



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA TABLET PRO WDXRF ANALÝZU KVALITY CEMENTU

PREPARATION OF WDXRF ANALYSIS CEMENT TABLETS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ROMANA KOZLOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. TOMÁŠ SVĚRÁK, CSc.

BRNO 2014



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0761/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Romana Kozlová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Příprava tablet pro WDXRF analýzu kvality cementu

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše přípravy lisovaných tablet určených pro chemickou analýzu práškovitých materiálů.
- 2) Experimentální práce vlivu vybraných parametrů procesu mletí směsi cementu před lisováním tablet cementu na měřenou analytickou kvalitu vzorků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 23.5.2014

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Romana Kozlová
Student(ka)

doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou přípravy vzorku pro rentgenovou fluorescenční analýzu (XRF) cementu. Cílem práce je přispět k nalezení optimálního způsobu přípravy vzorku cementu v podobě tablet, které poskytnou co nejpřesnější analýzu XRF. Tato činnost souvisí s nalezením způsobu přípravy vzorku o vhodné granulometrii a homogenitě práškového materiálu a společně s vytvářením podmínek lisování tohoto materiálu do podoby celistvých tablet, které nebudou náchylné k lomu.

Zvolený problém byl řešen úpravou dvaceti možných parametrů mlýnu a lisu. Mletí bylo hodnoceno granulometrickým složením vzorku, které se zjišťovalo pomocí laserové difrakce. Pro nejjemnější vzorek byla provedena opakovatelnost měření. K docílení více jemného vzorku bylo použito rozdělení na sítích, následně byla provedena XRF analýza. Zkoušky pevnosti lisovaných vzorků do kroužků byly provedeny pomocí trojbodových pevností v tahu za ohybu pro vzorky s nejjemnějším a nejhrubším složením. XRF analýzou se ověřilo chemické složení nejjemnějšího a nejhrubšího vzorku připravených namletím i vzorku po namletí a třídění na sítích.

Na základě variací 20 procesních parametrů při přípravě vzorku se podařilo se získat maximálně dosažitelnou přesnou XRF analýzu. Výsledné nastavení procesních parametrů splňuje granulometrické požadavky vstupů i otěrové a pevnostní zkoušky tablet po lisování vzorku.

Přínosem této práce je zvýšení přesnosti XRF analýzy na lepší úroveň než tomu bylo doposud. Důsledkem toho došlo k minimalizaci negativních vlivů přímo působících na přesnost a reprodukovatelnost přípravy vzorků pro XRF analýzu. Výsledná příprava vzorku byla aplikována do laboratoře jakosti a kontroly kvality v Českomoravském cementu a.s., závod Mokrá, pro niž byla tato práce realizována.

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on the sample preparation for the X-ray fluorescent analysis (XRF) of cement. The thesis aims to contribute to finding optimal method of the sample preparation of cement in the form of tablets, which would then provide the most accurate XRF analysis. This activity is related with finding a method of the sample preparation with an appropriate granulometry and homogeneity of the powder material, and also is related with creating the conditions of pressing of this material in the form of compact tablets, which are not prone to fracture.

Selected problem was solved by adjusting twenty possible parameters of the mill and press. The milling was evaluated by granulometric composition of the sample, which was determined by a laser diffraction. For the smallest sample the repeatability of measurement was performed. Sieve distribution was used to achieve a finer sample, followed by XRF analysis. Tests of strength of samples pressed into ringlets were performed using a three-point tensile strength in bending, for samples with the finest and most coarse composition. The chemical composition of the finest and most coarse sample, which was prepared by milling and also the sample after milling and sieve distribution, was verified with the XRF analysis.

By combining the 20 parameters during the sample preparation, maximum accuracy of the XRF analysis was achieved. The final setting meet the granulometric requirements and also abrasive and strength tests of tablets after pressing the sample.

The contribution of this work is an increase in accuracy of the XRF analysis to a better level than ever before. As a result the negative impacts, which directly affect he accuracy and reproducibility of the sample preparation for the XRF analysis, were minimized. The resulting sample preparation was applied to the laboratory of quality and quality control at Českomoravský cement a.s., Mokrý plant, for which this work has been performed.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, parametry mletí, parametry lisování, Rentgenová fluorescenční analýza

KEYWORDS

Portland cement, milling parameters, pressing parameters, X-ray fluorescence analysis

KOZLOVÁ, R. *Příprava tablet pro WDXRF analýzu kvality cementu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 65 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

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

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce panu doc. Ing. Tomáši Svěrákovi CSc. za odborné vedení, rady a korekturu této práce. Dále děkuji vedoucímu laboratoře kvality Českomoravského cementu a.s. v závodu Mokrý Ing. Jiřímu Lerchovi za umožnění měření experimentální části práce. Poděkování patří také technikovi laboratoře Igorovi Novoborskému za všestrannou pomoc při experimentální činnosti. Dále děkuji Ing. Pavlu Kejíkovi z FSI VUT za umožnění měření na vzduchovém tříděči, Ing. Jiřímu Másílkovi, PhD. za školení na přístroji Instron. Rodině a svým nejbližším děkuji za podporu.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	Portlandský cement.....	9
2.1.1	Složky portlandského cementu.....	9
2.1.2	Suroviny k výrobě slínku	10
2.1.3	Chemické a fyzikální procesy při výrobě slínku	10
2.1.4	Složení slínku	11
2.1.5	Výroba portlandského cementu.....	11
2.1.6	Chemické vlastnosti	14
2.1.7	Požadavky na chemické složení	14
2.1.8	Požadavky na chemické vlastnosti cementů dle ČSN EN 197-1	16
2.2	Zrnitostní složení sypkých materiálů.....	17
2.2.1	Granulometrie mletých vzorků.....	17
2.3	Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)	18
2.3.1	Princip rentgenové fluorescenční analýzy.....	19
2.3.2	Výhody rentgenové spektrální analýzy	20
2.3.3	Některé nevýhody RTG analýzy:	21
2.3.4	Vlivy matrice vzorku u rentgenové fluorescenční analýzy	21
2.4	Speciální příprava vzorku pro rentgenovou analýzu	21
2.4.1	Typy materiálů analyzovatelných rentgenovou fluorescenční spektrometrií	21
2.4.2	Postup přípravy práškového vzorku	22
2.4.3	Vlivy zrnitosti a heterogenity vzorku	24
2.4.4	Vlivy přípravy lisovaných vzorků.....	24
2.4.5	Tavení vzorku – příprava perel	24
2.4.6	Rešerše přípravy vzorků pro rentgenovou fluorescenční analýzu	25
2.4.7	Automatizovaná příprava vzorku	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1	Současný stav	28
3.2	Použité suroviny	29
3.3	Použité přístroje a zařízení	29
3.4	Popis použitých metod.....	29
3.4.1	Mletí	29

3.4.2	Lisování	31
3.4.3	Sítové třídění	32
3.4.4	Laserová difrakce	33
3.4.5	Rentgenová fluorescenční spektroskopie	34
3.4.6	Zkouška v tahu za ohybu	35
3.5	Speciální příprava vzorku	36
3.5.1	Parametry mletí a lisování	36
3.5.2	Příprava vzorku pro měření granulometrie	39
3.5.3	Příprava vzorku pro rentgenovou fluorescenční analýzu	40
3.5.4	Příprava vzorku pro zkoušky v tahu za ohybu	40
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	42
4.1	Vyhodnocení laserové analýzy velikosti částic	42
4.2	Vyhodnocení XRF	49
4.3	Mechanické zkoušky tablet	52
5	ZÁVĚR.....	55
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	56
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	59
8	SEZNAM PŘÍLOH	60
9	PŘÍLOHY	61

1 ÚVOD

První použití cementu sahá až do období starověkého Říma (okolo roku 200 př. n. l.), kdy se začal pro výrobu pojiva používat sopečný produkt pucolán – přírodní hydraulický cement. Chemie i technologie výroby cementu od té doby pochopitelně prodělala velký pokrok, řadu inovací. Obecným trendem současnosti je udržitelný rozvoj, v této oblasti průmyslu to není výjimkou.

V roce 2011 byla výroba cementu ve světě celkem 3 300 Mt/rok. Z toho 54,5 % vyrobila Čína, 7 % Indie a 1,9 % USA. Česká republika vyrobila 4 Mt/rok, což je na zemi o rozloze 78 866 km² celkem pěkný výsledek. V České republice se v současnosti nachází šest cementáren. Z toho dvě cementárny (Mokrá, Radotín) z Českomoravského cementu a.s., který je součástí nadnárodní skupiny HeidelbergCementGroup. Zbylé tři cementárny taktéž spadají mezi nadnárodní společnosti: cementárna Hranice pod Buzzi Unicem, Prachovice pod Holcim/Cemex a Čížkovice pod Lafarge Cement, který v současnosti již fúzuje s Holcimem..

Dnes je cement neodmyslitelnou součástí našeho každodenního života. Tato skutečnost činí kontrolu kvality cementu naprosto nepostradatelnou. Kontrola kvality zahrnuje fyzikálně mechanické zkoušky jako zkoušky pevnosti v tlaku, pevnosti v tahu za ohybu, počátek a konec doby tuhnutí betonu, další zkoušky jako stanovení měrného povrchu, stanovení obsahu chloridů, vývin tepla během hydratace atd., přičemž všechny tyto zkoušky jsou jasně definovány normami. Prvkové složení cementu se obvykle provádí rentgenovou analýzou. Oblíbenou kvantitativní metodou je rentgenová fluorescenční spektroskopie kvůli časově nenáročné, rychlé, přesné, spolehlivé a opakovatelné analýze. Příprava vzorku obnáší sušení, mletí materiálu a jeho lisování do kroužků nebo misek. Nezbytností je automatizovaná laboratorní kontrola procesu výroby cementu. Stávající používané např. kulové mlýnky lze nahradit bezobslužnými variantami. Podmínky mletí je třeba zachovávat stejné jak u manuální tak u automatické přípravy. To již normy detailně neřeší.

Tato práce řeší problematiku správné přípravy vzorku tak, aby se při následné analýze snížilo riziko vzniku chybných výsledků o složení cementu. S tím souvisí i výroba a z ní vyplývající reakce a přeměny materiálu. Dále se zabývá přípravou vzorku pro rentgenovou analýzu. Studuje vlivy a pochody při mletí vzorků, zvýšení jemnosti produktu mletí za pomoci mlecích přísad. Zabývá se ovlivněním přesnosti analýzy podmínkami lisování. Práce popisuje princip rentgenu, jeho výhody a nevýhody, rešerše doporučení úpravy vzorku. V souvislosti s odolností vzorku ve vakuu rentgenu je v této práci zkoumána také řada mechanických vlastností těchto připravených vzorků.

Cílem mojí práce je optimalizace přípravy vzorků pro vlnově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrii (XRF) a konkrétně specifikovat parametry mletí a lisování pro průmyslem zvolené složky automatického systému a posoudit reprodukovatelnosti výsledků.

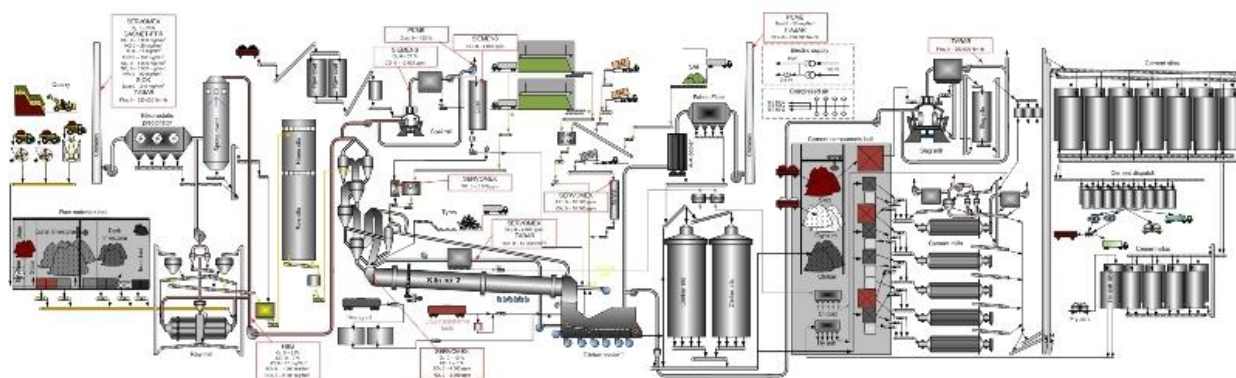
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Portlandský cement

Cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě.

Cement podle normy ČSN EN 197-1, označovaný jako cement CEM, musí při odpovídajícím dávkování a smíchání s kamenivem a vodou umožnit výrobu betonu nebo malty zachovávající po dostatečnou dobu vhodnou zpracovatelnost. Po předepsané době musí mít cement předepsanou pevnost a dlouhodobou objemovou stálost. [1]

Moderní cementárny (obr. 1) jsou plně automatizovány. Výroba cementu je řízena z centrálního velitelství pomocí výpočetní techniky. Moderní technologie výroby cementu jsou vybaveny dokonalým odprášením jednotlivých výrobních agregátů, čímž je zabezpečena ochrana životního prostředí před škodlivými emisemi. Vytěžené lomové prostory jsou rekultivovány. [2] Výroba portlandského cementu bude popsána níže, viz. 2.1.5.



Obr. 1: Schéma výroby cementu suchým způsobem

2.1.1 Složky portlandského cementu

Cement se vyrábí z hlavních a doplňujících složek, regulátoru tuhnutí (CaSO_4) a přísad.

2.1.1.1 Hlavní složky

Hlavními složkami jsou portlandský slínek, granulovaná vysokopecní struska, pucolány, popílky, kalcinovaná břidlice, vápenec a křemičitý úlet.

2.1.1.2 Doplňující složky

Doplňující složky jsou zvláště vybrané anorganické přírodní látky, anorganické látky pocházející z procesu výroby slínku nebo složky uvedené v 2.1.1.1., pokud nejsou v cementu použity jako hlavní složky.

2.1.1.3 Síran vápenatý

Síran vápenatý se přidává k ostatním složkám cementu v průběhu jeho výroby za účelem úpravy tuhnutí. Síran vápenatý může být přidán ve formě sádrovce (dihydrát síranu

vápenatého, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihydrátu síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) nebo anhydritu (bezvodý síran vápenatý CaSO_4), popřípadě jejich směsi.

2.1.1.4 Přísady

Přísady pro účely EN 197-1 jsou látky, které nejsou zahrnuty v 2.1.1.1. až 2.1.1.3. Jsou přidávány pro usnadnění výroby nebo pro úpravu vlastností cementu. Celkové množství přísad nesmí překročit 1,0 % hmotnosti cementu (s výjimkou pigmentů). [1]

Společnou charakteristikou cementů, které jsou zahrnuty pod označením portlandský cement je:

- výrobní postup, který záleží na výpalu směsi surovin do slinutí. Vzniká slínek, ze kterého se získá portlandský cement jemným mletím.
- mineralogické složení, které vzniklo vysokoteplotními reakcemi v surovinové směsi. Vzniklá heterogenní hmota obsahuje hlavně křemičitany, v menší míře hlinitany a železitany vápníku a skelnou fázi. [3]

2.1.2 Suroviny k výrobě slínku

Základními surovinami k výrobě slínku jsou vápence a hlíny nebo jíly, které vnášejí do směsi SiO_2 a Al_2O_3 . Základní surovinou je vápenec. Složení se koriguje dle potřeby požadovaného poměru např. jemným křemenem (SiO_2), bauxitem (Al_2O_3) nebo surovinami obsahujícími oxidy železa (Fe rudy). Vsázka obsahuje 76 – 78% CaCO_3 . Od základních surovin se požaduje, aby se daly dobře mlít a snížila se spotřeba energie na mletí ve výrobě. Jemnost má být z více než 80 % částic pod 90 μm . [3]

2.1.3 Chemické a fyzikální procesy při výrobě slínku

Podstatné procesy při tvorbu slínku jsou spolu s teplotními intervaly průběhů reakcí v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled reakcí probíhající v jednotlivých teplotních intervalech

Přibližná teplota (°C)	Reakce
100	Odpařování fyzikálně vázané vody
500	Uvolňování chemicky vázané vody z jílových materiálů
800	Uvolňování CO_2 z vápence, počátek kalcinace
950 – 1 050	Tvorba dikalciumsilikátu
1 100 – 1 200	Tvorba trikalciumaluminátu a tetrakalciumaluminátferritu
1 250 – 1 460	Vznik trikalciumsilikátu s ubýváním volného vápna

2.1.3.1 Kalcinace

Kalcinace je proces, při kterém se vápenec rozkládá za vzniku vápna a oxidu uhličitého. Kalcinace probíhá z 25 % ve výměníku a ze 75 % v kalcinačním pásnu. Úplná kalcinace suroviny před vstupem do slinovacího pásma je velmi důležitá pro dokonalý výpal.

