produkty, což znamená, že nově vzniklé fáze obsahují chemicky vázanou vodu, které vytváří výslednou pevnou a stabilní strukturu. Hydratační produkty jsou stálé a nerozpustné ve vodě. Proces hydratace lze rozdělit do čtyřech stupňů, které na sebe plynule navazují.

I. stupeň – předindukční perioda

Jde o velmi krátké časové období (10–15 minut od zamíchání směsi), ve kterém dochází ke smáčení zrn cementu vodou, rozpouští se alkalické sírany a alumináty a probíhá počáteční hydratace alitu. Začíná vznikat ettringit. Rychlost uvolňování hydratačního tepla je velmi vysoká.

II. stupeň – indukční perioda

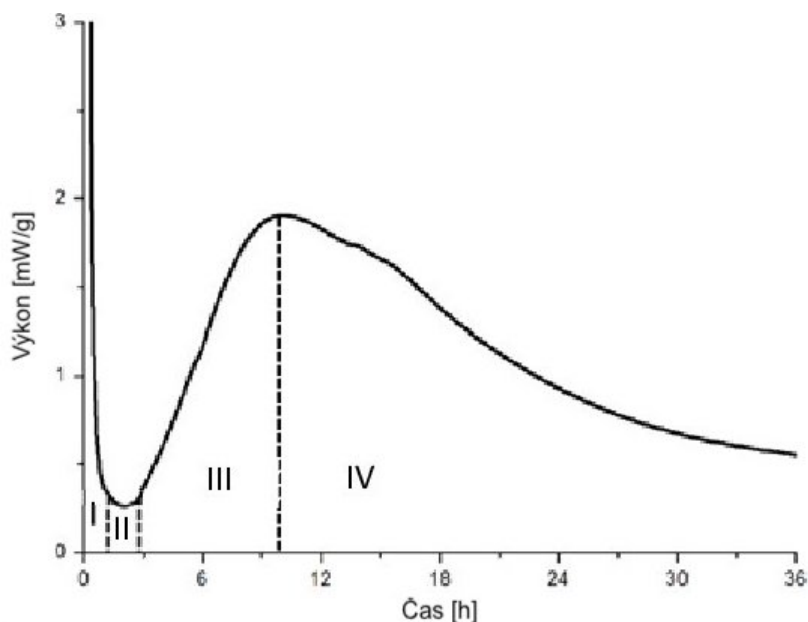
Tento stupeň trvá 1–2 hodiny od zamíchání směsi. Rychlost uvolňování hydratačního tepla je nízká, postupně narůstá viskozita směsi. Nastává úbytek silikátů, tvoří se zárodky portlanditu a C-S-H gelu. Tvorba ettringitu stále probíhá.

III. stupeň – přechod to tuhého skupenství (tuhnutí)

Trvá 12–24 hodin od zamíchání. Během tohoto stupně vzniká základní struktura cementového kamene se sníženou pórovitostí a s počátečními pevnostmi. Dochází k přibližování zrn cementu v důsledku prorůstání struktury krystaly hydratačních produktů. Alit reaguje za vzniku dlouhovláknitého C-S-H gelu a portlanditu.

IV. stupeň – stupeň stabilní struktury (tvrdnutí)

V této fázi dochází k výrazné hydrataci belitu. Ettringit (trisulfát) přechází na monosulfát a vzniká drobnovláknité C-S-H. Vývin tepla postupně klesá a hydratační reakce jsou řízeny difúzí. V prostoru mezi zrny vzniká rekrystalizace fází a dochází k vývoji pevné struktury. Do 28 dnů jde o období klesající rychlosti hydratace, po uplynutí této doby nastává „dozrávání“, které je dlouhé v řádech let [10], [20].



Obr. 6: kalorimetrická křivka hydratace s vyznačenými stupni hydratace [21]

3.5. Bypassové odprašky

V kapitole 3.1.5.3 Bypass byla popsána funkce a význam bypassu, ve kterém se zachytávají tzv. bypassové odprašky. Odprašky jsou sypké a bývají šedé až světle hnědé barvy. Velikost částic je přibližně stejná. Liší se v chemickém složení nebo způsobem zachytávání prchavých látek. Chemické složení odprašků je podobné portlandskému slínku, jsou tedy složeny z oxidů vápníku, železa, křemíku a hliníku. Rozdílné od slínku jsou ve vyšším obsahu volného vápna, chlóru, síry a sloučenin draslíku a sodíku. Hodnota pH se pohybuje mezi 12 a 14. Při kontaktu s vodou reagují exotermicky kvůli vysokému obsahu volného vápna [22], [23].

3.5.1. Chemické složení odprašků

Chemické složení odprašků závisí na vstupních surovinách, použitých palivech při výpalu slínku a provozu pece. Z toho vyplývá, že odprašky z různých cementáren se liší [24].

Majoritní podíl ve složení odprašků mají alkalické soli. Jejich původ je v jílovitých minerálech, které jsou obsaženy v surovině a mohou být přítomny v palivech (fosilních, alternativních).

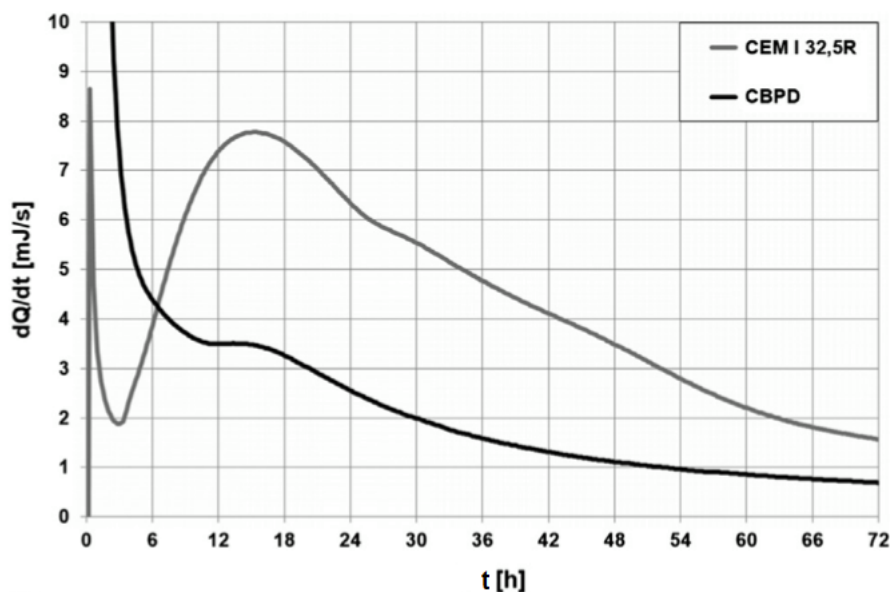
Vzniklé alkalické a vápenaté sírany a chloridy mají nízkou teplotu tání. Z toho vyplývá, že právě tyto sloučeniny způsobují zalepování tepelného výměníku, což je také hlavním důvodem, proč jsou odstraňovány z pece [13].

Sloučenina	t (tání) [°C]
NaCl	801
KCl	776
CaCl ₂	782
K ₂ SO ₄	1068
CaSO ₄	1450

Tab. 4: teplota tání solí [25]

3.5.2. Srovnání hydratace odprašků a portlandského cementu

Při hydrataci cementu je tuhnutí způsobeno primárně alitem a belitem, které jsou obsaženy ve slínku, hydratace odprašků je spojena s hydratací CaO. Na rozdíl od cementu je na počátku pozorován velký vývin hydratačního tepla. Je z pravidla vyšší než bývá u cementu, právě kvůli hydrataci volného vápna. Následně dochází k poklesu uvolněného tepla, avšak nedochází k indukční periodě, jak je tomu u hydratace cementu. Hlavní pík na kalorimetrické křivce hydratace cementu je spojen s hydratací alitu a β -belitu. Při hydrataci odprašků je přítomen pouze β -belit, jehož hydratace může být urychlena díky tvorbě portlanditu. Portlandit je rovněž hlavním produktem hydratace bypassových odprašků [23].



Obr. 7: srovnání kalorimetrické křivky hydratace cementu a bypassových odprašků [23]

Hydratace volného vápna je taktéž spojena s objemovými změnami, respektive s nárůstem objemu. Expanze se po 21 hodinách stabilizuje [23].

3.5.3. Využití odprašků v portlandském cementu

Vzhledem k podobnému složení, jako má slínek, je nejlepším způsobem využití přidání do cementu. To nejenže snižuje množství odprašků, které se musí dále zpracovat, ale šetří i suroviny, zejména pak vápenec. Toto řešení má však omezení v obsahu chloridu a alkálií v odprašcích. Zastoupení alkálií v cementu nesmí překročit 0,6 %, při vyšším obsahu by docházelo k nežádoucí alkalicko-křemičité reakci. Samotné smíchání cementu s odprašky však vede k nižším pevnostem, je tedy dobré je použít v kombinaci s vysokopecní struskou či popílkem. Některé výzkumy uvádí, že je-li použit vhodný poměr portlandského cementu, odprašků a popílku, vlastnosti tohoto materiálu jsou velice blízké cementu. Přidání strusky vede ke snížení zpracovatelnosti, avšak výsledné pevnosti jsou relativně vyšší, vzhledem k materiálu, který strusku neobsahuje. Další studie ukázala, že se dá nahradit až 15 % cementu odprašky. Při vyšším zastoupení odprašků v cementu se zpomalí doba tuhnutí a zvýší se spotřeba vody. Pevnosti závisí na chemickém složení odprašků [22], [24].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této kapitole jsou popsány metody přípravy a analýzy vzorků s obsahem bypassových odprašků z různých zdrojů.

4.1. Použité suroviny

Na výrobu zkušebních těles byly použity následující suroviny:

- portlandský slínek,
- bypassové odprašky z cementáren:
 - odprašky CKD 1,
 - odprašky CKD 2,
- pitná voda z vodovodu.



Obr. 8: barevné srovnání odprašků, CKD 1 vlevo a CKD 2 vpravo

4.2. Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla připravena z pasty, která vznikla smícháním portlandského slínku, bypassových odprašků a vody. Vodní součinitel byl různý, pro pasty s nejvyšším obsahem slínku byl zvolen 0,380 a pro směsi s nejnižším obsahem slínku byl až 0,475. S rostoucím hm. % odprašků ve směsi se snižovala míra zpracovatelnosti (rozliv) v důsledku velkého povrchu odprašků a přítomnosti volného CaO. Vodní součinitel bylo proto nutné upravovat přidávkou vody do směsi. Směs se míchala v kuchyňském robotu KitchenAid, model 5KSM150. Takto připravenou směsí se naplnily formy o rozměrech 20 × 20 × 100 mm na vibračním stole. Formy byly následně uloženy do vlhkého uložení a po 24 hodinách byly odformovány a uloženy do suchého uložení. Některé formy s tělesy, zpravidla řady s označením 30-70 až 5-95, byly odformovány po dvou, některé i po třech dnech z důvodu nesoudržnosti těles.