2.1.3.2 Slinování

Ve slinovacím pásmu je zkalcinovaná surovinová směs, která obsahuje CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a nízký obsah dalších oxidů, vyhřívána do slinutí, kdy dochází k vzniku tekuté fáze a určitých složek slínku. Při teplotě materiálu nad $1\,260\text{ }^\circ\text{C}$ se vytvoří nejdůležitější složka trikalciumpilíkát, tzn. stále více CaO reaguje s SiO_2 a až při teplotách $1\,380 - 1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ volné vápno prakticky mizí – což je správná teplota pro výpal konkrétního slínku. V našich podmínkách je tato správná teplota, na kterou je potřeba slínek vyhřát, dána obsahem $0,5 - 1,5\%$ volného vápna.

2.1.3.3 Chlazení

Způsob chlazení slínku značně ovlivňuje jeho jakost. Chlazení slínku začíná již v oblasti výpadu z rotační pece a pak v chladiči. Rychlost chlazení, tj. čas potřebný k tomu, aby všechny kapalně podíly byly převedeny v pevnou fázi je velmi důležitá, protože je známo, že rychle chlazený slínek je jakostnější a má zlepšené schopnosti k drcení a mletí. [3], [4]

2.1.4 Složení slínku

Ve slínku je okolo dvaceti identifikovatelných slínkových minerálů, za významné jsou považovány čtyři z nich: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ a $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ tvoří dohromady přes 90% z celkové hmoty slínku. Kvůli vysokým teplotám a přítomnosti kyslíku jsou při výrobě slínkových minerálů zúčastněné prvky v podobě oxidů. Proto se často zapisují ve zkrácené podobě. Jejich zkratky jsou shrnuté v tabulce 2 společně s jejich procentuálním zastoupením a hydratačním teplem.

Tabulka 2: Přehled hlavních složek v cementářském průmyslu

Název	vzorec	Slovní označení	Obsah	Hydratační teplo (%)	Hydratace ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Trikalciumsilikát	C_3S	Alit	35 - 75	500	rychlá
Dikalciumsilikát	C_2S	Belit	5 – 40	250	střední
Trikalciumaluminát	C_3A	tmavá mezerní hmota	3 – 15	910	velmi rychlá
Tetrakalciumaluminátferit	C_4AF	brown-millerit	9 – 14	420	rychlá

V malém množství je ve slínku přítomen oxid vápenatý v nevázané formě jako CaO . To ve větším množství způsobuje objemový nárůst vytvrzeného cementu, což může vytvářet trhliny. Přípustné množství volného vápna je 4% . Ze stejného důvodu je nežádoucí i obsah MgO , který ve slínku vystupuje jako volný MgO (periklas) – množství je limitováno hodnotou 6% . [5]

2.1.5 Výroba portlandského cementu

Výroba portlandského cementu může být rozdělena na 2 komplexy operací:

- Výroba slínku
- Výroba portlandského cementu. [4]

2.1.5.1 *Výrobní postupy portlandského cementu*

Rozlišujeme suchý a mokrý výrobní postup, které se liší způsobem mísení surovin. Při prvním se suroviny mísí za sucha, při druhém ve vodní suspenzi za vzniku kalu, ze kterého je nutno vodu odpařit. Účinnější je mletí ve vodní suspenzi. Dnes se z důvodu ekonomiky paliv preferuje suchý způsob, jelikož předejde surovinovou směsí. [3]

2.1.5.2 *Základní schéma výroby portlandského cementu – suchým způsobem*

Suchý způsob výroby cementu, který je dále popsán, je vhodný při tvrdých surovinách s nízkou vlhkostí. Základní schéma výroby portlandského cementu je:

a) Těžba surovin (vápence, slínů, hlíny, břidlic) a jejich úprava

Suroviny potřebné k výrobě cementu jsou již popsány v kapitole 2.1.2. Tyto materiály jsou těženy v lomech za použití odstřelů nebo rypadlem za použití těžké techniky. Surovina je nákladními automobily dopravována do drtírny. Následuje předdrcení (čelistové drtiče) a v drtičích (kladivový drtič) jsou velké kameny postupně rozdrceny na velikost šterku. [2]

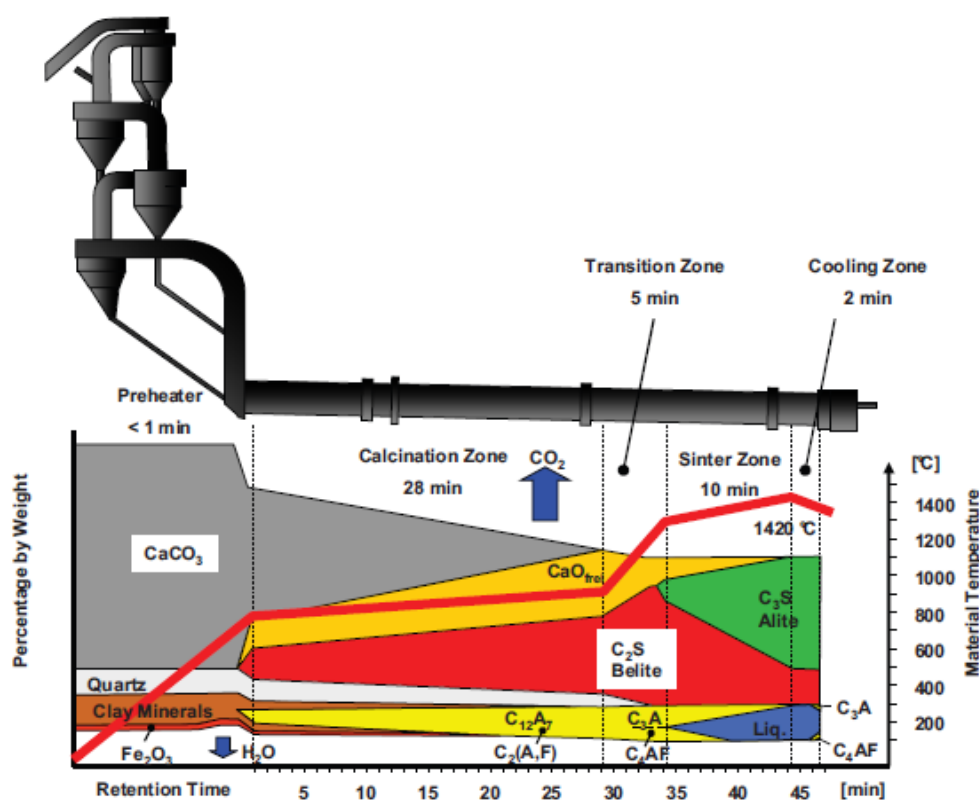
Další složky suroviny (břidlice, slíny, hlína) se také drtí a předsuší se. Tyto složky se spolu s vápencem dávkuje do surovinového mlýna, kde se společně melou a dosuší se. [4]

b) Příprava surovinové směsi: homogenizace

Za pomoci pásového dopravníku, lanovky, nebo železnice je rozdrcený materiál dopravován na skládku suroviny. Surovina je uskladněna v předhomogenizační silu a homogenizována. [2]

c) Výpal slínku

Výpal slínku probíhá v krátké rotační peci, která má předřazené tepelné výměníky. Při slinovací teplotě 1300 – 1400 °C dochází k chemickým změnám surovinové směsi. Schéma rotační cementářské pece je znázorněna na obr. 2, pec se spádem (kvůli snadnému průchodu materiálu pecí) má délku přibližně 80 – 100 m a průměr 2,5 až 6 m. [5]



Obr. 2: Reakční proces v rotační peci při suchém způsobu výroby

Slinovací proces způsobuje slinování původně práškovitého materiálu. Slínek vzniká nabalováním rozžhavených částic procházejících zvolna rotující pecí. Tento slínek má podobu několika centimetrových tvrdých valounků. Vzniká alit, který je v cementu nejvýznamnějším hydraulicky aktivním materiálem. Slínek obsahuje křemičitany (silikáty) a hlinitany (alumináty) vápenaté. Tyto sloučeniny jsou podobné přírodním horninotvorným minerálům, proto se sloučeniny tvořící slínek označují jako slínkové minerály. [5] Vzniklý slínek se v chladiči rychle ochlazuje a dopravuje do slínkového sila. [4]

d) Mletí slínku s přísadami na portlandský cement

Ze slínkového sila je slínek dopravován do kulových nebo válcových mlýnů, kde je spolu se síranem vápenatým semlet na velmi jemný prášek – cement. V průběhu mletí mohou být přidávány další složky (vysokopecní granulovaná struska, popílek...) v závislosti na požadovaném druhu cementu. [5]

Jelikož jde o rozpojování velmi malých částic procesem jemného mletí s vstupním zrnem obvykle menším než 1,25 mm (vzhledem k distribuci částic 1 – 3 mm), jde o operaci energeticky velmi náročnou. Mletí slínku dokonce představuje nejvíce energeticky náročnou část výrobního procesu cementu. Účinnost mlecích zařízení je velmi nízká a jen malá část přivedené energie se spotřebuje na mlecí práci. Tření a opětné rozemílání reaglomerátu, tvořícího se ve mlýně z jemných frakcí namletého materiálu, spotřebuje velké množství práce. Zvýšit účinnost mletí znamená snížit tření, zvýšit tekutost materiálu a zamezit reaglomeraci. [6], [7], [8]

Mletí je velmi důležitou operací. Z důvodu jevu reaglomerace jsou mlecí přísady nezbytné. V důsledku přitažlivých sil, které vznikají při mletí – stlačení částic, se částice cementu reaglomerují a to snižuje efektivitu mletí. Mlecí přísady (intenzifikátory), které reaglomeraci zabráňují, jsou uvedeny níže (2.5.2.3). [7]

Práškový produkt cement vzniklý po závěrečné mlecí operaci má měrný povrch $225 - 400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Tento produkt je dopravován do skladovacích cementových sil. [5]

2.1.6 Chemické vlastnosti

Chemické reakce stavebních hmot lze zařadit do několika skupin:

- Chemické přeměny při zpracování – žádoucí reakce, na kterých je použití příslušné hmoty založeno. Příkladem je tvrdnutí anorganických pojiv.
- Chemické reakce, ve kterých jeden stavební materiál ovlivňuje druhý. Tyto reakce rozhodují o vzájemné kompatibilitě materiálů.
- Reakce příslušné hmoty s okolním prostředím – zrání, stárnutí nebo koroze.
- Reakce ovlivňující životní prostředí.
- Reakce určující, nakolik je příslušný materiál slučitelný dlouhodobým rozvojem a ekologickou rovnováhou v životním prostředí.

Hydraulická pojiva jsou schopná dosáhnout technicky dostačující pevnosti ve vodě. Vznik trvalých, ve vodě nerozpustných struktur je podmíněn přítomností SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Tyto oxidy souhrnně označujeme jako hydraulity. [5]

2.1.7 Požadavky na chemické složení

Jak již bylo uvedeno, suroviny pro výrobu cementu jsou vápenaté, jílovité a doplňující a korekční složky. Vstupní suroviny i vznikající slínek a následně cement podléhají kontrole kvality. Rozmezí orientačních hodnot složení portlandského cementu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Chemické složení portlandských cementů

Sloučenina	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Obsah (%)	62 – 67	18 – 24	4 – 8	1,5 – 4,5	0,5 – 1,5	0,1 – 1,5	0,1 – 1

Vyšší hodnoty množství některých složek mohou vést k nežádoucím účinkům a vzhledem ke konstrukčním účelům cementu i k nebezpečným důsledkům.

2.1.7.1 Moduly

Při výrobě cementu se dodržují tzv. moduly (M_H , M_S , M_A), proto musí být vápenec doplněn tzv. sialitickými surovinami, které obsahují taková množství SiO_2 , Fe_2O_3 a Al_2O_3 , jakých je potřeba k tomu, aby slinuli a s oxidem vápenatým vytvořily sloučeniny, které jsou nositelem hydraulických vlastností slínku a cementu. Sialitické suroviny jsou většinou jíly, hlíny, různé druhy břidlic. [9]

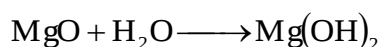
Příkladem zmíněných modulů je hydraulický modul M_H . Jeho běžná hodnota je v rozmezí 1,7 až 2,4. Pokud by se překročila horní hranice tohoto limitu, bylo by ve směsi více alitu než

belitu. Alit tuhne příliš rychle, což by znemožňovalo zpracovatelnost, docházelo by k vyšším pevnostem, většímu hydratačnímu teplu. [10]

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

2.1.7.2 Oxid hořečnatý

V surovinové směsi je striktně normami omezován obsah MgO, protože vyšší koncentrace hořčíku může způsobit formou periklasu vysokou pozdní objemovou nestálost a roztažnost malt a betonů, která může vést až k destrukci. Doporučený obsah MgO nesmí překročit 5 hm% ve slínku. V Portlandském cementu je jeho tolerovaný obsah v rozmezí 0,5 až 1,5 %. Tzv. hořečnaté rozpínání začíná při 2 hm%, vzniká nežádoucí fáze brucit, která způsobuje expanzi. Objem se tak může zvýšit až o 180 %. Vznik brucitu znázorňuje chemická rovnice:



2.1.7.3 Alkálie, chloridy, sírany

Jednou z doprovodných látek jsou alkálie, které jsou původem převážně z jílových a slínových součástí suroviny. Zvýšený obsah alkálií má jednak negativní důsledky při tvorbě nálepků v rotační peci a dále může negativně ovlivňovat průběh hydratační reakce. Pro vyjádření obsahu alkálií se často používá tzv. alkálieový ekvivalent, při kterém se obsah alkálií vyjadřuje jako % Na₂O přepočtená jako % Na₂O + 0,659 K₂O. [1], [4]

Obsah chloridů se v surovinové směsi pohybuje obvykle mezi 0,01 – 0,1 % a jen málokdy překračuje 0,3 %. Chloridy reagují s alkáliemi v rotační peci za vzniku těkavých alkalických chloridů a jsou odváděny v pecních plynech. Alkalické chloridy pak kondenzují v tepelných převaděčích suroviny a vracejí se zpět do rotační pece. Vnitřní koloběh škodlivin (K, Na, Cl⁻, SO₄²⁻) při nerovnováze způsobuje zalepování pece (tzv. kroužky) a výměníků (tzv. nálepky). Obvykle bývá požadován obsah alkálií v cementu i v surovinové směsi v rozmezí 1,0 – 1,2 %. [9]

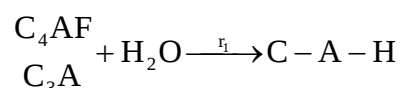
Chloridy ovlivňují také korozní odolnost betonové konstrukce. Betonová konstrukce je kompozit, který se skládá z ocelových výztuží a betonové matrice. Koroze ocelové výztuže a dalšího vloženého kovu vede ke zhoršení betonu. Rez má větší objem než ocel. Toto rozšíření vytváří napětí betonu, což může způsobit praskání a drolení. Ca(OH)₂ zajišťuje zásadité prostředí betonu (pH 12 - 13) a poskytuje oceli ochranu proti korozi. Při vysoké hodnotě pH se na oceli vytváří tenká vrstva oxidu a zabraňuje atomům kovu rozpouštění. Tento pasivní film slouží ke snížení rychlosti koroze. Pro ocel v betonu je korozní rychlost obvykle 0,1 μm ročně, bez pasivního filmu by ocel korodovala 1000krát rychleji. Pokud se sníží alkalita betonu nebo pokud se zvýší koncentrace chloridů v betonu, dojde ke zničení pasivní vrstvy. [11]