Označení vzorku	Slínek [hm. %]	Odprašky [hm. %]	Vodní součinitel	
			CKD 1	CKD 2
95-5	95	5	0,380	0,380
90-10	90	10	0,380	0,380
80-20	80	20	0,380	0,380
70-30	70	30	0,395	0,380
50-50	50	50	0,395	0,405
30-70	30	70	0,395	0,460
20-80	20	80	0,410	0,465
10-90	10	90	0,425	0,465
5-95	5	95	0,445	0,475

Tab. 5: označení vzorků, jejich složení a vodní součinitel

4.3. Stanovení ve vodě rozpustných a nerozpustných látek

Pro stanovení ve vodě rozpustných a nerozpustných solí bylo naváženo 50 g odprašků do plastové nádoby s uzávěrem na závit a přidalo se 200 ml destilované vody. Plastová nádoba se uzavřela a nechala se přes noc mísit na třepačce Witeg typ SHR-2D s přímočarým pohybem a intenzitou 130 RPM. Po ukončení mísení se obsah zfiltraval za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce a dobře promyl destilovanou vodou. Filtrační koláč se přemístil na předem zváženou Petriho misku a nechal se vysušit v sušárně. Filtrát se přelil do předem zvážené odpařovací misky, která se umístila na varnou desku v digestoři, kde se nechal odpařit do konstatní hmotnosti. Vysušený filtrační koláč a odparek se následně použily pro XDR analýzu.



Obr. 9: aparatura pro filtraci za sníženého tlaku

4.4. Stanovení pevností

Byly stanoveny pevnosti v tlaku a pevnost v tahu za ohybu na tělesech po 1, 2, 7, 28 a 60 dnech. Zkoušky byly vykonány na pracovišti pro pevnostní zkoušky stavebních hmot DESTTEST 3310, výrobce BETON SYSTÉM Brno. Pro měření pevností v tahu za ohybu byla použita lamačka BS-10 a pro měření pevnosti v tlaku byl použit lis BS-300. U každého tělesa byla nejprve určena pevnost v tahu za ohybu, následně na obou zlomcích byla stanovena pevnost v tlaku. Zaznamenávala se hodnota maximálního zatížení před porušením tělesa v třibodovém ohybu a zatížení v tlaku.

Pro stanovení pevností po 1 dni se použilo vždy jedno zkušební těleso, pro všechna další měření se použila dvě tělesa. Výsledná hodnota pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku vznikla jako aritmetický průměr naměřených hodnot.



Obr. 10: pracoviště pro pevnostní zkoušky stavebních hmot DESTTEST 3310

4.5. Stanovení počátku a konce doby tuhnutí

Ke stanovení počátku a konce tuhnutí se naplní Vicatův prstenec připravenou maltou a poté je přistěn pod jehlu Vicatova přístroje. Jehla se opatrně přemístí k povrchu malty, následně se jehla uvolní a nechá se proniknout do malty. Odečet na stupnici se provede po ustálení jehly ve směsi nebo po 30 sekundách od proniknutí jehly. Záleží, který stav nastane dříve. Za počátek tuhnutí se považuje časový interval od vsypání směsi do míchačky po stav, kdy je vzdálenost jehly od podložního sklíčka 6 ± 3 mm s přesností 5 minut.

Pro stanovení konce tuhnutí se Vicatův prstenec obrátí a použije se jehla pro stanovení konce tuhnutí. Za konce tuhnutí se považuje doba od vsypání směsi do míchačky po okamžik, kdy jehla vnikla jen 0,5 mm do cementové kaše. Konec tuhnutí se určí s přesností 15 minut [26], [27].

4.6. Izotermická kalorimetrie

Pro měření byl použit osmikanálový kalorimetr TAM Air, firmy TA Instruments [28].

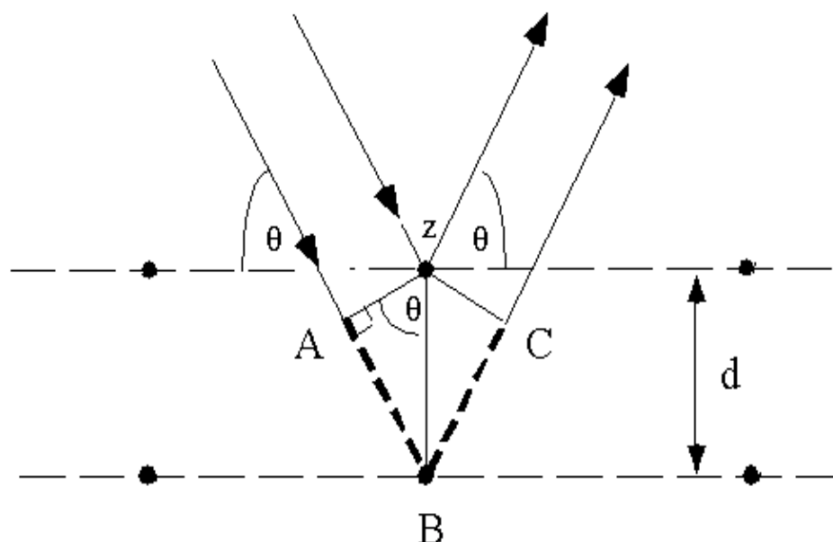
Měření bylo prováděno při 25 °C po dobu 48 h. Veškeré suroviny a vybavení bylo předem temperováno v klimatizované laboratoři na shodnou teplotu 25 °C. Do HDPE ampule byly naváženy 4 g suchého vzorku, ke kterému byla nadávkována demineralizovaná voda o hmotnosti 1,6 g. Směs byla míchána po dobu jedné minuty rychlostí 2 otáčky míchadla za minutu. Referencí byla demineralizovaná voda o množství, které přibližně odpovídalo tepelné kapacitě vzorku (cca 2,4 g). Po zamíchání byly vzorky spolu s referencí vloženy do kalorimetru a bylo spuštěno měření.

4.7. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je analytická technika, která se využívá pro určování struktury krystalů v práškovém materiálu. Rentgenový difraktometr se skládá ze tří základních prvků – z rentgenové trubice, držáku vzorku a detektoru. Práškový materiál ve formě tablety se uchytí do držáku vzorku. Na vzorek dopadá rentgenové záření o známé vlnové délce a je-li splněn Braggův zákon (7), na detektor dopadá interferované rentgenové záření o stejné vlnové délce. Takto se dá zjistit mřížkový parametr, který je pro každou krystalickou strukturu specifický [29].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

kde n je difrakční řád (vždy celé číslo), λ je vlnová délka záření, d je vzdálenost mezi rovinami v krystalu a θ je úhel dopadu záření na vzorek [30].



Obr. 11: grafické znázornění dopadu rentgenového záření na vzorek a následná interference [30]

Rentgenovou difrakční analýzou byly provedeny analýzy odprašků, slínku a rozpustných a nerozpustných minerálů v odprašcích.

Pro měření byla použita měděná anoda, vlnová délka záření: K-Alpha1 1,5406 Å; K-Alpha2 1,5444 Å; skenovací osa Gonio; rozsah skenu 4,4956–90,0000 °2θ s krokem 0,0131 °2θ; čas kroku 95,8800 s.

Název látky	Chemický vzorec	hm. % (semikvantita)						
		CKD 1			CKD 2			Slínek
		Odprašky	Nerozpustné látky	Rozpustné látky	Odprašky	Nerozpustné látky	Rozpustné látky	
Vápno	CaO	30	7	-	35	9	-	-
Sylvín	KCl	30	-	73	31	-	61	-
Portlandit	Ca(OH) ₂	6	45	-	3	33	3	1
Arkanit	K ₂ SO ₄	10	-	10	8	-	8	-
Křemen	SiO ₂	4	7	-	3	6	-	1
Larnit	Ca ₂ SiO ₄	15	35	-	13	44	-	15
Hatrurit	Ca ₃ SiO ₅	5	5	-	5	5	-	69
Brownmillerit	Ca ₂ FeAlO ₅	1	1	-	1	1	-	9
Seskvihydrát uhličitanu draselného	K ₂ CO ₃ · ³ / ₂ H ₂ O	-	-	14	-	-	-	-
Kalcit	CaCO ₃	-	-	2	-	-	-	-
Halit	NaCl	-	-	1	-	-	1	-
Afthitalit	K ₃ Na(SO ₄) ₂	-	-	-	2	-	6	-
Anhydrit	CaSO ₄	-	-	-	-	2	-	-
Syngenit	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	-	-	-	-	-	21	-
	Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈)	-	-	-	-	-	-	2
	Ca _{8,393} Na _{0,875} (Al _{5,175} Fe _{0,45} Si _{0,375} O ₁₈)	-	-	-	-	-	-	4

Tab. 6: přehled chemického složení vstupních surovin

Odprašky

Největší zastoupení v obou vzorcích má vápno, poté sylvín, což je typický alkalický chlorid, kvůli kterému se právě doporučuje instalace bypassu. Třetím nejhojněji zastoupeným minerálem je larnit (β-belit), což je také typický minerál vyskytující se v odprašcích.

Ve vodě nerozpustné minerály

Složení ve vodě nerozpustných minerálů v CKD 1 a v CKD 2 je téměř podobné, ale liší se v zastoupení. V CKD 1 převažuje zastoupení portlanditu, v CKD 2 převažuje zastoupení larnitu. Pomalejší hydratace vyššího obsahu belitu v případě CKD 2 má přímý vliv na delší vývoj pevnosti v tlaku a tahu za ohybu, protože vyšší obsah larnitu zvyšuje dlouhodobou

pevnost. V obou vzorcích nerozpustných minerálů se vyskytuje vápno. Nejspíše jde o ostře pálené vápno, které je typické malým specifickým povrchem, hutností, a tedy nízkou aktivitou.

Ve vodě rozpustné minerály

V odprašcích CKD 2 je více než třetina hmotnostního zastoupení tvořena síranovou solí. Toto zjištění vysvětluje pomalejší počátek a konec tuhnutí. Největší zastoupení v obou vzorcích má sylvín.

Slíněk

Nejvíce zastoupený minerál ve slínku je hatrurit (alit), poté larnit (β -belit), následuje brownmillerit.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou shrnuty výsledky analýz vzorků pro směsi s obsahem CKD 1 a CKD 2.



Obr. 12: vizuální srovnání zkušebních trámečků s obsahem CKD 1 (vlevo) a CKD 2 (vpravo)

Na obrázku Obr. 12 je vizuální srovnání zkušebních těles s obsahem CKD 1 a CKD 2. Směsi s nejvyšším obsahem slínku jsou nahoře, s nejnižším obsahem jsou dole na obrázku. Je zřejmé, že s klesajícím obsahem slínku ve směsi mají trámečky světlejší barvu. Dochází i k objemové roztažnosti, u řady CKD 1 je největší u směsi s označením 20-80, u CKD 2 je největší u 50-50. Vysoká objemová roztažnost je pravděpodobně způsobena vytvořením ideálního poměru reaktantů pro vznik ettringitu nebo obdobných sloučenin.