Síranové ionty mohou v nadměrném množství způsobit vážné poškození pevnosti a stability betonových konstrukcí. Při reakci síranových iontů s hydratovaným hlinitanem vápenatým nebo hydroxidem vápenatým vzniká ettringit (sekundární). Tyto nové krystaly ettringitu způsobují praskání betonu. Tyto chemické reakce mezi sulfáty a cementovým materiálem vedou k destrukci betonové konstrukce a snížení pevnosti celkové struktury. Vznik těchto

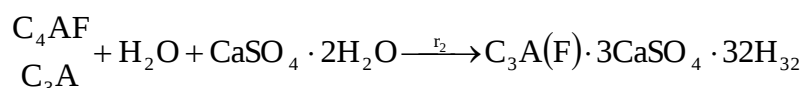
struktur totiž vede ke zvětšení objemu. To nezpůsobuje pouze snížení porozity betonu, ale může způsobovat poškození a praskání betonu. Z tohoto důvodu je nezbytné stanovení obsahu sulfátu v betonu. Podle britských standardů je povolený limit koncentrace síranu 0,60 hm% betonu (nebo 4,0 % hmotnosti cementu). [12], [13], [14]

2.1.7.4 Hliník, železo

Hlavní úlohou hliníku a železa je hlavně snížit teplotu výpalu, což přispívá ke snížení výrobní ceny portlandského cementu. Jejich význam je při reakci fází C_3A a C_4AF s vodou za vzniku C-A-H (kalcium-aluminát-hydrát, což je tvořeno celou škálou hydratačních produktů kalciumaluminátů např. C_3AH_6 , C_2AH_8 atd.). Tato reakce probíhá následovně:



Reakce aluminátů s vodou souvisí s rychlou ztrátou plasticity (rychlým tuhnutím). Tyto složky mají z hlediska morfologie lupínkový charakter a proto ve srovnání s jehlicovitým charakterem C-S-H gelu přispívají k pevnosti jen nepatrně. Zpomalení tuhnutí cementu způsobuje sádrovec ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) nebo anhydrit ($CaSO_4$). Zpomalení rychlosti reakce aluminátů probíhá v souladu s rovnicí:



Sádrovec působí jako regulátor tuhnutí, modifikuje reakční rychlosti ($r_1 > r_2$) a mění reakční produkt, kterým se místo C-A-H stává ettringit ($C_6AS_3H_{32}$). Tento ettringit vzniká v prvních minutách po smíchání cementu s vodou, označuje se jako primární ettringit. V pozdějších stádiích může vznikat sekundární ettringit. [15]

2.1.8 Požadavky na chemické vlastnosti cementů dle ČSN EN 197-1

Právně je složení cementu, jeho pevnosti, chemický rozbor, stanovení doby počátku a konce tuhnutí a stanovení objemové stálosti, postupy pro oděr a úpravu vzorků cementu atd. ošetřeno Českou technickou normou. Norma ČSN 197-1 Cement uvádí v první části: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Tabulka 4 obsahuje některé požadavky na složení uvedených typů cementů. Portlandský cement je druhem cementu CEM I. [16]

Tabulka 4: Chemické složení cementu dle ČSN EN 197-1

Vlastnost	Druh cementu	Pevnostní třída cementu	Požadavek na hm%
ztráta žíháním	CEM I, CEM II	všechny	$\leq 5,0$
nerozpustný zbytek	CEM I, CEM II	všechny	$\leq 5,0$
obsah síranů (jako SO ₃)	CEM I, CEM V	32,5 N, 32,5 R, 42,5 R	$\leq 3,5$
	CEM IV, CEM V	42,5 R, 52,5 N, 52,5 R	$\leq 4,0$
	CEM III	všechny	$\leq 4,0$
obsah chloridů	všechny	všechny	$\leq 0,1$
pucolanita	CEM IV	všechny	vyhoví zkoušce dle EN 196-5

2.2 Zrnitostní složení sypkých materiálů

Produkty vznikající při zdrobňování nerostných surovin jsou vždy polydisperzní směsí zrn rozdílných velikostí. Jedním z jejich hlavních ukazatelů je jejich zrnitostní složení. Granulometrické složení se zjišťuje síťovým rozborem nebo vodním (hydraulickým) tříděním – sedimentace vzorku, nebo i vzdušným – vzduchová prosévačka. Způsoby stanovení je možné rozdělit na dělicí, sedimentační a počítače částic. [17], [18]

Velikost kulové částice je definována jejím průměrem. U nepravidelné částice je třeba skutečné rozměry nahradit jedním rozměrem „ekvivalentním průměrem“. Ekvivalence mezi těmito průměry je tvořena buď geometrickou charakteristikou, například stejným objemem (ekvivalentní průměr koule, která má stejný objem jako zkoumaná částice), Martinovým nebo Ferretovým průměrem nebo dynamickou charakteristikou, tj. např. stejnými usazovacími rychlostmi. [18]

2.2.1 Granulometrie mletých vzorků

Při granulometrických rozbořech se zjištěné hodnoty buď sestavují do tabulek, nebo se vynášejí do diagramů v podobě tzv. křivek zrnitosti (distribučních křivek zrn). Na vodorovné ose diagramu bývá obvykle stupnice velikosti zrn. Na svislé ose se vynáší buď absolutní, nebo relativní četnost zrn v jednotlivých frakcích, anebo hmotnostní výnosy jednotlivých zrnitostních frakcí v procentech. Obvykle jsou v diagramu zrnitosti uváděny údaje v hmotnostních procentech. Hmotnostní procenta vyjadřují zastoupení zrn příslušné frakce ve vztahu k celkovému množství zkoumaného materiálu. [17]

2.2.1.1 Síťová analýza

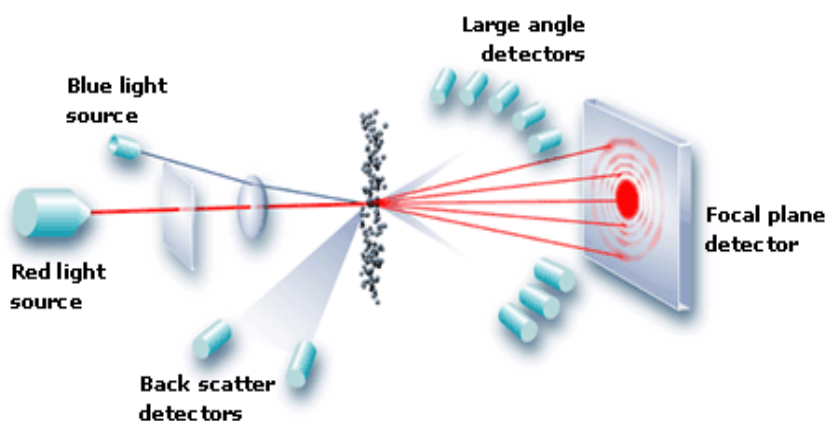
Využívanou metodou rozdělování zrn na frakce podle jejich velikosti je síťová analýza. Tato metoda je založena na mechanickém rozdělení částic. Měřicí proces se zahajuje umístěním

vzorku na síto s největšími otvory a prosátá část se dále dělí na sítě s postupně se zmenšujícími oky. Na konci prosévání se rezidua na jednotlivých sítích váží. Tuto frakcionaci lze aplikovat pro částice o velikosti 5 μm až mm.

Výsledek měření závisí na směru, intenzitě a době pohybu, proto jsou konstruovány přístroje, které zajišťují reprodukovatelnost měření při současném použití několika sítí nad sebou. Dalším vlivem na přesnost měření je také množství prosévaného materiálu, pravidelnost a stupeň opotřebení sítí, případné rozrušování a otěr částic během analýzy.[19]

2.2.1.2 Laserová difrakce

Přístroj laserové difrakce obsahuje světelný zdroj (laser), průtokovou optiku (průtoková kyveta) a fotodetektor, který transformuje optický signál (intenzitu světla v závislosti na úhlu rozptylu) na elektrický signál. Schéma laserové difrakce je znázorněno na obr. 3. [20]



Obr. 3: Schéma laserové difrakce

Laserový paprsek prozařuje částice a v kyvetě se vzorkem rozptyluje. Úhel ohybu světla je nepřímo úměrný velikosti částic.

Dispergace vzorku je možná suchým nebo mokřým způsobem. Při suchém způsobu probíhá měření vzorku v proudu vzduchu. Při kapalinovém způsobu je vzorek měřen v kapalině (voda, ethanol, izopropylalkohol).

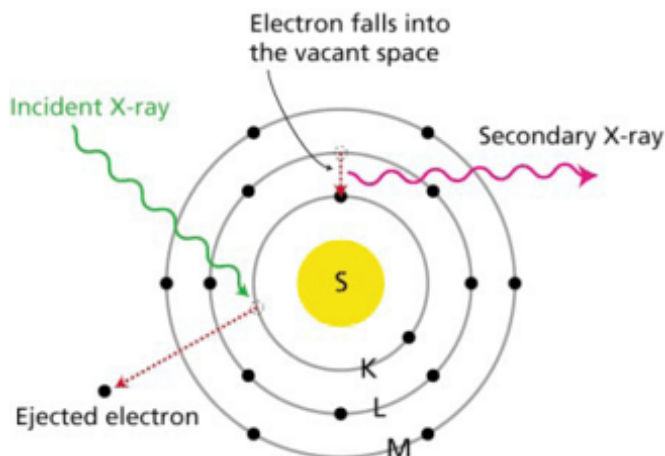
Dnešní přístroje jsou rychlé a flexibilní. Slouží ke kontrole výrobních procesů v průmyslu, od suspenzí k suchým práškům, pro velikosti částic od několika nm až k několika mm. Nejsou náročné na přípravu vzorku, výsledky mají obvykle vysokou reprodukovatelnost. [20]

2.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Rentgenfluorescenční analýza je v praxi nejvíce rozšířenou metodou atomové spektrometrie subvalenčních elektronů.

K ionizaci se využívá rentgenové záření a detekuje se vzniklé charakteristické rentgenové (rtg.) záření. Princip metody je založen na interakci rentgenového záření, které emituje rentgenka, se vzorkem. Případně interakci γ zářením z vhodného stabilního izotopu. Dochází k vyražení elektronu z vnitřních slupek zkoumané látky. Elektrony z vyšších energetických hladin se přesouvají na nižší hladiny a tím dojde k vyzáření sekundárního rentgenového

záření, které je pro všechny prvky charakteristické. Schéma tohoto principu je na obr. 4. Záření je detekováno na detektoru. [21]



Obr. 4: Schéma principu XRF

Fluorescenční spektrometry dělíme na dva typy:

- a) energiově dispersní (ED–XRF) – detekce na základě různých energií fotonů sekundárního rtg. záření,
- b) vlnově dispersní (WD–XRF) – k separaci rtg. záření dochází na krystalu na základě různých vlnových délek. [22]

2.3.1 Princip rentgenové fluorescenční analýzy

Schéma složení metody:

- buzení charakteristického záření
- monochmatizace vybuzeného charakteristického záření
- detekce záření
- vyhodnocení rentgenfluorescenčního spektra

WD-XRF odpovídá popsanému schématu. ED-XRF se liší absencí monochromátoru, jehož funkci plní vlastní detektor.

2.3.1.1 Buzení charakteristického záření

Nejběžnějším zdrojem buzení charakteristického záření jsou rentgenky. Rentgenka je skleněná trubice s dvěma elektrodami, ve které je vakuum. Mezi katodou, ze které vylétávají elektrony, a anodou je udržován potenciálový spád (5 – 50 kV). Elektrony jsou vysokým napětím urychlovány a velkou rychlostí dopadají na anodu. Jejich kinetická energie se při dopadu mění na teplo a část se mění na energii fotonů rentgenového záření, které vystupuje z anody. Anoda musí být chlazena.

Intenzita rentgenového záření závisí na počtu elektronů, které dopadají na anodu. Reguluje se změnou proudu, kterým se žhaví vlákno anody. Pronikavost záření se reguluje změnou velikosti napětí mezi katodou a anodou: čím je větší napětí, tím je pronikavější záření. [21]

2.3.1.2 Detekce záření

Detektor slouží k převedení dopadajících fotonů rtg. záření na napětové pulsy, které jsou zpracovány vyhodnocovací elektronikou. Využívanými detektory jsou plynově proporcionální detektory, scintilační detektory a polovodičové detektory. [21]

2.3.1.3 Monochromatizace záření a uspořádání přístrojů

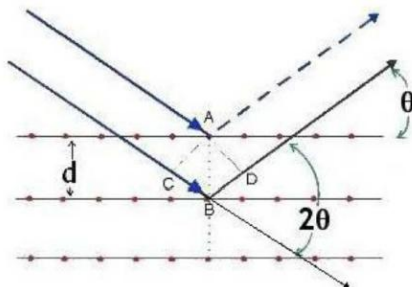
- Vlnově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie (WD-XRF)

Záření je rozkládáno na mřížce krystalu, oddělený paprsek o zvolené vlnové délce dopadá na detektor, který registruje prošlé fotony ve formě pulsů, jejichž četnost odpovídá intenzitě záření.

Monochromatizace se dosahuje difrakcí na krystalu. Využívá se toho, že vlnové délky rentgeného záření v rentgenspektrální analýze jsou srovnatelné s hodnotami mezirovinových vzdáleností v krystalech, takže po dopadu na krystal dochází k difrakci podle Braggovy rovnice:

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

Na obr. 5 jsou jednotlivé veličiny vysvětleny, veličina d je mezirovinová vzdálenost, θ je Braggův difrakční úhel (úhel mezi paprskem a rovinou krystalu), n je řád reflexe a λ je vlnová délka dopadajícího záření. Krystal musí splňovat velkou rozlišovací schopnost a velkou reflexní mohutnost.



Obr. 5: Obrázek s aplikací Braggovy rovnice

- Energiově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie (ED-XRF)

Záření dopadá jako celek na detektor o vysoké proporcionalitě odezvy, který registruje fotony, které dopadly. Signál je následně elektronicky dělen podle amplitudy pulzů, odpovídající energii registrovaného fotonu. Četnost fotonů příslušející amplitudě pak odpovídá intenzitě záření dané spektrální čáry. [21]

2.3.2 Výhody rentgenové spektrální analýzy

Metoda má mezi metodami kvantitativní i kvalitativní chemické analýzy zvláštní postavení pro své vlastnosti:

- nedestruktivní analýza, lze ji opakovat nebo použít analyzovaný vzorek k dalším operacím
- snadná a rychlá příprava vzorků, vzorky pevné (kontaktní, práškové i tenké vrstvy) i kapalné

- rychlá analýza kvalitativní, která poskytuje přehled o široké škále prvků (od beryllia po transurany)
- velmi rychlá kvantitativní analýza
- limity detekce u středně lehkých a těžkých prvků v jednotkách mg/kg i nižší, u nejlehčích prvků zatím výrazně vyšší
- silné interference, nutnost používání matričních standardů při kalibraci. [8]

2.3.3 Některé nevýhody RTG analýzy:

- Stanovení prvků o $Z < 22$
Ztížené podmínky detekce prvků hlavně o $Z < 22$ spočívá v problematice detekce dlouhých vlnových délek těchto prvků. To je způsobeno v důsledku jejich velké absorpce v prostředí, kterým prochází. Tento problém je řešen heliovou atmosférou.
- Hloubka průniku do vzorku
Jelikož se u XRF účastní buzení rentgenového záření a jeho detekce je poměrně tenká povrchová vrstva vzorku, jsou kladeny značné nároky na úpravu povrchu analyzovaného vzorku a jeho homogenitu. S klesajícím atomovým číslem Z rostou tyto požadavky u stanovovaných prvků.
- Standardy
Standardy použité pro kvantitativní XRF analýzu musí splňovat podmínku stejného chemického složení, ale i stejného fyzikálního stavu.
- Citlivost
Budící energie je relativně malá (ve srovnání s optickou spektrální analýzou) a XRF analýza dosahuje citlivosti vysokých hodnot u vyšších koncentrací, ale dále s koncentrací citlivost neklesá. [18]

2.3.4 Vlivy matrice vzorku u rentgenové fluorescenční analýzy

Mechanismy vlivu matrice lze rozdělit na dvě skupiny:

- Vlivy fyzikálního stavu látky (skupenství, granulometrie), tyto jevy úzce souvisí s úpravou vzorku.
- Vliv chemického složení matrice, RFA není nezávislá na složení matrice vzorku, to výrazně limituje možnosti použití této techniky.

2.4 Speciální příprava vzorku pro rentgenovou analýzu

Při XRF analýze pevných a práškových materiálů hraje významnou roli kvalita povrchu nebo granulometrie materiálu. Vliv těchto faktorů stoupá s prodlužující se vlnovou délkou záření (analýza lehčích prvků). Rozsah analyzovaných koncentrací prostřednictvím XRF je od jednotek ppm do sta procent. Přesnost analýzy je závislá na úpravě vzorku. Pro kvalitně připravené vzorky může být relativní standardní odchylka okolo 0,1 %, což je významné zejména při analýze vysokých obsahů. [21]

2.4.1 Typy materiálů analyzovatelných rentgenovou fluorescenční spektrometrií

Rentgenovou fluorescenční spektrometrií lze analyzovat všechna skupenství:

- Pevné vzorky: pro přesnou analýzu musí být povrch pevných vzorků dokonale vybroušen.
- Práškové materiály: přímá analýza práškových materiálů nedává přesné výsledky hlavně při analýze lehčích prvků (např. silikátová analýza), proto se pro přesnou analýzu práškové materiály melou na jednotné zrno menší než 40 μm a lisují se do kroužků nebo misek do formy tablet. Druhou možností je použití tavení do boraxových perel. Předností tavení je dokonalá homogenita vzorku s kvalitním povrchem a možnost použití metody vnitřního standardu nebo standardního přídatku. Nevýhodou je naředění vzorku tavidlem, čímž dojde ke zhoršení detekčních limitů.
- Kapalně vzorky – efektivní analýza těžko rozložitelných organických kapalin (olejů), není příliš vhodná pro analýzu lehkých prvků (ztráty v kyvetě).
- Vzdušné aerosoly – aerosol je odebrán na filtr a následuje rychlá analýza, problémem je získání vhodných kalibračních standardů. [21]

2.4.2 Postup přípravy práškového vzorku

Při přípravě prášků je používán jeden nebo více z následujících postupů: sušení, mletí a homogenizace, lisování nebo nanášení v tenké vrstvě.

2.4.2.1 Sušení

K získání materiálu o konstantní hmotnosti je potřeba materiál sušit. Nejčastěji sušený materiál získává energii z horkého plynu, který proudí sušárnou a stýká se se sušeným materiálem, takové sušárny jsou nazývány konvekční. [23]

2.4.2.2 Mletí a homogenizace

V laboratorních podmínkách se nejčastěji používají laboratorní mlýnky s volně vloženými mlecími elementy. Základním prvkem je válcová (nebo jiná rotační) nádoba naplněná mlecími elementy (koule, krychle, kameny), které jsou při rotaci bubnu kolem jeho osy vynášeny po obvodě a pádem melou materiál. Navíc dochází k rozmělnění materiálu třením mezi stěnou bubnu a mlecími elementy při odvalování. Materiál bubnu a mlecích elementů musí být oteruvzdorný. Tento mlýn se používá k mletí i k roztírání na analytickou jemnost. [23]

Dalším využívaným laboratorním mlýnkem dynamický tříštivý kroužkový mlýnek se dvěma kroužky. [23]

Při rozduřování vzorku je třeba dodržovat následující zásady:

- nemlít vzorek déle, než je to nezbytně nutné
- vždy, pokud to dovoluje složení vzorku, provádět roztírání v kapalinách (voda, ethanol, aceton, atd.)
- materiál v achátu nikdy nerozbíjet nárazem, ale výhradně třením
- nečistit achát chemicky (je to materiál značně porézní, může se trvale znehodnotit difundujícími solemi)
- nesusit achát v sušárnách či pod zahřívací lampou (snadno uvolňuje vodu, která může miskou snadno roztrhnout). [24]

2.4.2.3 *Přidání aditiv*

Mletí obecně představuje energeticky náročný proces. Cementové částice pokrývají mlecí média, mohou se aglomerovat a tvořit malé sbalky. Působením mlecího média v rotačním mlýnku totiž dochází nejen k drcení částice slínku, ale také k prudkému stlačení. To vede ke vzniku elektrostatického povrchového náboje o rozdílných polaritách. V důsledku přitažlivých sil se následně částice cementu aglomerují a to snižuje efektivitu mletí. Tento jev je charakterizován zvýšením energie a současně zachováním konstantního měrného povrchu. Rozsah aglomerace závisí na:

- specifické vlastnosti materiálu
- provozních parametrech mlýnu
- efektivitě a distribuci brusiva
- jemnosti cementu
- vnitřních provozních podmínkách mlýna (vlhkost, teplota, větrání, stav pancíře).

Jelikož jednou z priorit cementářského průmyslu zůstává potlačování jevu aglomerace (neboli re-aglomerace), jsou důležité mlecí přísady. Přidávání intenzifikátorů je základním technologickým krokem při výrobě i přípravě velmi jemných látek. Umožňují částečnou neutralizaci povrchového náboje, který se rozvinul během mletí. [7], [25]

Mlecí přísady zvyšují tekutost, snižují pevnost, spékavost a tření. Kromě snížení aglomerace částic cementu se mlecí přísady mohou používat také při:

- částečném nebo úplném odstranění pokrývání mlecího média melivem
- poklesu problémů ve skladovacích silech
- zlepšení manipulace s materiály. [7], [8]

S použitím intenzifikátorů lze ušetřit až 50 % úspory energie, dosáhnout dvojnásobného měrného povrchu anebo zkrátit dobu mletí. Nejčastěji se využívají povrchově aktivní látky:

- Anionaktivní – karbonové kyseliny, ketony, alkoholy, alkylsulfáty, estery.
- Kationaktivní – primární aminy, ethaolaminy, polyelektrolyty.
- Nedisociující – uhlovodíky, silikony, glykoly, grafit, voda, KCl. [8]

Většina výrobků mlecích přísad, které jsou dnes na trhu, má kombinovaný účinek, jako intenzifikátor a později jako pojivo v operaci lisování. Hlavní výhoda použití pojiva spočívá v dosažení stabilnějších vzorků např. pro rentgenovou analýzu. [26]

2.4.2.4 *Lisování*

Aglomerace je opakem rozpojování. Jejím účelem je spojovat malé částice do větších elementů – granulí nebo tablet. Tímto způsobem se eliminují některé vlastnosti příliš jemnozrnných látek (prášení, obtížné dávkování a transport, nalepování na stěny atd. Základní podmínkou vytvoření granule určité pevnosti je vznik vazebních sil, které částice spolu poutají. Částice vhodných vlastností se vzájemným přeskupováním nebo působením vnější síly dostanou do těsného kontaktu, kdy vazební síly mohou udržet aglomerát pohromadě. [28]

Pro přípravu granule o vysoké pevnosti (tablety, brikety) se používá lisování. Výchozí materiál je suchý nebo jen málo vlhký a je zformován značně vysokým tlakem do

požadovaného tvaru. Pro výrobu briket se nejčastěji používají válcové lis. Pro výrobu tablet se používají většinou raznicové lisy oboustranné s uzavřenou formou. [28]

2.4.3 Vlivy zrnitosti a heterogenity vzorku

Největším zdrojem chyb v technice přípravy prášku pro XRF je právě vliv rozměru částic a homogenita. U částic různých rozměrů je tendence k segregaci při lisování vzorku. Většina dostupné literatury o rozměru částic pro rentgenovou analýzu uvádí maximální konečnou velikosti částice 40 mikronů. Pod touto velikostí již dále není patrná významná chyba. [26]

U homogenních prášků se obecně intenzita fluorescenčního záření zvyšuje s klesající velikostí zrn. K tomu dochází v důsledku klesajícího podílu dutin na povrchu vzorku. [18]

2.4.4 Vlivy přípravy lisovaných vzorků

Pro přípravu vzorku do kompaktního kusu ve formě tablety je několik variant:

- Bez lisování: zalitím do vosku, do termoplastické hmoty, roztoku plexiskla v chloroformu, roztoku polystyrénu, dentakrylu, epoxiprskyřice, nebo smíšením s fenolformaldehydovou prskyřicí (bakelit) a vytvrzením.
- Lisování: lisováním do hliníkových misek nebo do ocelových kroužků.

Nejrozšířenějším způsobem je lisování do hliníkových misek. Miska má průměr asi o dva milimetry menší než je průměr lisovacího válce a asi dvojnásobnou výšku než hotová tableta. Při lisování se objem prášku zmenší a současně se sníží miska, která se roztáhne do stran, až vyplní válec. Je nezbytné vyzkoušet potřebné množství vzorku tak, aby po vylisování okraje misky nevyčnívaly, což by snížilo přesnost výsledku. Zesílené okraje misky brání poškození tablety vnitřním tlakem. Během lisování vzniká vlivem pružnosti materiálu vnitřní tlak. Jakmile tabletu vytlačujeme z válce, snaží se roztáhnout do stran. To vede při lisování bez misek často k oddělení horní vrstvy od spodní. S materiály o vysoké pružnosti (např. uhlí, grafit) jsou potíže i při použití misek. Proto se doporučují lisovat do povolné formy, tvořené např. prstencem z olova. Tento prstenec umožní libovolné protažení a vyrovnaní vnitřního tlaku. Výhoda lisování do ocelových kroužků je i u některých automatických vzorkovacích linek, které se po vyražení vzorku opětovně používají.

Potencionální zdroje chyb mohou spočívat v tlaku, který je vyvozen lisem a dobou lisování. Intenzita rentgenového záření ze vzorku je totiž závislá na hustotě zrn materiálu. [18]

2.4.5 Tavení vzorku – příprava perel

Oxidické materiály je možné převážně analyzovat ve formě tablet (lisované) nebo tzv. perlem (tavené). [18]

Metoda přípravy tavených perel se provádí žíháním vzorku s tavidlem (tetraboritan lithný) do platinové misky a vystavení směsi vysokým teplotám. Tavenina je pak odlita do lící formy a ochlazena. Metoda tavení perel má mnoho výhod, i když je její příprava časově náročný proces. Efektivní velikost částic je téměř atomová. Jak velikost částic, tak mineralogické účinky jsou eliminovány. [29]

2.4.6 Rešerše přípravy vzorků pro rentgenovou fluorescenční analýzu

2.4.6.1 Chyby při přípravě vzorku pro WD-XRF spektroskopii

Obecně je příprava vzorku zdrojem největších chyb v XRF analýze.

Výzkumníci v Turecku vyšetřovali různé vlivy a zdroje chyb při přípravě vzorku pro XRF. Testované vlivy byly parametry lisovacího tlaku, velikost částic, doba mletí, citlivost spektrometrie a lidský faktor. Následně byl sledován výstup XRF analýzy. K testování byl použit portlandský cement a celulóza. Cement byl sušen při 300 °C po dobu 1 – 2 hodin, byl rozdělen prosetím přes síta o velikosti částic 1 – 150, 1 – 75, 1 – 45 a 1 – 38 μm . K cementu byla přidána celulóza (5%). Následně byly vzorky míchány 5, 10, 15 a 20 minut v nerezových ocelových nádobách s koulemi. Pro přípravu vzorku XRF byla použita malá hliníková miska s průměrem okolo 30 mm, vzorky byly lisovány při 25, 20, 15 a 10 tuna.s^{-1} hydraulickým lisem po dobu 30 – 50 s. Výsledná hmotnost každého vzorku (pelety) byla 3 g. Celkem bylo připraveno 64 pelet.

Jako nejjednodušší nejméně přesná metoda XRF analýzy byla vyhodnocena přímá analýza prášků, zejména heterogenních prášků. Lisování vzorku dává více přesné výsledky. Velké odchylky jsou možné vzhledem k rozdílnosti v granulometrii a fázovém složení látky. Tyto odchylky mohou být minimalizovány lisováním prášků do konstantního objemu. Většina laboratorních vzorků není hned vhodná pro analýzu, například materiál není homogenní a velikost částic není dostatečně malá. Vzorek pro analýzu musí být také reprezentativní. Tým vědců z Turecka doporučuje vzorky pro XRF analýzu s velikostí částic menší než 30 μm . [30]

2.4.6.2 Vliv velikosti zrna na WDXRF analýzu

Ve vlnově disperzní XRF může intenzita fluorescence záviset na velikosti zrn a heterogenitě vzorku. Šest vzorků z řeky Nil bylo sbíráno dva metry pod vodní hladinou z různých míst v Egyptě. Každý vzorek byl sušen po dobu 48 hodin při 65 °C a rozdělen do čtyř frakcí podle velikosti zrna za použití sít. Frakce byly o velikosti zrn < 32 μm , 32 - 63 μm , 63 - 125 μm a 125 - 200 μm . Suché vzorky sedimentů byly mixovány s nízkou koncentrací pojiva v hmotnostním poměru vosk : vzorek = 4 : 0,9 g. Vzorek byl připraven do pelet hydraulickým lisem tlakem 120 kNcm^{-2} . Výsledek ukázal, že intenzita XRF K_{α} záření se může zvyšovat nebo snižovat se snížením velikosti částic, v závislosti na atomovém čísle analytu. V současné peletizaci vzorků se zvyšuje hloubka průniku charakteristického záření při nízké velikosti zrna a tak je pravděpodobný vliv velikosti zrna na charakteristický pokles záření. Podle současných statistických analýz a výsledků referenčního materiálu byly nalezeny přijatelné výsledky kvantitativní analýzy, pokud byla velikost zrna sedimentů menší než 32 μm . Výkyvy fluorescenční intenzity se zvyšovaly se zvyšující se velikostí zrna. [31]

2.4.6.3 Analýza volného nelisovaného práškového materiálu

Nejjednodušší metoda analýzy volného práškového vzorku spočívá v naplnění nádoby vzorkem a analyzování vzorku bez dalšího zpracování. Tato metoda je vyhovující v případě, že není striktně požadována reprodukovatelnost výsledků. Největší výhodou této metody je jednoduchost. Metoda má mnoho nedostatků, sypná hmotnost nemusí být v řadě vzorků shodná. Odlišnost ve velikosti zrna může způsobit, že naměřené hodnoty XRF se budou lišit. Kvůli těmto problémům je tato metoda nejlepší s homogenními materiály, které byly usušeny

a rozemlety na jednotnou velikost zrna. Tato podmínka homogenních materiálů o jednotné velikosti zrna platí i pro následně lisované vzorky. [32]

2.4.6.4 Příprava vzorku hydraulickým lisem

Preferovaná metoda pro analýzu prášků jsou hydraulicky lisované pelety. Hydraulické lisy jsou většinou schopné lisovacích tlaků od 10 do 50 nebo více tun.

Vzorek je nejprve sušen a mlet na jemné složení. Vlnové délky rentgenového záření jsou podstatně menší než částice. Vzorek je obvykle ve směsi s pojivem, které pomáhá udržet vzorek kompaktně v podobě tablety. Prstencový mlýnek a planetový mlýnek jsou používány pro mletí a směšování vzorku s pojivem.