5.1. Testy s přídavkem CKD 1

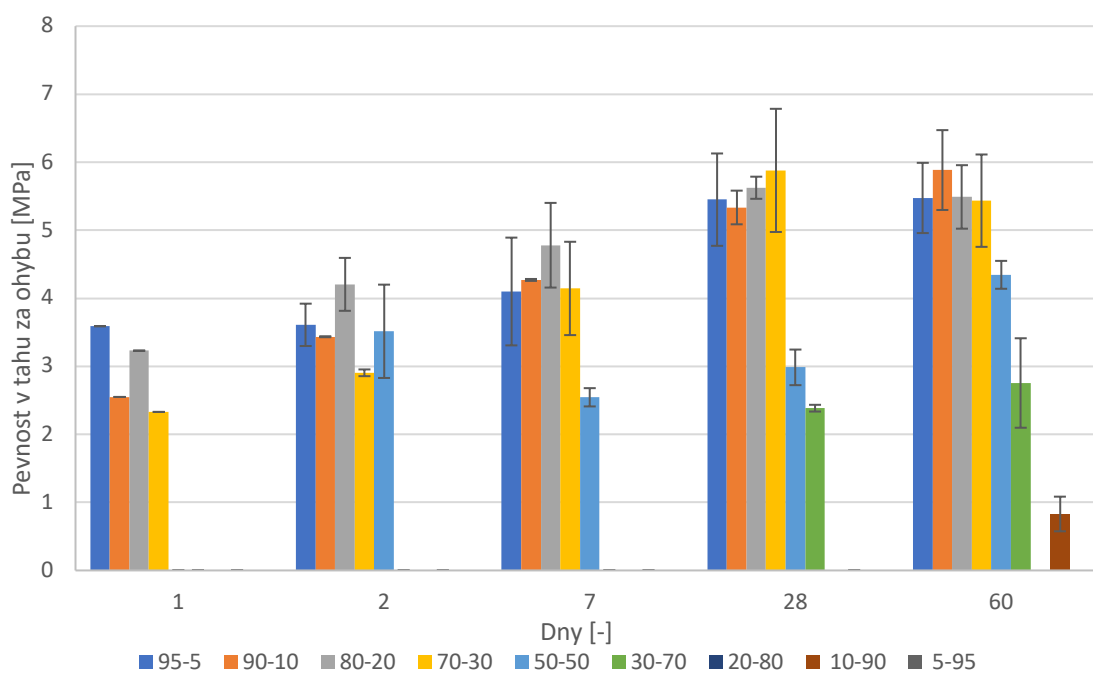
V následujících kapitolách jsou diskutovány výsledky pro vzorky s obsahem CKD 1. Složení směsí, které byly testovány je uvedeno v Tab. 7.

Označení vzorku	Slínek [hm. %]	Odprašky [hm. %]	Vodní součinitel
95-5	95	5	0,380
90-10	90	10	0,380
80-20	80	20	0,380
70-30	70	30	0,395
50-50	50	50	0,395
30-70	30	70	0,395
20-80	20	80	0,410
10-90	10	90	0,425
5-95	5	95	0,445

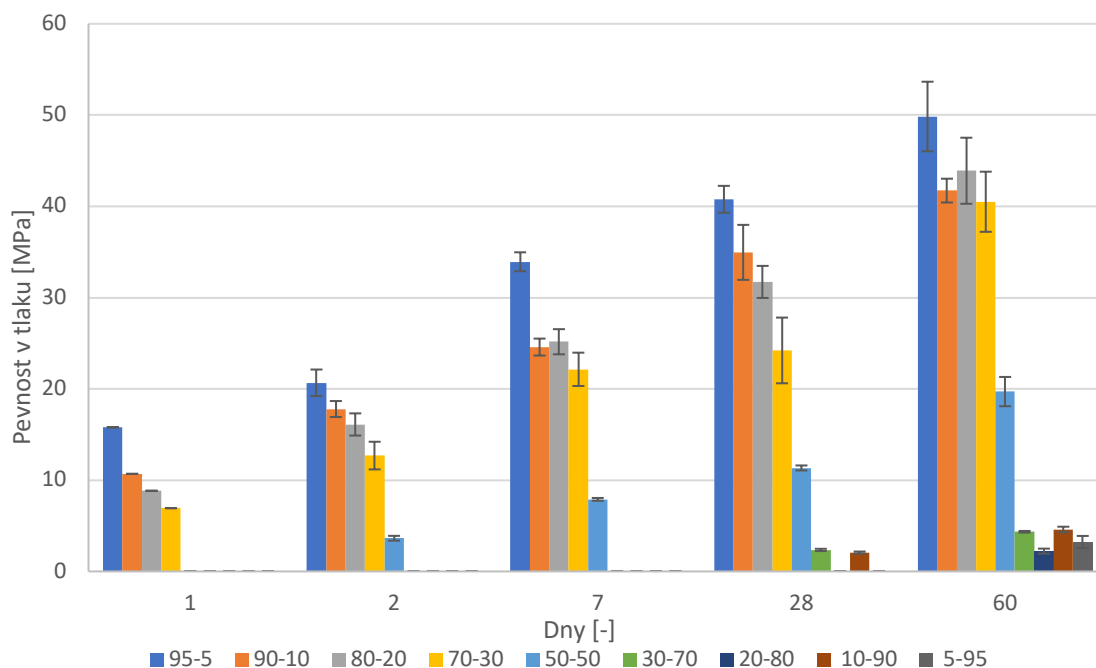
Tab. 7: složení směsí s obsahem CKD 1

5.1.1. Stanovení pevností

Výsledné pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu jsou uvedeny v grafech na Obr. 13 a Obr. 14.



Obr. 13: graf průměrných pevností v tahu za ohybu pro směsi s obsahem CKD 1



Obr. 14: graf průměrných pevností v tlaku pro směsi s obsahem CKD 1

Na grafu na Obr. 13 je viditelný trend nárůstu pevnosti do 28 dne, poté dojde k poklesu. Tento trend je pozorovatelný pro vzorky 95-5 až 70-30. Výjimku může tvořit jen vzorek 90-10, avšak chybové úsečky umožňují následný pokles ve směru trendu. Pro ověření platnosti trendu pro vzorky 50-50 až 5-95 by byla nutná další měření v delším časovém úseku.

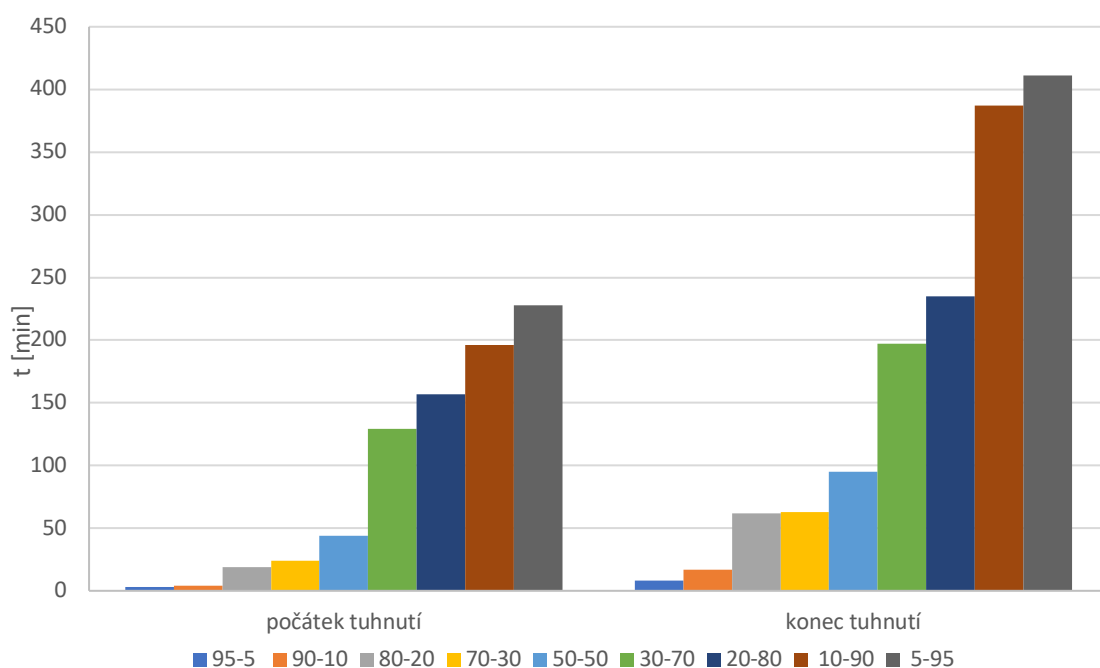
U vzorků s označením 20-80 a 5-95 nedošlo vůbec k přístrojem detekovatelné deformaci. Směs označená 30-70 byla dostatečně vyžralá až po 28 dnech a po 60 dnech nedošlo k výraznějšímu nárůstu pevnosti.

U stanovení pevností v tlaku, Obr. 14, je viditelný trend postupného nárůstu pevnosti, až do 60. dne. Tento předpoklad je i u vzorků řady 30-70 – 5-95. Nárůst pevnosti mezi 28. a 60. dnem je poměrně výrazný, to může souviset s obsahem belitu.

K odformování trámečků řady 30-70 – 5-95 došlo až druhý den, nicméně k detekovatelné deformaci došlo až 28. den.

Norma ČSN EN 197-1 udává, že pro pevnostní třídu 32,5 R platí počáteční pevnost po 2 dnech ≥ 10 MPa a po 28 dnech má pevnost být 32,5–52,5 MPa (včetně). Do této pevnostní třídy spadají vzorky 95-5 a 90-10 [6].

5.1.2. Stanovení počátku a konce doby tuhnutí

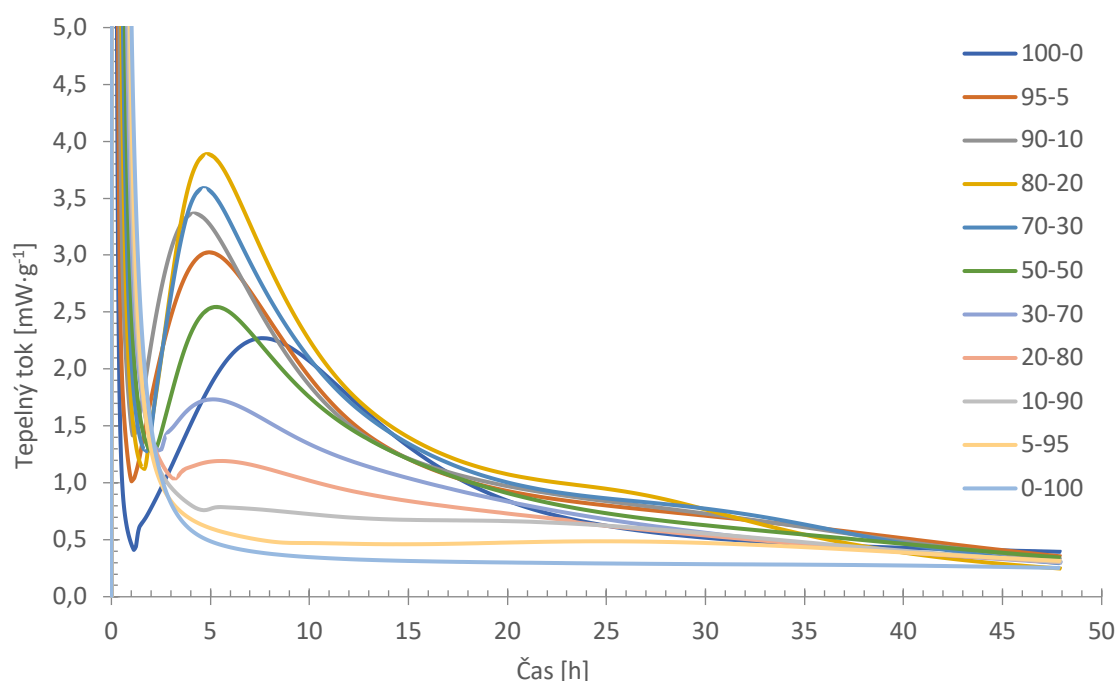


Obr. 15: graf počátků a konců tuhnutí směsí s obsahem CKD 1

U stanovení počátku a konce doby tuhnutí byl předpoklad, že zvyšující se obsah CKD ve směsi bude mít za následek prodloužení počátku a konce doby tuhnutí. Tento předpoklad se potvrdil, ale je zřejmé, že složení odprašků, zejména přítomnost síranů, má významný vliv na počátek a konec doby tuhnutí.

Podle normy ČSN EN 197-1 by počátek tuhnutí pro pevnostní třídu 32,5 R měl proběhnout ≥ 75 minutách. Tuto podmínku nesplňují vzorky 95-5–50-50. U těchto vzorků by byla nutná další korekce sádrovcem, aby byl dodržen normovaný počátek tuhnutí [6].

5.1.3. Izotermická kalorimetrie



Obr. 16: graf závislosti tepelného toku na čase pro směsi s obsahem CKD 1

U všech kalorimetrických křivek, kromě vzorku 5-95 a samotných odprašků, je viditelná indukční perioda. Tato perioda je však kratší v porovnání se vzorky s obsahem CKD 2, což může mít souvislost s arkanitem, což je alkalický síran, který urychluje hydrataci cementu jak svojí alkalickou, tak síranovou složkou. Při absenci síranů v cementu nehydratuje C_3A na ettringit, ale na hydráty C_xAH_y , které vytváří nepropustný obal kolem zrn cementu a samotná hydratace cementu jako celku se zpomaluje.

Zub na kalorimetrické křivce na začátku poindukční periody je spojen s precipitací portlanditu při hydrataci silikátových fází, a to zejména alitu. Tento proces je pozorovatelný na křivkách až do 90% obsahu odprašků. Lze tedy konstatovat, že odprašky mají na precipitaci portlanditu ze slínkových fází minimální vliv.

V oblasti okolo 30 h hydratace se na kalorimetrických křivkách pro vzorky 95-5 až 70-30 s maximem u vzorku 80-20 objevuje koleno hlavního hydratačního píku, které je dle literatury spojeno s přeměnou ettringitu na monosulfát a je spojeno se sírano-hlinitým balancem v cementu. Tento aspekt potvrzuje i nejvyšší hodnota tepelného toku hlavního hydratačního píku pro vzorek 80-20, kdy se pravděpodobně jedná optimální poměr mezi zředňovacím faktorem odprašků a zároveň urychlovacím efektem alkálií a síranů. Pro běžné portlandské cementy se pohybuje optimální obsah rozpustných síranů v rozmezí 2,5–3,5 % a je pravděpodobné, že tento obsah síranů bude přibližně odpovídat 20% dávce odprašků [34], [35], [36], [37], [38], [41].

5.2. Vzorčky s obsahem CKD 2

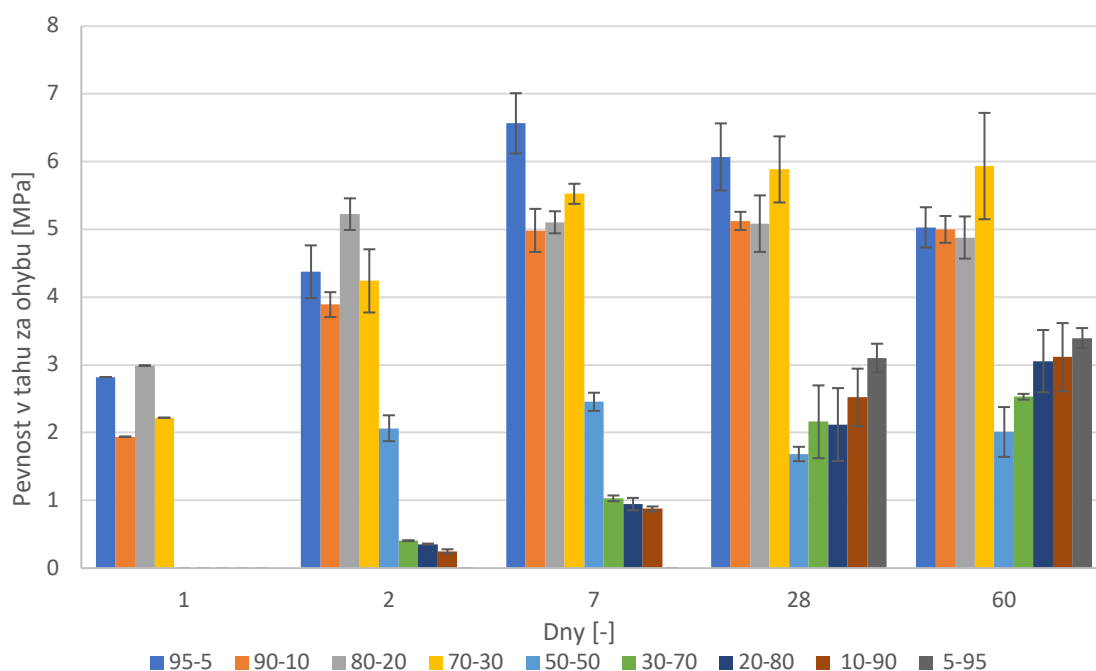
V následujících kapitolách jsou diskutovány výsledky pro vzorčky s obsahem CKD 2. Složení směsí, které byly testovány je uvedeno v Tab. 8.

Označení vzorku	Slínek [hm. %]	Odprašky [hm. %]	Vodní součinitel
95-5	95	5	0,380
90-10	90	10	0,380
80-20	80	20	0,380
70-30	70	30	0,380
50-50	50	50	0,405
30-70	30	70	0,460
20-80	20	80	0,465
10-90	10	90	0,465
5-95	5	95	0,475

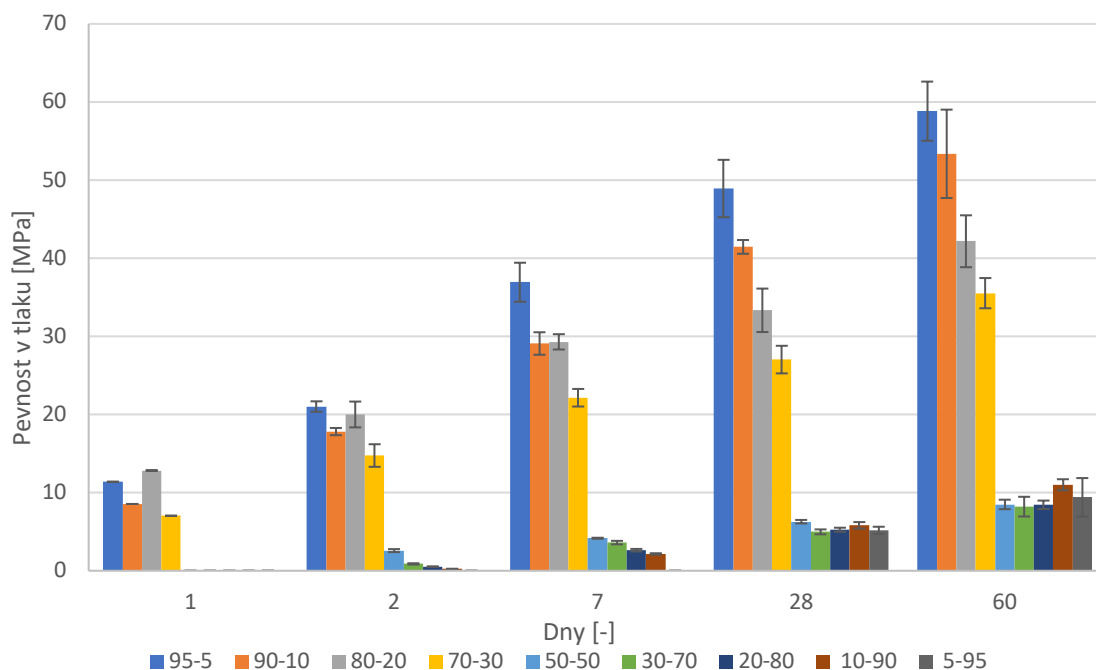
Tab. 8: složení směsí s obsahem CKD 2

5.2.1. Stanovení pevností

Výsledné pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu jsou uvedeny v grafech na Obr. 17 a Obr. 18.



Obr. 17: graf průměrných pevností v tahu za ohybu pro směsi s obsahem CKD 2



Obr. 18: graf průměrných pevností v tlaku pro směsi s obsahem CKD 2

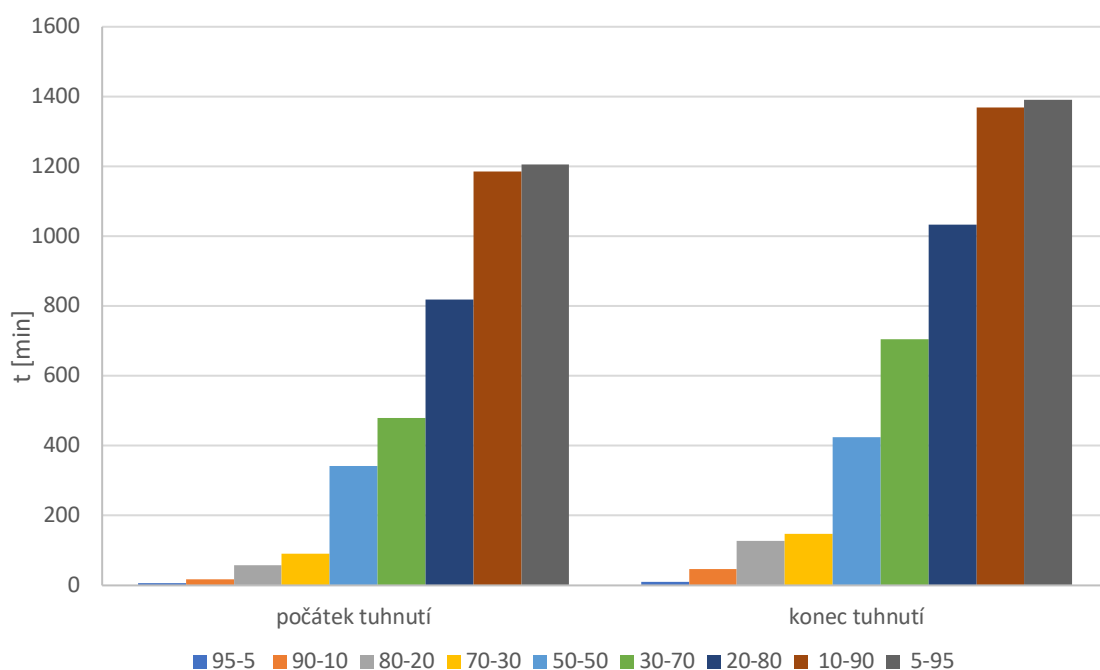
Na Obr. 17 je viditelný trend nárůstu pevnosti (pro vzorky 95-5 až 50-50), následovaný mírným poklesem. U vzorků 30-70 až 5-95 by bylo nutné prodloužit trvání experimentu, abychom tuto hypotézu mohli ověřit. U těchto vzorků (30-70 až 5-95) je i zvláštností, že nejvyšších pevností dosahuje vzorek 5-95, následovaný 10-90.