Před lisováním vzorku musí být tabletovací lis očištěn methanolem nebo jiným rozpouštědlem. Podklad vzorku bývá obvykle hliníkové víčko, které se vloží do formy. Vzorek o hmotnosti obvykle 5 až 10 gramů se pak vloží do víčka. Je důležité, aby hmotnost vzorku byla konstantní, protože vzorek nemusí být nekonečně silný při vysokých rentgenových energiích. Dále je důležité, aby měla peleta hladký povrch. Vzorek se umístí pod píst v lisu. Následuje volba příkazu k lisu pro lisování vzorku při zátěži 10 – 20 t po dobu obvykle 10 – 100 s. Pro různé materiály je třeba použít různých tlaků pro vznik dobrých neporušených pelet. Najít nejlepší lisovací tlak vyžaduje experimentování podle druhu materiálu. Jakmile je nejlepší vyzkoušený lisovací tlak určen, všechny vzorky tohoto typu musí být zhuštěny za stejného lisovacího tlaku a stejné doby působení lisovacího tlaku, aby se udržely optimální analytické výsledky. Pelety se pak z lisu odstraní, přičemž musí být dbáno na to, aby tableta nepraskla. Hotová peleta je jednotná ve složení, hustotě a hmotnosti na jednotku plochy a má hladký povrch. Jmenované vlastnosti jsou velmi žádoucí při přípravě vzorku pro XRF. [32]

2.4.7 Automatizovaná příprava vzorku

Dnes jsou na trhu přístroje, které umožňují automatickou, prakticky bezobslužnou přípravu vzorku. Příkladem je např. kombinovaný mlýnek a lis Centaurus, nebo POLAB APM. Po přípravě sypkých materiálů jako je surovinová moučka, slínek, cement, rudy nebo strusky se získá vzorek ve formě tablety. Oba tyto přístroje slouží k přípravě vzorku pro XRF a XRD analýzy. [33]

– Části přístroje Centaurus, FLSmith

Automatický přístroj pro přípravu vzorků Centaurus se skládá z prstencového mlýnku pro jemné mletí a lisu pro přípravu vzorku do ocelových kroužků. Dávkování mlecí přísady a pojiva probíhá automaticky. Před mletím probíhá mletí slepého vzorku, které zabraňuje kontaminaci. Přístroj automaticky přenáší tablety na připojené analyzátor. [34]

– Části přístroje POLAB APM, POLYSIUS

Součástí systému POLAB APM je diskový mlýn pro jemné broušení, automatické dávkování brusných pomocných přísad ve formě pilulek, automatické podávání z ocelových kroužků do lisovacího nástroje a zařízení na čištění lisovaných tablet, aby se zabránilo kontaminaci v analyzátoru. Tento modul poskytuje výhody jako úsporu času, ideální přípravu vzorků, flexibilní konstrukce a modul, který přenáší tablety na připojené analyzátor. [33]

2.4.7.1 *Příprava vzorku pro XRF*

Hloubka průniku rentgenového záření do vzorku je pouze několik mikrometrů, proto je nezbytné věnovat přípravě tablet speciální pozornost. Existují dva požadavky pro přípravu vzorku do tablet: minimální velikost částic a dobrá homogenizace vzorku. Účelem je eliminace stínových efektů na vzorku z různých lokálních absorpcí. Pro získání kvalitního vzorku musí být dodržena následující kritéria:

- Jemné mletí
- Homogenita
- Použití různých parametrů při přípravě
- Variabilní doba mletí a rychlost mletí
- Variabilní nastavení množství nezbytné mlecí přísady
- Prevence křížové kontaminace

Výhodou automatického laboratorního systému je vyhnout se kontaminaci jiného vzorku. Před každým mletím totiž probíhá mletí slepého vzorku. Slepý vzorek se odebírá automaticky z jednoho dávkování vzorku (pro „hlavní mletí“). Ihned po krátkém mletí a vyřazení slepého vzorku je automaticky připravován vzorek. [33]

2.4.7.2 *Příprava vzorku pro XRD*

XRD analýza vyžaduje větší péči během přípravy vzorků. Částice vzorku by měly dostatečně usnadnit homogenní přípravu, ale současně nesmí být poškozeny krystalické struktury vzorku. Při přípravě vzorku je nezbytné postupovat tak, aby se neporušila přednostní orientace krystalu. To je třeba respektovat při mletí i lisování vzorku. [33]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Současný stav

Doposud byla prováděna příprava vzorku pro XRF analýzu mletím vzorku cementu, kameniva nebo slínku společně s přidavkem mlecí přísady v planetovém kulovém mlýnku Retsch. Při mletí vzorku sádry nebo strusky byl použit vibrační mlýnek s vnitřním mezikružím. Takto připravené vzorky měly kolem 99 % podílu zrna menší než 50 μm , 89 % podílu zrna menší než 20 μm . Granulometrie byla měřena laserovou difrakcí. Následně byly vzorky lisovány hydraulickým tabletovacím lisem Herzog do hliníkových misek. Takto připravený vzorek v miskách má kvalitní povrch (žádný otěr). Tento způsob přípravy vzorků je dále nazýván „starý způsob přípravy“.

Kvůli minimalizaci chyb způsobené např. manipulací se vzorkem je cílem připravovat vzorky automaticky, najít vhodný způsob přípravy vzorku, jehož XRF analýza bude mít alespoň stejně přesné výsledky jako „starý způsob přípravy“.

Co je to maximální přesnost analýzy?

S cílem získat co nejpresnější XRF analýzu jsou v této práci prověřovaná možná ovlivnění přípravy vzorku. Za použití dvaceti parametrů kompaktního kombinovaného mlýnku a lisu Centaurus je zjišťováno výchozí granulometrické složení, mechanická odolnost vzorku ve formě tablety a analýza XRF.

Jak můžeme definovat přesnou XRF analýzu?

Jak již bylo uvedeno výše, při analýze práškových materiálů hraje významnou roli kvalita povrchu a granulometrie. Vliv těchto faktorů stoupá s prodlužující se vlnovou délkou záření (analýza lehčích prvků). [21] U homogenních prášků se intenzita fluorescenčního záření zvyšuje s klesající velikostí zrn. K tomu dochází v důsledku klesajícího podílu dutin na povrchu vzorku. Z téhož důvodu stoupá intenzita záření s lisovacím tlakem do určité hodnoty. [18] Homogenizace vzorku a minimální velikost částic byly v literatuře nalezeny jako nejdůležitější kritérium pro získání přesné XRF analýzy. Doporučení velikosti zrn do 40 μm bylo ve zdrojích [21] a [26], do 30 μm pak v [30] a [31], Petr Bezdička (akademie věd) dokonce doporučuje velikost zrn pod 20 μm . Další literaturou jmenované kritérium správné přípravy vzorku pro XRF bylo lisování homogenního práškového vzorku do tablet. U částic různých rozměrů je tendence k segregaci při lisování vzorku. Lisování prášků do konstantního objemu může také minimalizovat odchylky.

Tato práce vyšetřuje dosažení přesné XRF analýzy získáním co nejvyššího podílu zrn do velikosti 50 μm a ověřit, zda není potřeba zvolit hraniční velikost částic nižší. Této jemnosti má být dosaženo nastavením 20 parametrů mlýnku a lisu. Granulometrie je následně zkoušena za použití laserové difrakce. Pro vzorek s nastavením parametrů, u kterých bylo dosaženo nejjemnější granulometrie, byla provedena opakovatelnost. Některé vzorky byly po mletí rozděleny na tři frakce za použití síťovačky a vzduchové prosévačky. Lisované vzorky v kroužku byly zkoušeny na otěr a také proběhla zkouška pevnosti v ohybu za použití univerzálního mechanického přístroje Instron. Kontrola proběhla i XRF analýzou. XRF

analýzou byla provedena opakovatelnost různých materiálů, aby byla ověřena přesnost a možná kontaminace.

3.2 Použité suroviny

Portlandský cement: CEM I 52,5 R

K měření této práce byl použit expediční cement z Českomoravského cementu a.s., který je součástí nadnárodní skupiny HeidelbergCementGroup, a nachází se nedaleko od Brna v obci Mokrá – Horákov.

3.3 Použité přístroje a zařízení

- Kompaktní kombinovaný mlýn a lis Centaurus, FLSmidth
- Planetový mlýnek PM400, Retsch
- Tabletovací lis HTP40, HERZOG
- Laserový granulometr Mastersizer 2000, Malvern
- Laserový granulometr Mastersizer 3000, Malvern
- Sítovačka, Retsch
- Vzduchová prosévačka E 200LS, Hosokawa Alpine
- XRF analyzátor AXIOS, PANalytical
- INSTRON, Bluehill

Měření této práce probíhalo v laboratoři kontroly kvality výroby cementu v Českomoravském cementu a.s. v závodu Mokrá. Pouze měření na vzduchové prosévačce probíhalo na FSI VUT a na Instronu bylo měřeno na FCH VUT.

3.4 Popis použitých metod

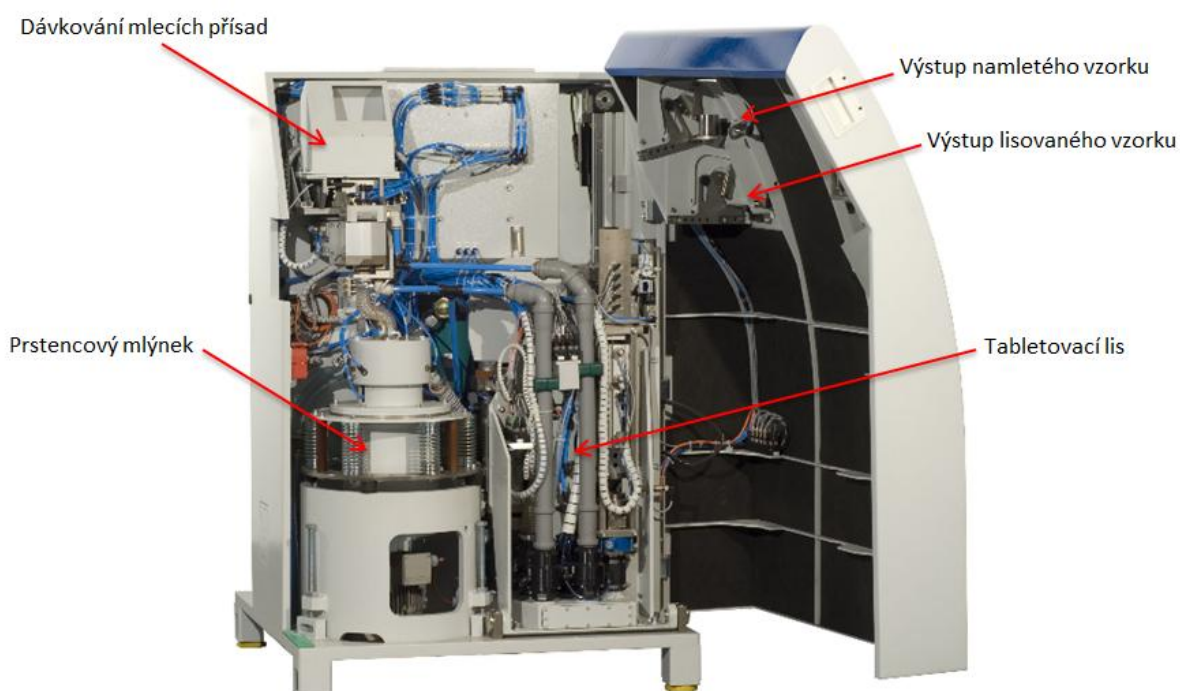
3.4.1 Mletí

3.4.1.1 Kompaktní kombinovaný mlýn a lis Centaurus

K mletí byl použit kompaktní kombinovaný mlýn a lis Centaurus, zobrazený na obrázku 6. Pohled do otevřeného přístroje a popis jeho částí je na obrázku 7.



Obr. 6: *Kombinovaný mlýnek a lis Centaurus*



Obr. 7: *Náhled do otevřeného přístroje kombinovaného mlýnku a lisu Centaurus*

Jedná se o kombinovaný laboratorní přístroj, který slouží k mletí i lisování vzorku, čímž podporuje průmyslové laboratorní aplikace. Vzniklý vzorek je ve formě tablet vhodný pro XRD a/nebo XRF analýzu. Centaurus je flexibilním přístrojem použitelným pro přípravu různých materiálů. To je umožněno recepturou, která se skládá z 26 různě nastavitelných parametrů. Každý z nich lze libovolně měnit, což umožňuje optimalizaci kombinovaného mlýnu a lisu pro různé materiály. K nastavení mletí slouží 13 volitelných parametrů, které

jsou vyjmenovány v tabulce 5 a současně jsou uvedeny jejich minimální a maximální hodnoty.

Tabulka 5: *Parametry mlýna a jejich maximální a minimální hodnoty*

Pořadové číslo operace	Recipe name	Jméno receptury	MIN	MAX
1	Speed Maingrind 1 (rpm)	Rychlost hlavního mletí 1 (otáčky/min)	200	1400
2	Speed Maingrind 2 (rpm)	Rychlost hlavního mletí 2 (otáčky/min)	200	1400
3	Speed Pregrind (rpm)	Rychlost předemletí (otáčky/min)	200	1400
4	Maingrind 1 Time (s)	Doba hlavního mletí 1 (s)	5	1000
5	Maingrind 2 Time (s)	Doba hlavního mletí 2 (s)	5	1000
6	Pregrind Time (s)	Doba předemletí (s)	0	120
7	Pills Maingrind 1	Počet kusů mlecí přísady v hlavním mletí 1 (ks)	0	20
8	Pills Maingrind 2	Počet kusů mlecí přísady v hlavním mletí 2 (ks)	0	20
9	Pills Pregrind	Počet kusů mlecí přísady v předemletí	0	20
10	Empty Time Maingrind (s)	Čas vyprazdňování po hlavním mletí (s)	10	120
11	Empty Time Pregrind (s)	Čas vyprazdňování po předemletí (s)	10	120
12	Filling Speed (rpm)	Rychlost plnění (otáčky/min)	0	1400
13	Emptying Speed (rpm)	Rychlost vyprazdňování (otáčky/min)	200	1400

Mlýnek v Centaurovi je válcový, prstencový. Materiál je dávkován do lžičky o velikosti 8,5 cm². Jako intenzifikátor a pojivo jsou použity pilulky, jejichž základem je celulóza, dodané Merck Spectromelt A14.

3.4.1.2 Planetový mlýnek Retsch

K přípravě vzorku „starým způsobem“ byl využíván planetový mlýnek Retsch s mlecími tělesy – koulemi. Nastavení tohoto mlýnu pro přípravy různých materiálů je společně s jeho navážkami a intenzifikátory v tabulce 6.

Tabulka 6: *Parametry planetového mlýnku Retsch pro přípravu vzorku cementu*

Materiál k analýze	<i>m</i> (g)	celulosa <i>m</i> (g)	Triethanolamin (kapky)	rychlost mlýnku (otáčky/min)	doba mletí materiálu (s)
Cement	15	1	2	340	6

3.4.2 Lisování

3.4.2.1 Kompaktní kombinovaný mlýn a lis Centaurus

Při přípravě vzorku kombinovaným mlýnem a lisem lze vzorek automaticky lisovat po mletí vzorku s intenzifikátorem. Pro lisování do ocelových kroužků o průměru 35 mm bylo možno měnit parametry zobrazené v tabulce 7. V této tabulce jsou uvedeny také nastavitelné funkce čištění mlýnku, které probíhá během lisování vzorku.

Tabulka 7: Volitelné parametry lisování a čištění mlýna probíhající paralelně s lisováním, minimální a maximální nastavitelné hodnoty

Pořadové číslo operace	Recipe name	Jméno receptury	MIN	MAX
14	Press force (t)	Síla tlaku (t)	7	20
15	Press time (s)	Doba působení tlaku (s)	2	120
16	Press force ramp up (s)	Rozjetí rampy nahoru (s)	2	120
17	Press force ramp down (s)	Rozjetí rampy dolů (s)	2	120
18	Small Spoon	Malá lžička		
19	Maingrind 2 active	Aktivace hlavního mletí 2 (ano/ne)		
20	Minimum filling speed (rpm)	Minimální rychlost plnění (otáčky/min)	0	1 400
21	Filling speed ramp up time (rpm)	Rychlost náběhu rampy k plnění (otáčky/min)	1	1 000
22	Cleaning time Mill (s)	Doba čištění mlýna (s)	5	120
23	Cleaning speed Mill (rpm)	Rychlost čištění mlýna (otáčky/min)	200	1400
24	Lower Piston cleaning time (s)	Doba čištění dolního pístu (s)	1	> 10 000
25	Upper Piston cleaning cycles (s)	Cyklus čištění horního pístu (s)	1	1 000
26	Ringblowing cycles (s)	Cyklus profukování kroužků (s)	0	> 10 000

Dalšími volitelnými hodnotami jsou časy najíždění rampy lisu nebo čištění lisu. Vzorek lze do přístroje dávkovat buď tzv. „malou“ lžičkou nebo tzv. „velkou“ lžičkou. Vzniklé tablety dosahují tloušťky 4 mm.