K odformování trámečků řady 30-70 – 5-95 došlo až druhý den, na rozdíl od CKD 1 už druhý den došlo k detekovatelné deformaci (vyjma vzorku 5-95, který byl detekovatelný až 28. den), nárůst počáteční pevnosti byl tedy větší. Vyšší počáteční pevnost může být způsobena přítomností anhydritu, jehož přítomnost zvyšuje počáteční pevnosti. Po delší době však přítomnost ettringitu (ettringit vzniká hydratací sádrovce) nemá žádný vliv na zlepšení pevností. Pozdější vyšší pevnosti (v porovnání s CKD 1) může souviset s vyšším zastoupením β -belitu (mineralogicky larnitu). Belit má vliv na dlouhodobou pevnost, z důvodu pozdější hydratace [27], [32].

U pevností v tlaku pro CKD 2 (Obr. 18) je pozorovatelný stejný trend, jako v případě vzorků s CKD 1 (Obr. 14), a tedy lineární nárůst pevnosti. A stejně jako u CKD 1 je nárůst pevnosti i po 28. dni, a to nejspíše z důvodu hydratace belitu.

Norma ČSN EN 197-1 udává, že pro pevnostní třídu 32,5 R platí počáteční pevnost po 2 dnech ≥ 10 MPa a po 28 dnech má pevnost být 32,5–52,5 MPa (včetně). Vzorky 95-5–70-30 splňují počáteční podmínku, však druhou podmínku, a to pevnost po 28 dnech má být mezi 32,5 a 52,5 MPa, splňuje však jen vzorek 95-5 [6].

5.2.2. Stanovení počátku a konce doby tuhnutí



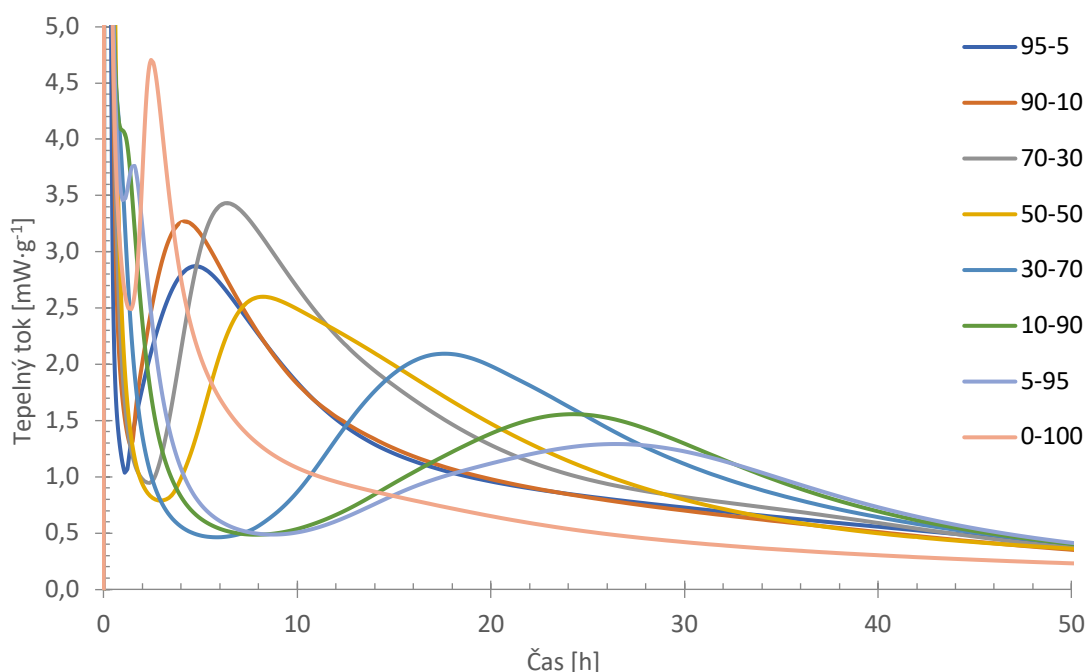
Obr. 19: graf počátků a konců tuhnutí směsí s obsahem CKD 2

U stanovení počátku a konce doby tuhnutí vzorků s obsahem CKD 2 byl stejný předpoklad jako u vzorků s CKD 1, tedy postupné prodlužování počátku a konce tuhnutí a tento předpoklad se potvrdil.

V porovnání se vzorky s obsahem CKD 1 (Obr. 15) tuhnou směsi s obsahem CKD 2 (Obr. 19) pomaleji. Pomalejší tuhnutí u CKD 2 může být dáno vyšším obsahem síranových solí.

Podle normy ČSN EN 197-1 by počátek tuhnutí pro pevnostní třídu 32,5 R měl proběhnout ≥ 75 minutách. Tuto podmínku nesplňují vzorky 95-5 až 80-20. U těchto vzorků by byla nutná další korekce sádrovcem [6].

5.2.3. Izotermická kalorimetrie



Obr. 20: graf závislosti tepelného toku na čase pro směsi s obsahem CKD 2

Na rozdíl od vzorků s CKD 1 vykazují vzorky s CKD 2 na kalorimetrické křivce dva hydratační píky, a to konkrétně u vzorků 10-90 a 5-95. Svým složením se odprašky navzájem příliš neliší, je tedy pravděpodobné, že druhý hydratační pík není způsobený fází, kterou se odprašky liší, ale pravděpodobně bude způsoben tvrději vypáleným CaO.

Dále je zde pozorován podobný efekt urychlování a zintenzivňování hydratace. Nicméně urychlení bylo pozorováno pouze u vzorku 90-10, u dalšího vzorku byla již pozorována retardace před zvýšení tepelného toku. Z podobného chování lze usoudit, že v odprašcích bude podobný obsah rozpustných síranů. Otázkou je, zda fáze aftitalit a syngenit nemůžou způsobovat retardaci hydrace cementu při jejich velkých dávkách nebo zda uhličitán draselný obsažený v CKD 1 nemůže standardní projev retardace některé z látek obsažených v obou typech odprašků potlačovat [33], [39], [40].

6. ZÁVĚR

Tato práce se zabývala studiem hybridních pojiv s obsahem portlandského slínku, vytvořených smícháním portlandského slínku s bypassovými odpraškami v různých poměrech. Použité odprašky byly z různých zdrojů z území České a Slovenské republiky. U takto vzniklých hybridních pojiv bylo zkoumáno, zda jejich mechanické vlastnosti jsou v souladu s normou ČSN EN 196. U takto připravených testovacích vzorků byly zkoumány chemické a fyzikální vlastnosti.

Zkouškou pevnosti v tlaku u vzorků s obsahem CKD 1, bylo zjištěno, že v souladu s ČSN EN 197-1 jsou vzorky 95-5 a 90-10. Normu tyto vzorky nesplňují v počátku tuhnutí, tuhnou rychleji, než je minimální čas počátku tuhnutí udávaný normou. Zpomalení počátku tuhnutí by bylo možné dále korigovat přidávkou sádrovce do směsi.

Pojivo s obsahem CKD 2, které je v souladu s normou na základě zkoušky pevnosti v tlaku je pouze 95-5. Podobně jako u vzorků s CKD 1, nesplňuje normou daný počátek tuhnutí, byla by tedy nutná i zde regulace sádrovcem.

U pojiv s obsahem CKD 2, v porovnání se vzorky s CKD 1, došlo k většímu nárůstu pevností u vzorků, ve kterých je nadpoloviční zastoupení odprašek. To je způsobeno vyšším obsahem anhydritu a belitu, což bylo zjištěno na základě XRD analýzy odprašek. Hydratace anhydritu způsobila vyšší počáteční pevnost a hydratace belitu měla vliv na dlouhodobé zvyšování pevnosti. Tento průběh hydratace je zřejmý i z kalorimetrické křivky, kde jsou u vzorků 10-90 a 5-95 viditelné dva píky. První pík patří tvorbě ettringitu a C-S-H gelu a druhý pík je hydratace belitu.

U kalorimetrických křivek vzorků s CKD 1 je patrný vliv arkanitu, což je alkalický síran, který zkracuje indukční periodu a zvyšuje uvolněné teplo v této periodě. Také bylo zjištěno, že u vzorku odprašek a vzorku 5-95 nebyla rozpoznatelná indukční perioda, tedy že došlo pouze k hydrataci volného vápna.

Na základě výsledků získaných v této bakalářské práci se dá usoudit, že částečná recyklace jinak ne zcela využitelného druhotného produktu je možná. Je však nutné zmínit, že z hlediska výše uvedené normy nejspíše nebyl splněn požadavek na obsah chloridů. Bylo by vhodné se této problematice věnovat i na dále a vytvořit hybridní pojiva, která by splňovala i další normy.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SALAS, Daniel Andrés, Angel Diego RAMIREZ, Carlos Raúl RODRÍGUEZ, Daniel Marx PETROCHE, Andrea Jael BOERO a Jorge DUQUE-RIVERA. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2016, **113**, 114-122 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.11.078. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652615017485>
- [2] ANDREW, Robbie M. *Global CO2 emissions from cement production, 1928–2018* [online]. In: . [cit. 2019-12-20]. Dostupné z: <https://www.earth-syst-sci-data.net/11/1675/2019/#top>
- [3] SEIDLEROVÁ, Irena a Jiří DOHNÁLEK. *Dějiny betonového stavitelství*. Praha: Informační centrum ČKAIT, 1999, 328 s. : il., portréty ; 26 cm. ISBN 80-86364-01-1.
- [4] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav. vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [5] KOLÁŘ, Karel a Pavel REITERMAN. *Stavební materiály: pro SPŠ stavební*. Praha: Grada, 2012. Studium (Grada). ISBN 978-80-247-4070-6.
- [6] ČSN EN 197-1. Cement: Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [7] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. : il. ; 24 cm. ISBN 80-214-1647-5.
- [8] BAJZA, Adolf a Ildiko ROUSEKOVÁ. *Technológia betónu*. Bratislava: Jaga, 2006, 190 s. : il., plány, příklady. ISBN 80-8076-032-2.
- [9] *Cement production globally and in the U.S. from 2010 to 2018 (in million metric tons)*. [online]. In: . [cit. 2019-12-20]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/>
- [10] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [11] *Výroba cementu* [online]. In: . [cit. 2020-01-28]. Dostupné z: <http://www.ebeton.cz/encyklopedie/vyroba-cementu>
- [12] VAVŘÍN, František. *Maltoviny*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1980, 250 s.: il.
- [13] NOVÁK, Miroslav. Zkušenosti s bypassy plynů pecních linek v cementárně Radotín [online]. [cit. 2019-10-14] Dostupné z: <https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared-prod/svcement.cz/uploads/2016/07/sd2008-prednaska-mn-bypass-radotin.pdf>
- [14] BUBÍK, Radomír. Soudobé technologie na efektivní spoluspalování alternativních paliv, bypassy [online]. [cit. 2019-10-14] Dostupné z: <https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared-prod/svcement.cz/uploads/2016/07/bubik.pdf>
- [15] SIPPLE, Ernst-Michael a Johannes MÜLLNER. A green building in a grey cement plant – transforming bypass dust into industrial salt with the ReduDust Process. *ZKG* [online]. 2015 [cit. 2019-10-14]. Dostupné z: https://www.zkg.de/en/artikel/zkg_A_green_building_in_a_grey_cement_plant_transforming_bypass_dust_into_2452095.html
- [16] JUNGSMANN, Jiří. Využívání alternativních paliv v cementárnách snižuje celkové emise ze spalování [online]. [cit. 2019-11-15] Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/of-04-2015-pdf.pdf>
- [17] BARNES, P. a J. BARNES. *Structure and Performance of Cements*. 2nd ed. Taylor & Francis, 2002. ISBN 0-419-23330-X.