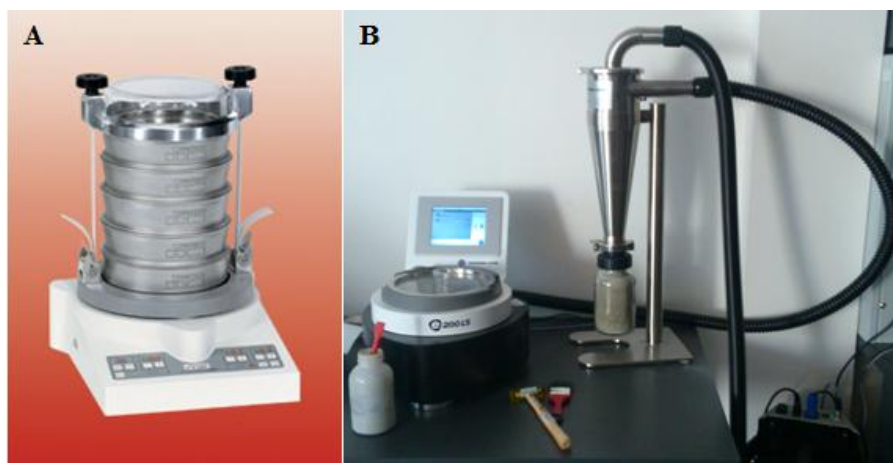
3.4.2.2 Tabletovací lis Herzog

K přípravě vzorku „starým způsobem“ byl využíván tabletovací lis Herzog. Síla tlaku při lisování je 20 t.

Kompaktní kombinovaný mlýn a lis Centaurus, planetový mlýnek Retsch i tabletovací lis Herzog byli používány v závodu Mokrá, CMC a.s.

3.4.3 Sítové třídění

Některé vzorky byly po mletí na Centaurovi rozděleny na sítěch. Cílem bylo získat vzorek o velikosti zrn do 20 µm. Frakce 1 – 20 µm byla získána prostřednictvím vzduchové prosévačky Alpine E 200 LS (obr. 8).

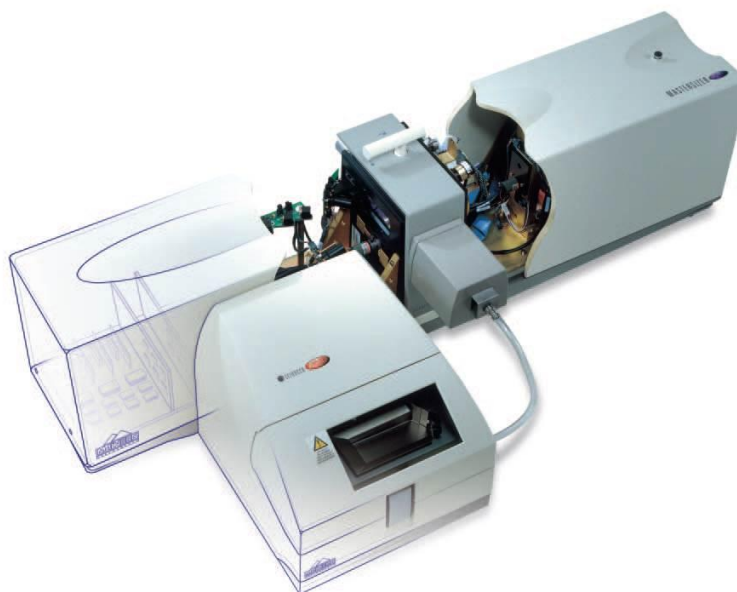


Obr. 8: *Síťovačka Retsch(A), vzduchový třídič Alpine s cyklonem (B)*

Vzorkem v síťovačce Alpine pohybuje pouze proud vzduchu. Z rotující trysky vystupuje ostrý proud vzduchu, který kontinuálně profukuje síto a zaručuje tak jeho stálou průchodnost. Vzduchový třídič umožňuje získat velikosti částic vzorku v rozsahu $10\ \mu\text{m}$ – $4\ \text{mm}$. Síťovačka byla napojena na cyklon, pod kterým se sbírala podsítná frakce, vzduch byl odsáván vysavačem. Sítování probíhalo při tlaku $2\ 500\ \text{Pa}$ po dobu 5 minut. K rozdělení frakcí $20 - 45\ \mu\text{m}$ a $45 - 63\ \mu\text{m}$ byla použita síťovačka Retsch, velikost sít byla tedy 45 a $63\ \mu\text{m}$.

3.4.4 Laserová difrakce

Použitým přístrojem k měření distribuce velikosti částic byl laserový analyzátor. Ten je kvůli nenáročné obsluze nejvyužívanějším v průmyslu. Laserový granulometr Malvern Mastersizer 2000 slouží k měření distribuce velikosti zrn o velikosti $0,02$ až $2\ 000\ \mu\text{m}$. Přístroj je zobrazen na obrázku 9.



Obr. 9: *Laserový analyzátor velikosti částic Mastersizer 2000*

Měření bylo provedeno suchým způsobem. Vzorky byly umístěny do polypropylenových kelímků a automaticky měřeny. Při měření vedl proud vzduchu částice přes analyzační oblast

do vysavače. V analyzační oblasti došlo k ohybu (difrakci) laserového paprsku. Úhel ohybu světla je nepřímo úměrný jejich velikosti. Čím je částice menší, tím se zvyšuje difrakční úhel a současně se snižuje intenzita záření.

Distribuce velikosti částic byla pro některé vzorky změřena i laserovým granulometrem Malvern Mastersizer 3000 kvůli lepší dispergaci vzorku.

Výstupem tohoto měření mohou být integrální nebo diferenciální distribuční křivky. Pro přehlednost a rychlé porovnání může být pro charakterizaci systému použita jedna číselná hodnota, např. charakteristika polohy (aritmetický průměr, hustota povrchu, měrný povrch) a charakteristika variability (rozptyl, variační rozpětí). [18]

3.4.5 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Rentgenová fluorescenční analýza je kvantitativní i kvalitativní metodou. Metoda je využívána v průmyslu pro přesnou, spolehlivou, opakovatelnou, rychlou a nedestruktivní analýzu a možnost měření látek ve všech skupenstvích.

Výstupem z XRF analýzy jsou spektra. U moderních spektrometrů je spektrum automaticky generováno počítačem i s případnou identifikací spektrálních čar. Kvalitativní složení vzorku se určí na základě charakteristických linií, což je u moderních spektrometrů řešeno softwarem spektrometru. Vyhodnocení spektrálních čar pro kvantitativní analýzy zahrnuje následující operace:

- vyhodnocení intenzity čáry – integrace plochy pod píkem korigovaná na spojitě pozadí spektra.
- přepočítání naměřené intenzity na koncentrace – metody absolutní nebo metody využívající standardů [21]

Pro experiment byl použit XRF analyzátor PANalytical typu AXIOS. Tento přístroj je zobrazen na obrázku 10.



Obr. 10: XRF analyzátor PANalytical, typ AXIOS

Připravené tablety lze vkládat do rentgenu ručně, samotnou analýzu je pak možné taktéž spouštět automaticky. Automatické spouštění znamená synchronizaci kombinovaného mlýnu

a lisu Centaurus s rentgenem a celou přípravu vzorku společně s rentgenovou analýzou zadávat v osobním počítači.

3.4.6 Zkouška v tahu za ohybu

Vzorek cementu lisovaný do kroužku (tableta) se chová jako křehké materiály, je tedy jeho namáhání sledováno v oblasti pružných deformací, po kterých následuje lom. Při pružné deformaci je prodloužení přímo úměrné napětí působícímu na materiál. To popisuje Hookův zákon. Pevnost v tahu za ohybu je udávána v MPa.

Při testování se měří deformace vzorku v závislosti na působící síle (zvyšujícím se zatížení). Z výsledků je možné určit maximální ohybové napětí, Youngův modul pružnosti nebo prostřednictvím změřených rozměrů vzorku a působící síly zjistit ohybové napětí. Vztahy těchto veličin jsou vyjádřeny Hookovým zákonem:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \cdot l}{S \cdot \Delta l} \quad (3)$$

kde σ napětí v tahu (Pa), E modul pružnosti v tahu (Pa), ε relativní prodloužení, F síla působící kolmo na plochu S ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), l původní délka tělesa (mm), Δl prodloužení tělesa (mm).

Pro zjištění meze pevnosti v ohybu bylo nutné vyjmout tabletu z ocelového kroužku. Pro tento účel byl vyroben ocelový válec o průměru 34 mm a výšce 3 cm, který sloužil jako podložka (píst) pod cementovou tabletu. Nad ocelový kroužek se položil dutý válec o průměru 37 mm, na který již přímo působil hydraulický lis. Takto byla opatrně cementová tableta z kroužku vylisována a připravena pro měření pevnosti v ohybu.

Tablety (35 mm v průměru a přibližně 4 mm v tloušťce) byly testovány pomocí přístroje Instron (obrázek 11).



Obr. 11: Testovací přístroj INSTRON

Při testování byla použita tříbodová zkouška ohybem. Měřeny byly dvě řady po pěti stejně připravených vzorcích. Byl vybrán vzorek s nejjemnějším zrnitostním složením a paralelní vzorek s větší velikostí zrn. Z naměřených dat byly vypočtené průměrné hodnoty pevnosti, moduly pružnosti, ohybové napětí a protažení.

3.5 Speciální příprava vzorku

3.5.1 Parametry mletí a lisování

Optimalizace přípravy vzorku probíhala změnou parametrů mlýnku a lisu. 13 parametrů mlýnku je uvedeno výše v tabulce 5.

Hlavní měněné parametry byly rychlost hlavního mletí 1, doba hlavního mletí 1, počet kusů mlecí přísady v hlavním mletí 1. Kombinace měněných parametrů jsou uvedeny v tabulce 8 – 14. Parametry předemletí (rychlost předemletí, doba předemletí a počet kusů mlecí přísady při předemletí) slouží k zamezení kontaminace vzorků při přípravě různých materiálů. Tyto parametry neovlivňují granulometrii vzorku, a proto bylo jejich nastavení ponecháno podle doporučení výrobce.

Vzorky série A (tabulka 8) byly připravovány s různým obsahem mlecí přísady a konstantní dobou a rychlostí hlavního mletí, které byly doporučeny výrobcem. Materiál byl vkládán do „malé“ dávkovací lžičky kombinovaného mlýnu a lisu Centaurus, která dákovala materiál do mlýnku. Ihned po krátkém mletí a vyřazení slepého vzorku byl připravován hlavní vzorek. Slepý vzorek byl mlet při 1 300 otáčkách/min po dobu 30 s a s přidáním jednoho kusu mlecí přísady. Hlavní mletí v této sérii bylo prováděno při 1 300 otáček/min po dobu 150 s.

Tabulka 8: *Parametry mletí při přípravě vzorku k laserové difrakci – série A*

vzorek	1	3	4	6	7	9
	Speed Maingrind 1 (rpm)	Speed Pregind (rpm)	Maingrind 1 Time (s)	Pregrind Time (s)	Pills Maingrind 1	Pills Pregrind
A1	1300	1300	150	30	4	1
A2	1300	1300	150	30	3	1
A3	1300	1300	150	30	2	1
A4	1300	1300	150	30	1	1
A5	1300	1300	150	30	0	1

Vzorky série B (tabulka 9) byly mlety při změně rychlosti mletí za neměnné doby mletí 150 s a 3 ks mlecí přísady.

Tabulka 9: *Parametry mletí při přípravě vzorku k laserové difrakci – série B*

vzorek	1	3	4	6	7	9
	Speed Maingrind 1 (rpm)	Speed Pregind (rpm)	Maingrind 1 Time (s)	Pregrind Time (s)	Pills Maingrind 1	Pills Pregrind
B1	1400	1300	150	30	3	1
B2	1300	1300	150	30	3	1
B3	1200	1300	150	30	3	1
B4	1100	1300	150	30	3	1
B5	1000	1300	150	30	3	1
B6	900	1300	150	30	3	1
B7	800	1300	150	30	3	1
B8	700	1300	150	30	3	1
B9	600	1300	150	30	3	1
B10	500	1300	150	30	3	1

Série C (tabulka 10) byla připravována za účelem zjištění vlivu doby mletí na granulometrii při konstantní rychlosti mletí a počtu mlecích přísad.

Tabulka 10: *Parametry mletí při přípravě vzorku k laserové difrakci – série C*

vzorek	1	3	4	6	7	9
	Speed Maingrind 1 (rpm)	Speed Pregind (rpm)	Maingrind 1 Time (s)	Pregrind Time (s)	Pills Maingrind 1	Pills Pregrind
C1	500	1300	190	30	3	1
C2	500	1300	170	30	3	1
C3	500	1300	150	30	3	1
C4	500	1300	130	30	3	1
C5	500	1300	110	30	3	1
C6	500	1300	90	30	3	1
C7	500	1300	70	30	3	1
C8	500	1300	50	30	3	1

Série D byla připravena za účelem snížení doby mletí za současné zvýšení rychlost mletí. Cílem bylo prověřit možnost přípravy jemného vzorku za kratší čas. Volené parametry jsou v tabulce 11.

Tabulka 11: Parametry mletí při přípravě vzorku k laserové difrakci – série D

vzorek	1	3	4	6	7	9
	Speed Maingrind 1 (rpm)	Speed Pregind (rpm)	Maingrind 1 Time (s)	Pregind Time (s)	Pills Maingrind 1	Pills Pregind
D1	600	1300	130	30	3	1
D2	600	1300	110	30	3	1
D3	600	1300	90	30	3	1

Vzorky ze série E (tabulka 12) byly připravovány při 2 ks mlecí přísady a měněné rychlosti mletí.

Tabulka 12: Parametry mletí při přípravě vzorku k laserové difrakci – série E

vzorek	1	3	4	6	7	9
	Speed Maingrind 1 (rpm)	Speed Pregind (rpm)	Maingrind 1 Time (s)	Pregind Time (s)	Pills Maingrind 1	Pills Pregind
E1	900	1300	150	30	2	1
E2	800	1300	150	30	2	1
E3	700	1300	150	30	2	1
E4	600	1300	150	30	2	1
E5	500	1300	150	30	2	1

Vzorky série F (tabulka 13) byly připraveny s 2 ks mlecí přísady při 500 otáčkách za minutu při změně doby mletí.

Tabulka 13: Parametry mletí při přípravě vzorků k laserové difrakci – série F

série	sample	1	3	4	6	7	9
		Speed Maingrind 1 (rpm)	Speed Pregind (rpm)	Maingrind 1 Time (s)	Pregind Time (s)	Pills Maingrind 1	Pills Pregind
F1	X011	500	1300	190	30	2	1
F2	X011	500	1300	170	30	2	1
F3	X011	500	1300	150	30	2	1
F4	X011	500	1300	130	30	2	1
F5	X011	500	1300	110	30	2	1

Vliv na granulometrické složení vzorku byl zkoušen i rozdělením mletí na hlavní mletí 1 a hlavní mletí 2, aby součet doby mletí dával dobu mletí vzorku připraveného hlavním mletím

1. Rychlosti mletí byly stejné. Výsledek po laserové difrakci se příliš nelišil, proto nebylo dále při přípravě vzorků hlavní mletí 2 aktivováno. Tabulka 14 ukazuje hodnoty, které doporučil výrobce a které nebyly měněny.