- [18] PAVLÍKOVÁ, Milena a Martin KEPPERT. *Chemie: chemie stavebních materiálů*. V Praze: České vysoké učení technické, 2009, 197 s. : il. ; 30 cm. ISBN 978-80-01-04237-3.
- [19] KLINE, J. a L. BARCELO. *Cement and CO₂, a victim of success!* [online]. 2012 [cit. 2019-10-24]. DOI: 10.1109/CITCON.2012.6215687. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6215687/>
- [20] *Beton* [online]. [cit. 2020-07-14]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~khe0007/Predmety/Stavebni%20hmoty/Prednaska_c.6.pdf
- [21] GALO BARDES REYES, Isaac. *Characterization and control of wet mix sprayed concrete with accelerators*. Barcelona, 2013. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/265552719_Characterization_and_control_of_wet_mix_sprayed_concrete_with_accelerators. Disertační práce. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Enginyeria de la Construcció. Vedoucí práce Sergio Henrique Píalarissi Cavalaro.
- [22] KUNAL, Rafat SIDDIQUE a Anita RAJOR. Use of cement kiln dust in cement concrete and its leachate characteristics. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2012, **61**, 59-68 [cit. 2020-02-06]. DOI: 10.1016/j.resconrec.2012.01.006. ISSN 09213449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344912000079>
- [23] CZAPIK, Przemysław, Justyna ZAPALA-SŁAWETA, Zdzisława OWSIAK a Piotr STEPIEŃ. Hydration of cement by-pass dust. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, **231** [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117139. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0950061819325875?token=398D00250E7DBFAD46B7DCA71F0698D342683DB1A0A45C0BEB0EEA4B03250DDB46C3D65E6775C93A30B079B0AA537E55>
- [24] MARKU, J., I. DUMI, E. LIÇO, T. DILO a O. ÇAKAJ. *The characterization and the utilization of cement kiln dust (CKD) as partial replacement of portland cement in mortar and concrete production* [online]. [cit. 2020-02-06]. Dostupné z: http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2013/12/ZM_53_4_334.pdf
- [25] VALIGURA, Dušan, Peter BARAN, Roman BOČA, Tibor GRACZA, Dušan ILAVSKÝ, Anna MAŠLEJOVÁ, Iveta ONDREJKOVIČOVÁ a Blažena PAPÁNKOVÁ. *Chemické tabuľky*. 2. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1997, 425 s. ISBN 80-227-0960-3.
- [26] PTÁČEK, Petr. *Praktikum z preparativních a testovacích metod: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod stavebních a technických pojiv cementu, vápna, sádky a vodního skla. I*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012, 153 s. : il. ISBN 978-80-214-4392-1.
- [27] BYDŽOVSKÝ, J.; NOVÁK, J. Maltoviny - laboratoře (M). Brno: VUT v Brně, FAST, 2006. s. 1-39.
- [28] TA INSTRUMENTS. TAM Air Isothermal Calorimetry [online]. 2013 [cit. 2020-07-14]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/TAM%20AIR%20brochure.pdf>
- [29] *Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích* [online]. In: . [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=sWTucYflbIo>
- [30] *Bragg's Law and Diffraction: How waves reveal the atomic structure of crystals* [online]. [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/>
- [31] HUANG, Liming, Zhenghong YANG, Gwenn LE SAOUT a Barbara LOTHENBACH. Sinterization and hydration of synthesized cement clinker doped with sulfates. *Journal*

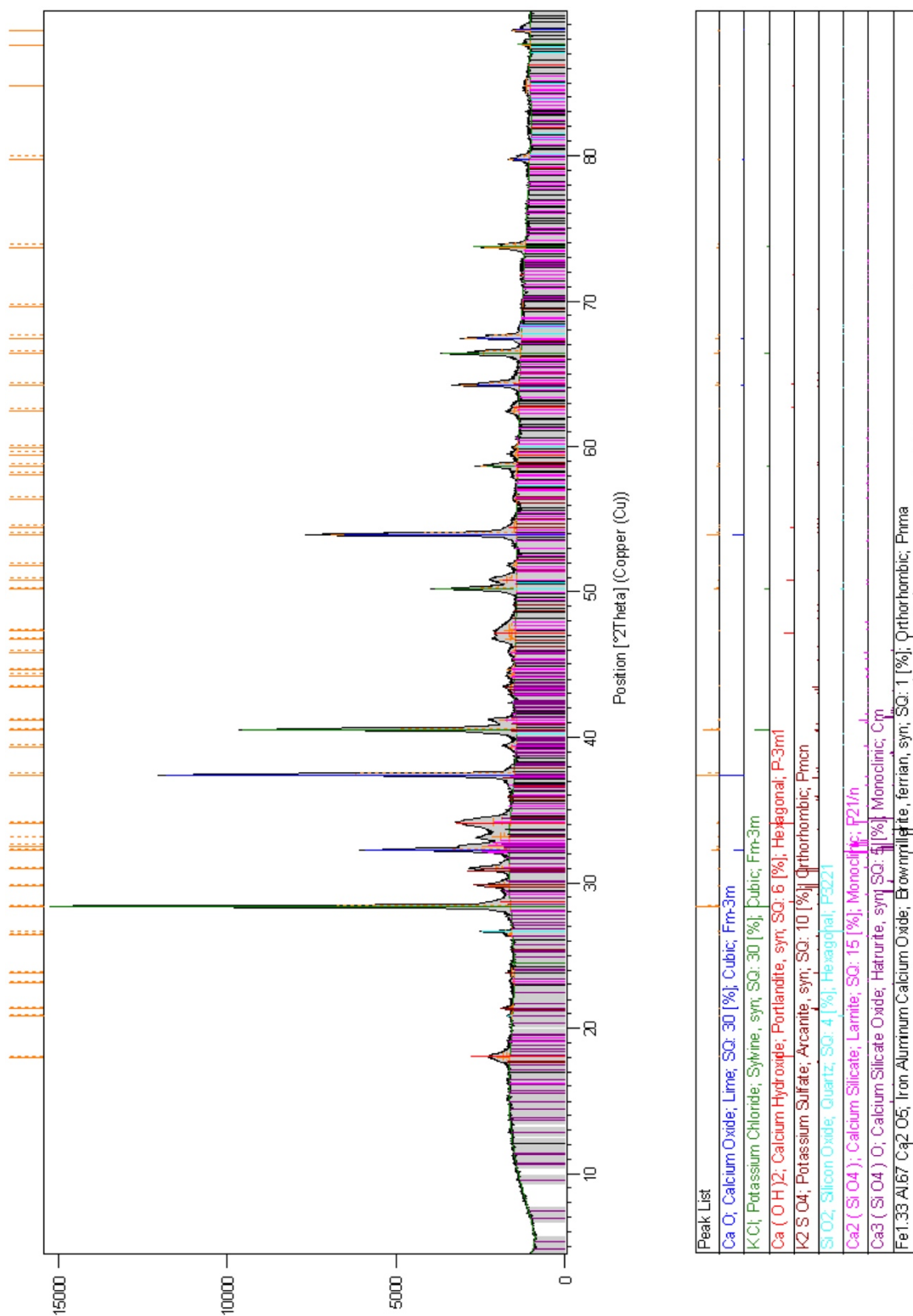
- of Thermal Analysis and Calorimetry [online]. 2019, 138(2), 973-981 [cit. 2020-07-16]. DOI: 10.1007/s10973-019-08294-6. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-019-08294-6>
- [32] ZAJAC, Maciej, Anne ROSSBERG, Gwenn LE SAOUT a Barbara LOTHENBACH. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2014, **46**(2), 99-108 [cit. 2020-07-16]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946513001923>
- [33] XU, Linglin, Peiming WANG a Guofang ZHANG. Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, **110**(2), 725-731 [cit. 2020-07-16]. DOI: 10.1007/s10973-011-1920-z. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-011-1920-z>
- [34] FU, Jiayi, Adele M. JONES, Mark W. BLIGH, Camille HOLT, Louise M. KEYTE, Farzad MOGHADDAM, Stephen J. FOSTER a T. David WAITE. Mechanisms of enhancement in early hydration by sodium sulfate in a slag-cement blend – Insights from pore solution chemistry. *Cement and Concrete Research* [online]. 2020, **135** [cit. 2020-07-23]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106110. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884619315364>
- [35] HUANG, Liming a Zhenghong YANG. Early hydration of tricalcium silicate with potassium hydroxide and sulfate from pore solution and solid view. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, **230** [cit. 2020-07-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116988. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819324304>
- [36] HUANG, Lei a Peiyu YAN. Effect of alkali content in cement on its hydration kinetics and mechanical properties. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **228** [cit. 2020-07-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116833. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819322639>
- [37] AĚTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [38] NOVOTNÝ, Radoslav, Eva BARTONÍČKOVÁ, Jiří ŠVEC a Miroslava MONČEKOVÁ. Influence of Active Alumina on the Hydration Process of Portland Cement. *Procedia Engineering* [online]. 2016, **151**, 80-86 [cit. 2020-07-23]. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.383. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705816317714>
- [39] NOVOTNÝ, R, E BARTONÍČKOVÁ a J KOTRLA. The effect of burnt lime addition on hydration of Ultra-high performance cementitious composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2019, **583** [cit. 2020-07-23]. DOI: 10.1088/1757-899X/583/1/012004. ISSN 1757-899X. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/583/1/012004>
- [40] HUANG, Liming, Wenjuan SONG, Haoxin LI, Hui ZHANG a Zhenghong YANG. Effects of aphthitalite on the formation of clinker minerals and hydration properties. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **183**, 275-282 [cit. 2020-07-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.082. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818314739>

- [41] LERCH, William. The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes. In: *American Society for Testing and Materials*. 1946, s. 1252-1291.

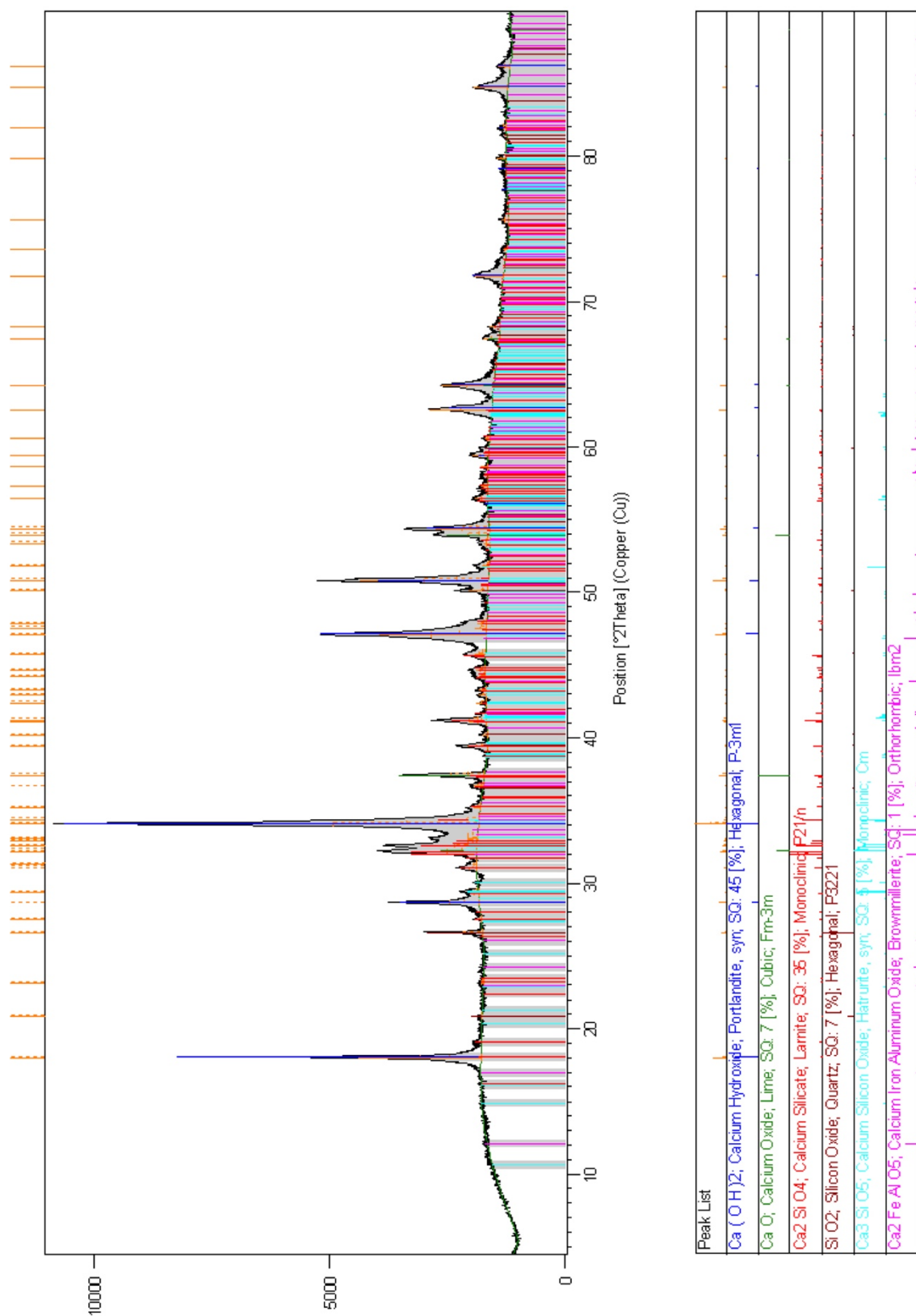
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	Al_2O_3
C	CaO
C_2S	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_3S	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_4AF	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
CKD	bypassové odprašky
F	Fe_2O_3
S	SiO_2