Tabulka 14: Parametry použité pro všechny vzorky

2	5	8	10	11	12	13
Speed Maingrind 2 (rpm)	Maingrind 2 Time (s)	Pills Maingrind 2	Empty Time Maingrind (s)	Empty Time Pregrind (s)	Filling Speed (rpm)	Emptying Speed (rpm)
x	x	x	30	25	650	300

Pro lisování byla zkoušena řada parametrů. Výsledky byly neuspokojivé. Při síle lisovacího tlaku ≤ 15 t byla připravená tableta často prasklá, pokud prošla podtlakovou zkouškou tablet vzorku přístroje. Významným parametrem je operace 10 Empty Time Maingrind (s), který ovlivňuje množství materiálu, které bude stlačeno do kroužku. Konstantní objem vzorku analyzovaného XRF je pro přesnou analýzu doporučený.[30] Receptura nastavení parametrů lisování, které jsou uvedeny v tabulce 15, byla ověřena jako vhodně nastavená pro vznik celistvé tablety, která nebude náchylná k prasknutí. To je podmíněno také přidáním mlecí přísady, která plní také funkci pojiva, k hlavnímu mletí. Bez mlecí přísady se celistvá tableta prakticky nepřipraví.

Tabulka 15: Hodnoty pro lis a čištění mlýnu při lisování tablet

Číslo operace	Parametr – anglicky	Parametr - česky	Hodnota pro měření
14	Press force (t)	Síla tlaku (t)	20
15	Press time (s)	Doba působení tlaku (s)	25
16	Press force ramp up (s)	Rozjetí rampy nahoru (s)	30
17	Press force ramp down (s)	Rozjetí rampy dolů (s)	30
18	Small Spoon	Malá lžička	
19	Maingrind 2 active	Aktivace hlavního mletí 2 (ano/ne)	
20	Minimum filling speed (rpm)	Minimální rychlost plnění (otáčky/min)	650
21	Filling speed ramp up time (rpm)	Rychlost náběhu rampy k plnění (otáčky/min)	10
22	Cleaning time Mill (s)	Doba čištění mlýna (s)	30
23	Cleaning speed Mill (rpm)	Rychlost čištění mlýna (otáčky/min)	1100
24	Lower Piston cleaning time (s)	Doba čištění dolního pístu (s)	5
25	Upper Piston cleaning cycles (s)	Cyklus čištění horního pístu (s)	5
26	Ringblowing cycles (s)	Cyklus profukování kroužků (s)	5

3.5.2 Příprava vzorku pro měření granulometrie

Pro laserovou difrakci bylo připraveno několik sérií vzorků při parametrech mletí zobrazených v kapitole 3.5.1 v tabulkách 8 až 14. Jeden vzorek pro tuto analýzu vážil 12 g.

Přičemž k získání tohoto vzorku bylo třeba mlít dvakrát. Vzorek byl před mletím sušen po dobu 1 hodiny při 100 °C. Mlecí přísada byla dávkována podle aktuální série (viz výše). Hmotnost jedné mlecí přísady byla 0,3322 g.

3.5.2.1 Opakovatelnost

Kvůli ověření přesnosti výsledku granulometrického složení bylo měření opakováno desetkrát. Opakovatelnost měření představuje shodnost měření v podmínkách opakovatelnosti. To jsou podmínky, kdy nezávislé výsledky měření získává stejný operátor stejnou metodou, stejným měřicím prostředkem, ve stejném místě měření a v co nejkratším časovém rozmezí. Vzorek C2 měl největší podíl částic menších než 50 µm. K tomuto měření byl použit cement CEM I 52,5 R.

3.5.3 Příprava vzorku pro rentgenovou fluorescenční analýzu

Rentgenovou fluorescenční analýzou byly měřeny vzorky C2 (s největším podílem jemných částic) a A1 (s nejmenším podílem jemných částic). Pro oba typy bylo připraveno 10 vzorků. Nejmenší podíl jemných částic měl vzorek A5, avšak nebylo možné za stejných podmínek nastavení lisu připravit tabletu.

3.5.3.1 „Nový způsob přípravy“ (*kombinovaný mlýn a lis Centaurus*)

K přípravě vzorku pro rentgenovou analýzu bylo mleto 6 g cementu. Cement byl lisován do ocelových kroužků o průměru 35 mm. Následovalo měření na XRF.

3.5.3.2 „Starý způsob přípravy“ (*planetový mlýnek, tabletový lis*)

Několik vzorků bylo připraveno „starým“ způsobem, tedy mletím v kulovém planetovém mlýnku Retsch a lisováním do hliníkových misek. 15 g cementu bylo s přídavkem 1 g celulózy a 2 kapkami triethanolaminoalkoholu mleto po dobu 6 minut při 340 otáčkách za minutu. Při mletí bylo použito 40 mlecích těles. Následně byl cement lisován do hliníkových misek tabletovacím lisem Herzog při síle lisování 20 t.

3.5.3.3 Analýza vzorku po rozdělení na sítěch

Vzorky byly na sítích rozdělovány za účelem zjistit přesnost XRF analýzy zrna menšího než 20 µm a zrna o velikosti 20 – 45 µm. K síťové analýze byly použity dva vzorky: vzorek C2, u kterého byl získán největší podíl částic menších 50 µm a vzorek A1, který měl nejhrubší zrna (které ještě bylo možné lisovat do kroužku). Použitá síta byla o velikosti ok 20, 45 a 63 µm. Pro vzorek C2 i A1 bylo třeba připravit přibližně 10 g pomletého cementu pro každou frakci.

3.5.4 Příprava vzorku pro zkoušky v tahu za ohybu

Vzorek ve formě tablety v ocelovém kroužku je během XRF analýzy vystaven působení vakua. Vzorek pro XRF analýzu tedy musí odolat působení podstatně nižšího tlaku než při normálním atmosférickém tlaku. Tableta z cementu se chová jako křehké materiály a sledujeme tedy namáhání v oblasti pružných deformací, po kterých následuje lom.

Zkoušky v tahu za ohybu byly provedeny pouze pro vzorky připravené na kombinovaném mlýnu a lisu Centaurus. Byly vybrány dvě receptury mletí s výrazným rozdílem

v granulometrickém složení (C2 a A1). Byly připraveny dvě řady vzorků po 5 kusech se stejným nastavením lisu jako při přípravě vzorků na rentgenovou analýzu.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

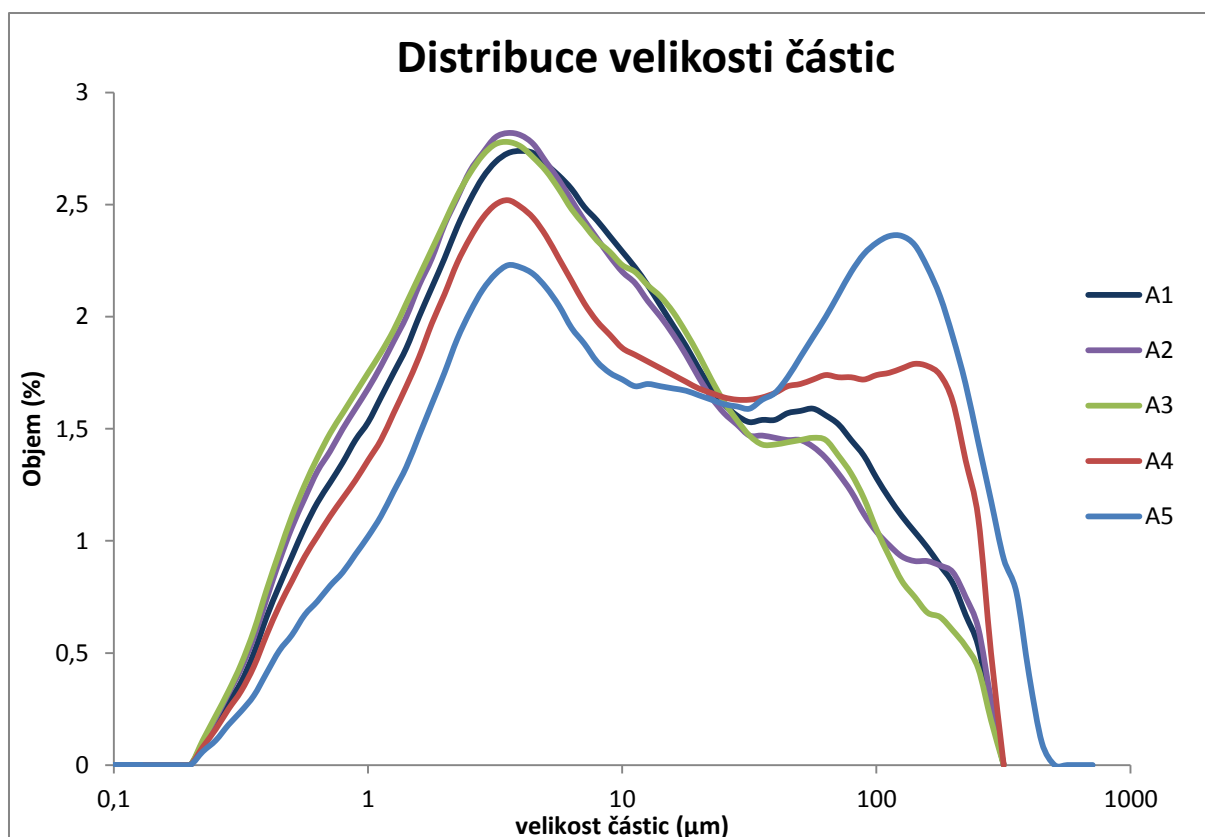
V následující kapitole je dodrženo označení vzorků dle experimentální části, tedy:

- Série A – změna počtu intenzifikátorů při konstantní rychlosti a době mletí
- Série B – změna rychlosti mletí při konstantním počtu intenzifikátorů (3ks) a době mletí
- Série C – změna doby mletí při konstantním počtu intenzifikátorů (3ks) a rychlosti mletí
- Série D – změna doby mletí při konstantním počtu intenzifikátorů (3ks) a při 600 ot/min
- Série E – změna rychlosti mletí při konstantním počtu intenzifikátorů (2ks) a při konstantní době mletí
- Série F – změna doby mletí při konstantním počtu intenzifikátorů (2ks) a konstantní rychlosti mletí.

4.1 Vyhodnocení laserové analýzy velikosti částic

Cestou k přesné XRF je zastoupení zrn o nízké velikosti a homogenita vzorku. Doporučení velikosti zrn do 40 μm bylo ve zdrojích [21] a [26], do 30 μm pak v [30] a [31], Petr Bezdička (akademie věd) dokonce doporučuje velikost zrn pod 20 μm . Tato práce vyšetřuje dosažení přesné XRF analýzy ziskem co nejvyššího podílu zrn do velikosti 50 μm . Této jemnosti má být dosaženo nastavením 20 parametrů mlýnku a lisu. Granulometrie je zkoušena za použití laserové difrakce. Data z laserové difrakce ukazují objemový podíl částic o určité velikosti zrna.

Série A vzorků cementu s **různým počtem mlecích přísad** na obrázku 12 ukazuje relativně velkou četnost zrn o velikosti 15 až 100 μm . Rychlost hlavního mletí 1 (1300 ot/min), doba hlavního mletí 1 (150 s) a 3 ks mlecí přísady byly doporučeny výrobcem.



Obr. 12: Diferenciální rozdělovací funkce řady vzorků s různým počtem intenzifikátorů, série A

Největší podíl největších zrn (tedy největší hrubost) **vykazuje vzorek A5**, tedy **vzorek bez mlecí přísady**, což se dalo kvůli velkému zahřívání tohoto typu mlýnku předpokládat. Podobný výsledek platí pro vzorek A4 (1 kus mlecí přísady). **Neočekávaným zjištěním je větší četnost hrubšího zrna u vzorku se 4 kusy mlecí přísady (A1) než při počtu 2 (A3) nebo 3 (A2) intenzifikátorů.** Z toho plyne, že s rostoucím množstvím mlecí přísady roste podíl zrn o velikosti do 50 μm až do určité hodnoty. Tyto závislosti mohou být dalším pokračováním této práce.

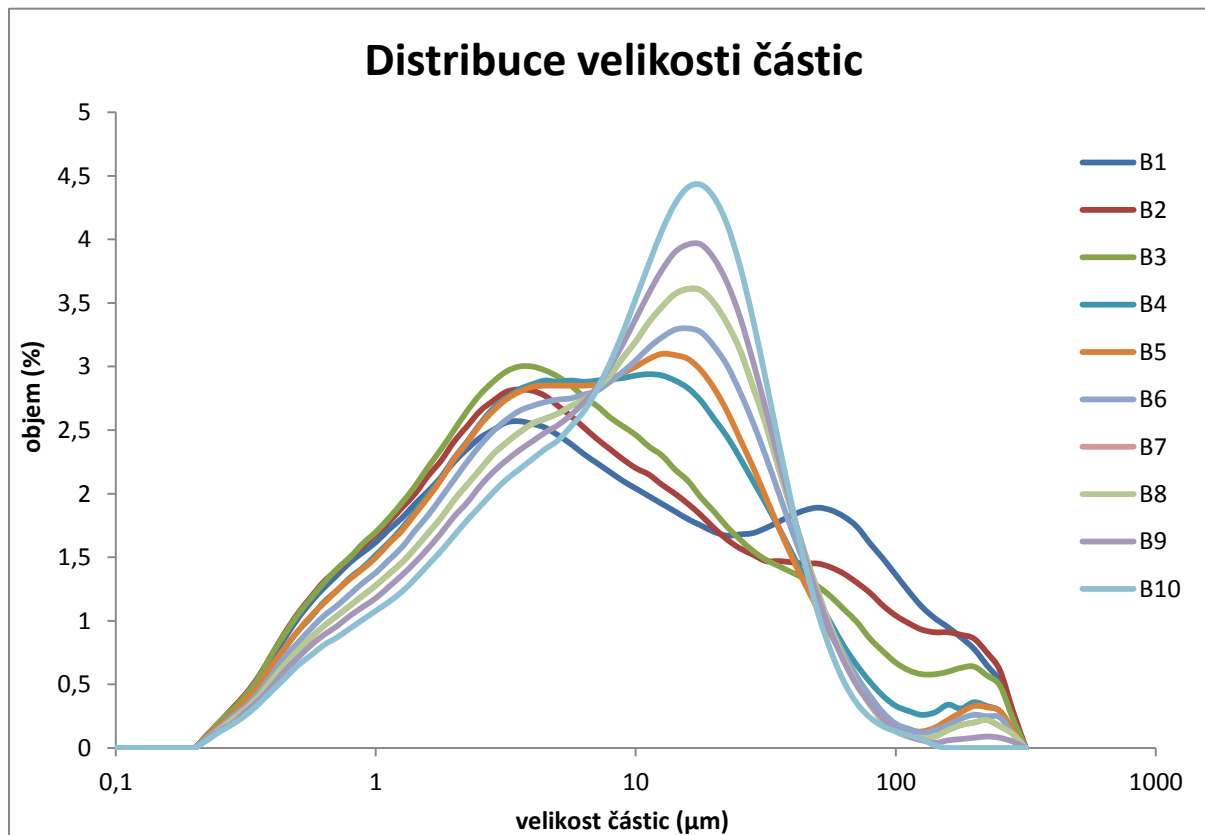
Jelikož by pro účely laboratoře jakosti a kvality mohla být dostačující jemnost cementů pod 50 μm , je v tabulce 16 uvedeno procentuální zastoupení částic o velikosti menší než 50 μm pro sérii A. Parametry přípravy jsou v tabulce 8 a v tabulce 14 v experimentální části práce.

Tabulka 16: Procentuální podíl zastoupení částic s velikostí do 50 μm - série A

Vzorek	A1	A2	A3	A4	A5
% pod 50 μm	83,77	85,40	86,57	76,21	67,41

Jak je patrné již z distribuční křivky této série, **jemnost těchto vzorků není dostatečná.** Výstup z laserového granulometru je v příloze 1. V tomto grafu je zobrazena i distribuční křivka (oranžová) vzorku, který nebyl upraven mletím před lisováním.

V případě vzorků série B (obr. 13) byly použity 3 ks mlecí přísady, jelikož měl tento výsledek v předchozí sérii největší podíl nejmenějších zrn. Série B obsahuje **změny rychlosti otáček mletí**.