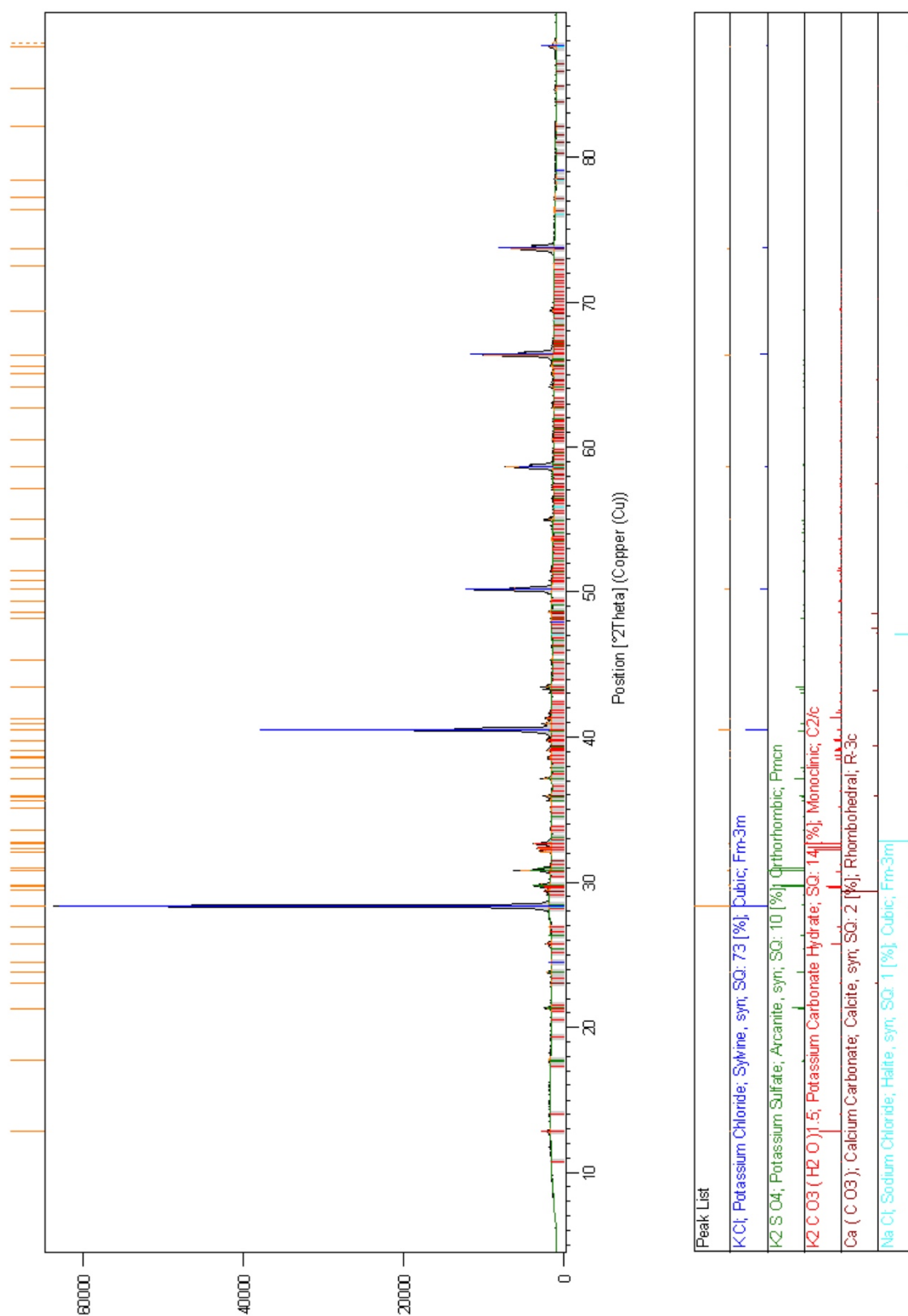
9. PŘÍLOHA



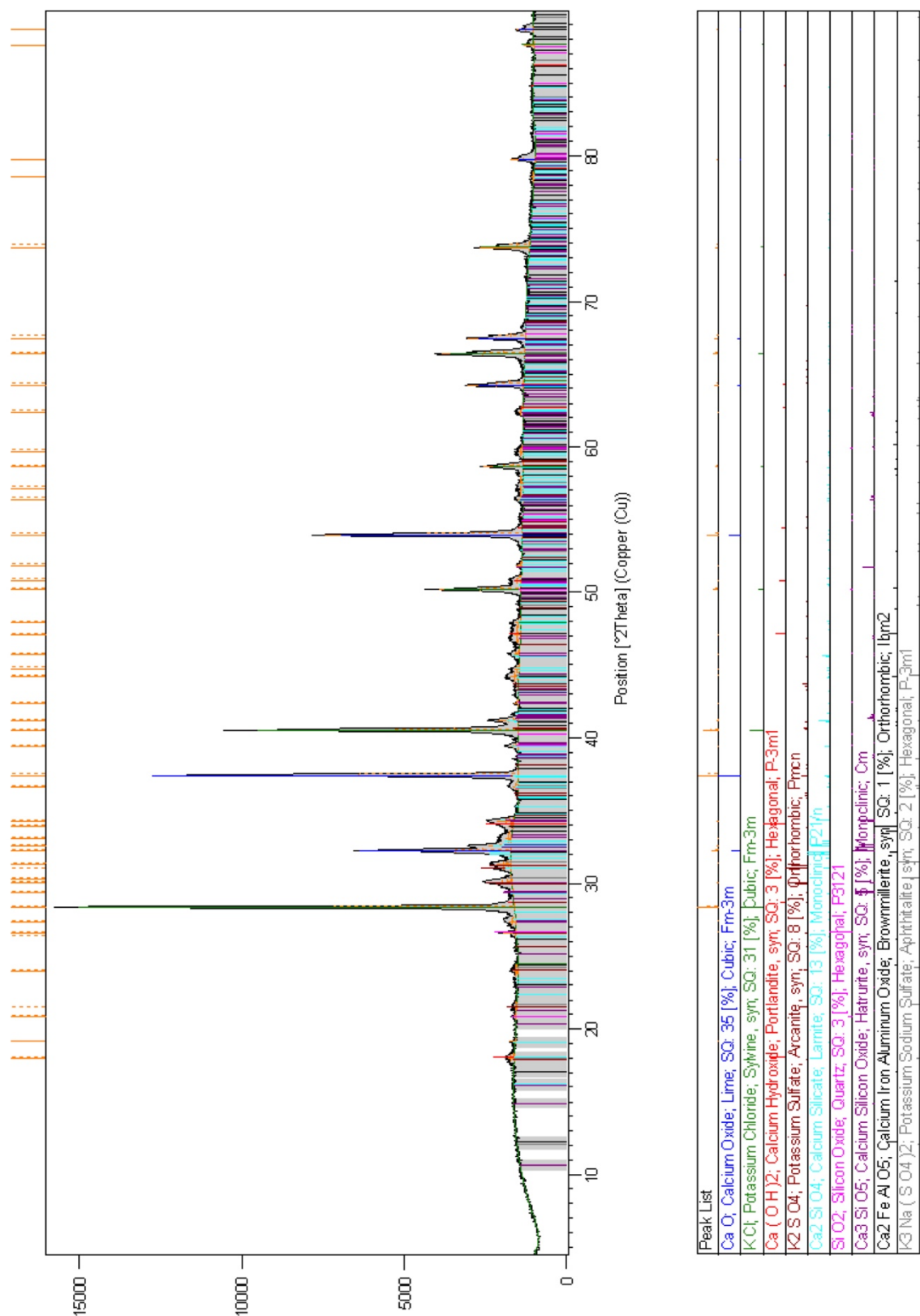
Obr. 21: difraktogram odprašků CKD 1



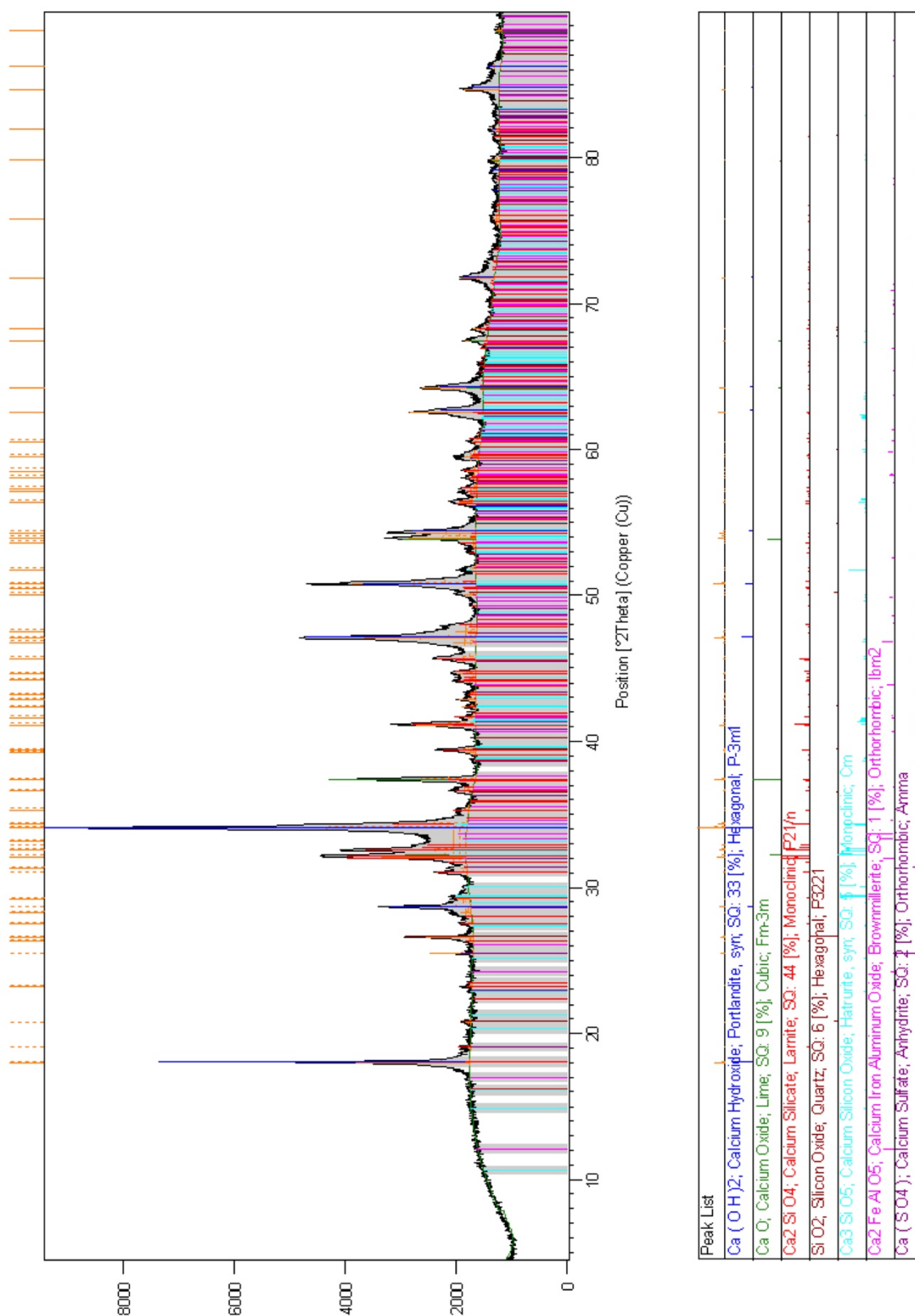
Obr. 22: difraktogram ve vodě nerozpustných solí obsažených v CKD 1



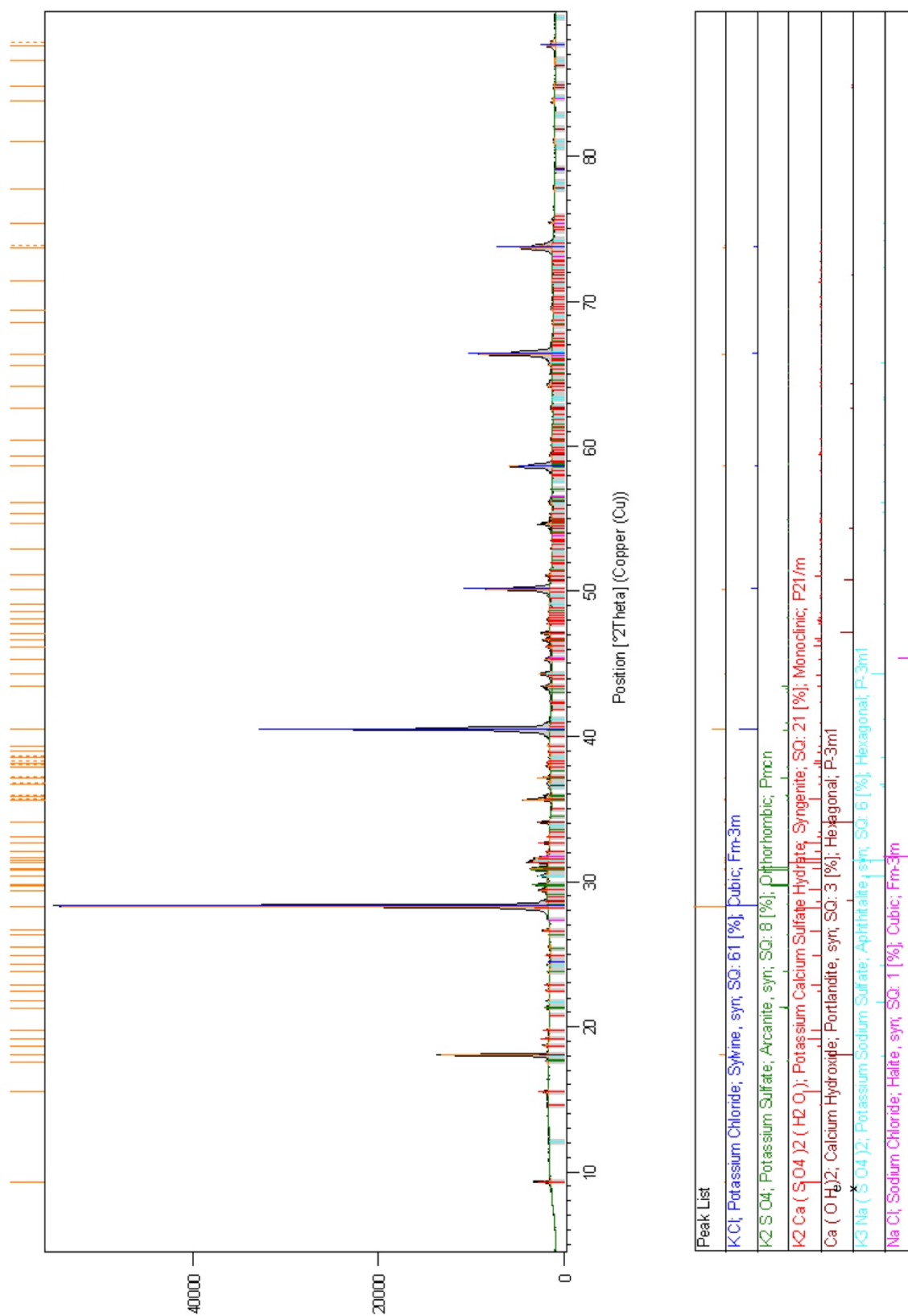
Obr. 23: difraktogram ve vodě rozpustných solí obsažených v CKD 1



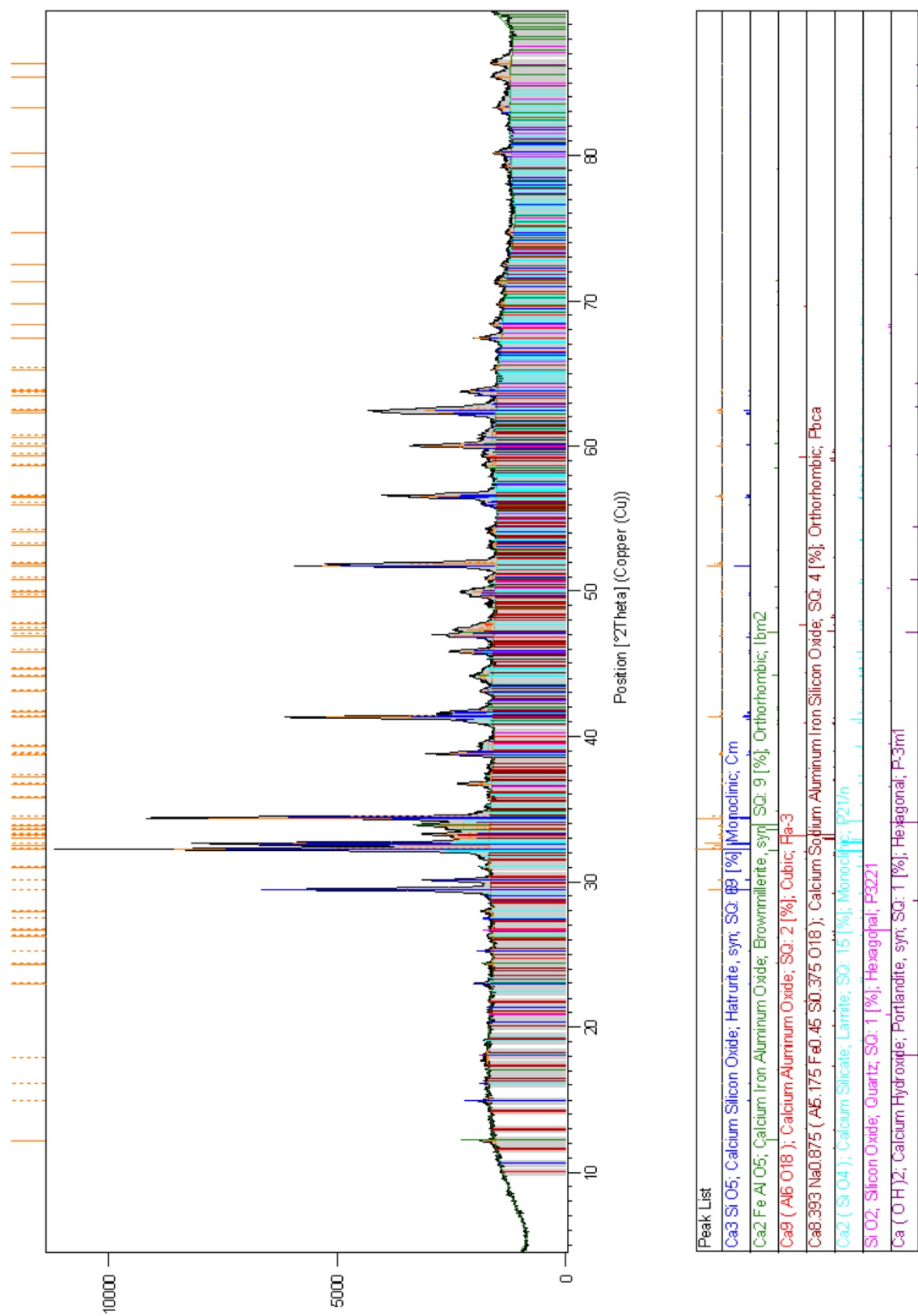
Obr. 24: difraktogram odprašků CKD 2



Obr. 25: difraktogram ve vodě nerozpustných solí obsažených v CKD 2



Obr. 26: difraktogram ve vodě rozpustných solí obsažených v CKD 2



Obr. 27: difraktogram slínku