Obr. 13: Granulometrické křivky série B při změně rychlosti mletí

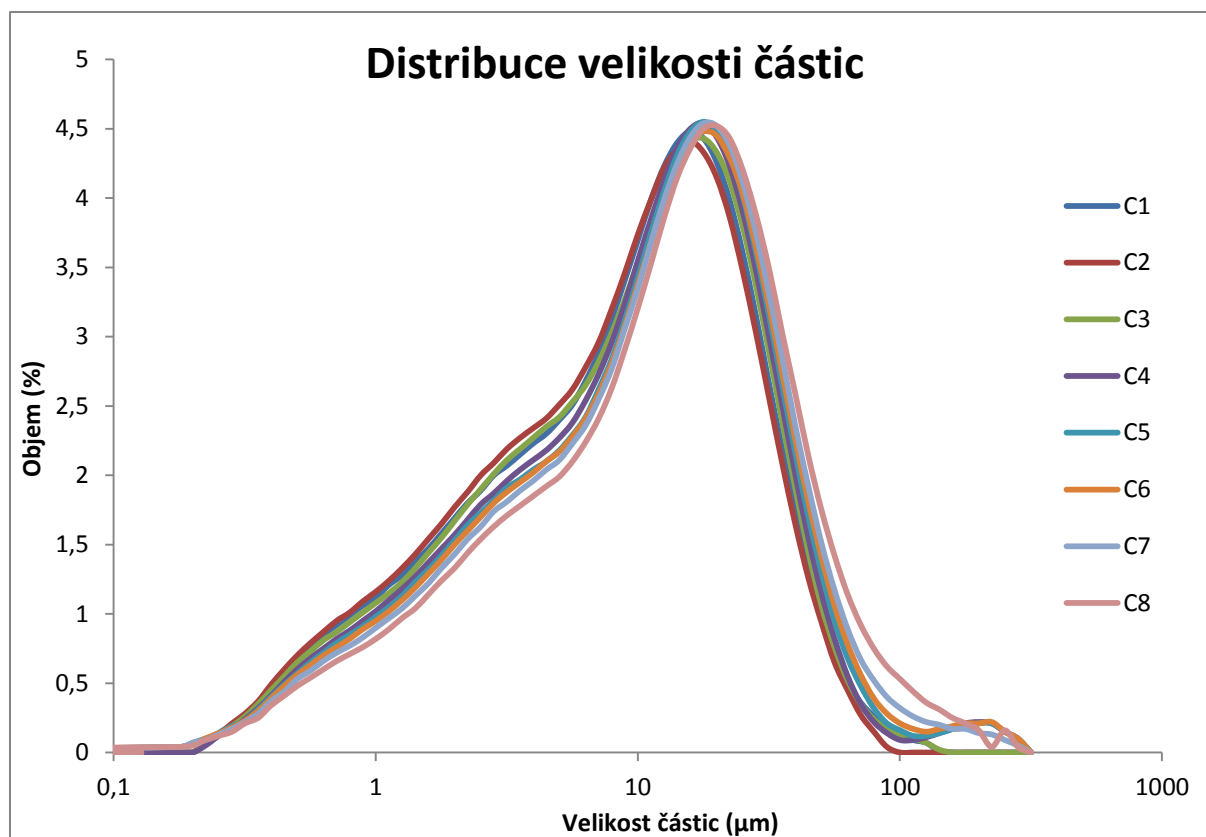
V sérii B je pozorováno **hrubší zastoupení zrn u vzorků, které byly připravovány při vyšších otáčkách mletí**, což bylo způsobeno **reaglomerací materiálu**. Při 1 400 ot/min (B1) je tento jev nevíce patrný u této série. **Při poklesu otáček nastává plynulé snižování velikosti zrn** a to až k 500 otáčkám za minutu (B10). Výstup z laserového granulometru je v příloze 2. Tabulka 17 ukazuje procentuální množství zrn menších než 50 μm . Vzorek B10 obsahuje této frakce 97,64%.

Tabulka 17: Procentuální podíl zastoupení částic s velikostí do 50 μm - série B

Vzorek	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
% pod 50 μm	82,74	85,40	89,51	91,08	93,71	95,00	95,19	95,90	96,57	97,64

Tento výsledek, kdy se zvyšující se rychlostí otáček se zvyšuje hrubost zrn, je očekávaný vzhledem k používanému excentrickému mlýnu, v němž během mletí dochází k silnému zahřívání materiálu. [6]

Řada vzorků C (obr. 14), ukazuje změny křivek v závislosti na **změně doby mletí**.



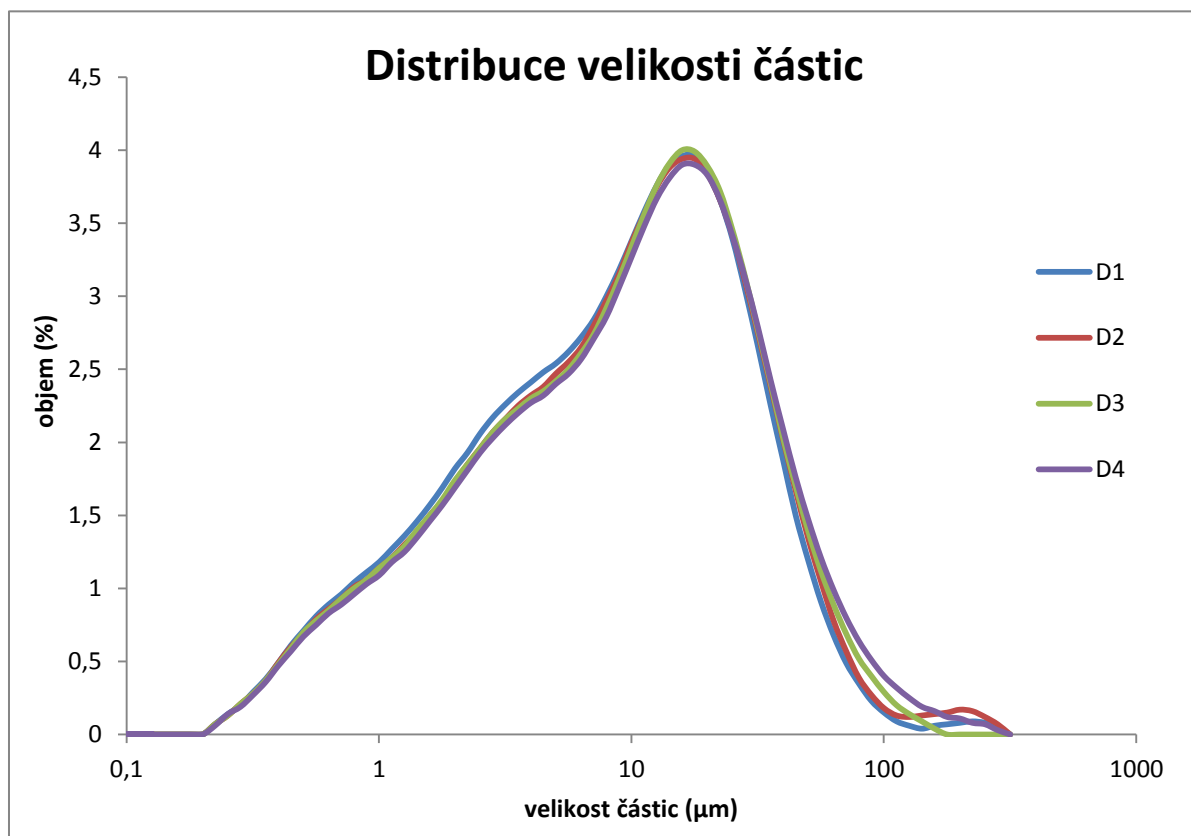
Obr. 14: *Granulometrické křivky série C při změně doby mletí*

Tato série byla připravována při rychlosti mletí 500 ot/min a s přidáním 3 ks mlecí přísady. **Největšího podílu zastoupení nejmenších zrn** (tedy pod 50 μm) bylo dosaženo **při době mletí 170 s, 98,44 % zrn bylo do velikosti 50 μm** . Při 190 s již opět docházelo k reaglomeraci materiálu, jelikož zrn do velikosti 50 μm bylo 96,43 %, což je 2% rozdíl výsledku ve srovnání s dobou mletí 170 s. Výstup z laserového granulometru je v příloze 3. Procentuální vyčíslení frakce 1 – 50 μm je v tabulce 18.

Tabulka 18: *Procentuální podíl zastoupení částic s velikostí do 50 μm - série C*

Vzorek	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
% pod 50 μm	97,67	98,44	97,64	96,43	95,79	95,15	94,60	92,65

Série D (obr.15) vyšetřuje, **zda je možné snížit dobu mletí za zvýšení otáček** než v sérii C, kdy mletí probíhalo při 500 ot/min.

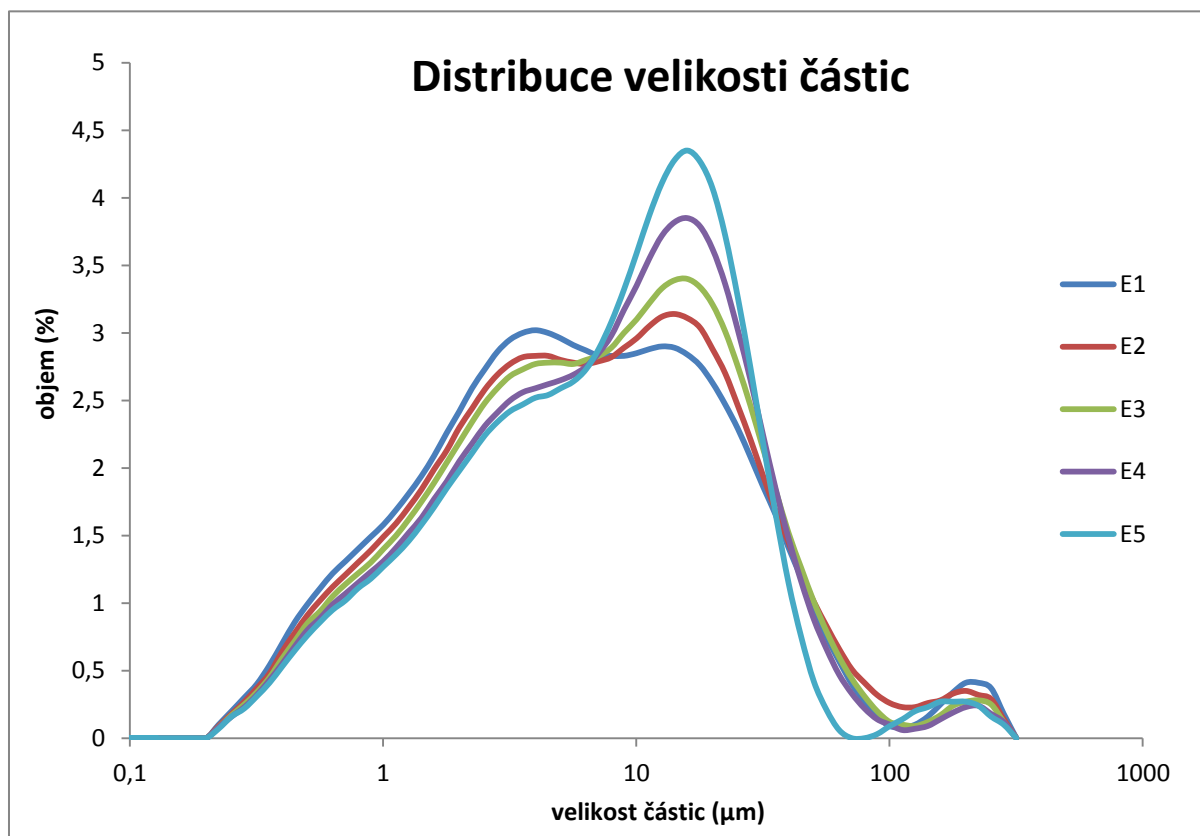


Obr. 15: *Granulometrické křivky série D, snížení doby mletí za zvýšení rychlosti mletí*
Mletí probíhalo při 600 ot/min a doba mletí byla snížena s krokem 20 s. Při této změně však **nebylo dosaženo většího podílu jemných zrn** než v sérii C (tabulka 19).

Tabulka 19: *Procentuální podíl zastoupení částic s velikostí do 50 μm - série D*

Vzorek	D1	D2	D3	D4
% pod 50 μm	96,57	95,57	95,62	94,12

V sérii vzorků E (obr. 16) sledujeme změnu rychlosti mletí při snížení množství intenzifikátoru.



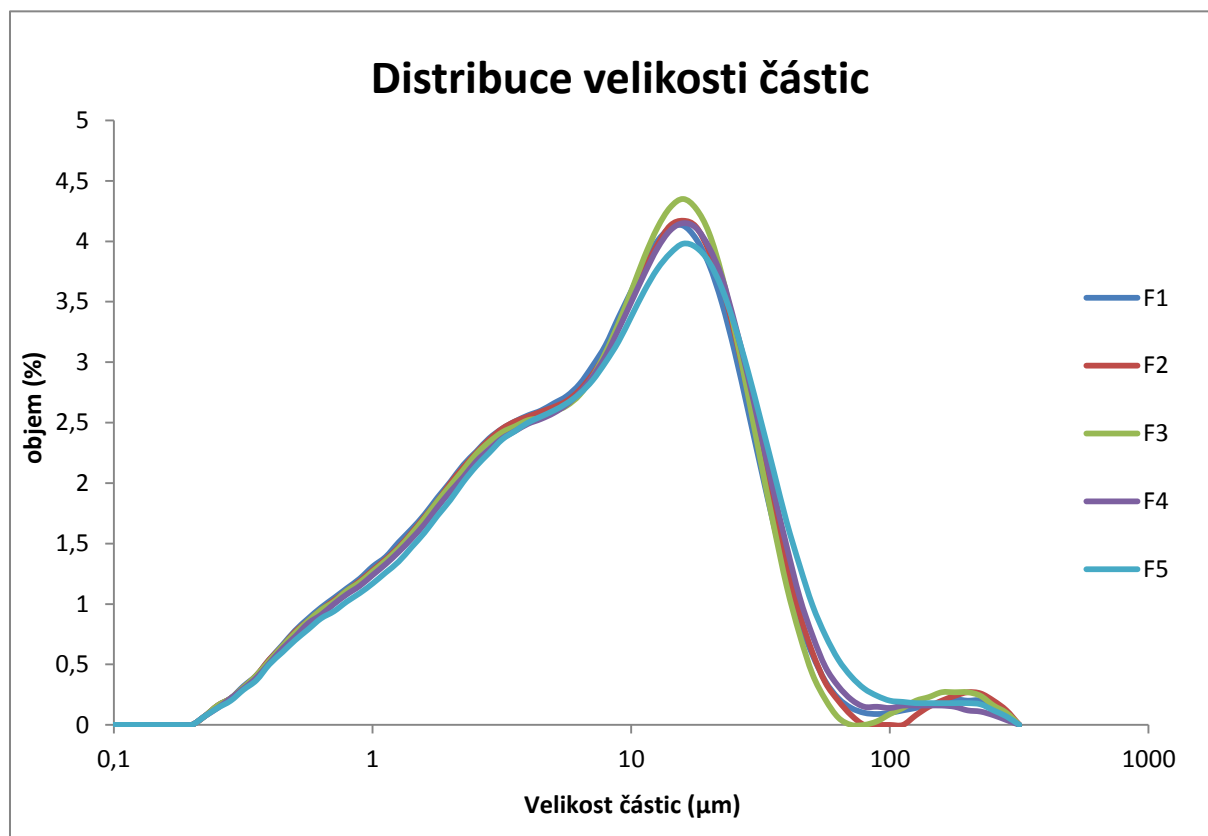
Obr. 16: Granulometrické křivky série E, změna rychlosti mletí při 2 ks intenzifikátoru

Vzorek E1 měl největší zastoupení zrn o velikosti menší než 50 μm . To bylo způsobeno nejnižší rychlostí mletí (500 ot/min) a již v sérii B se ukázalo, že se vzrůstající rychlostí mletí se zvyšuje hrubost materiálu. **Podíl jemného zastoupení byl relativně velký** (tabulka 20), avšak **nebylo dosaženo takové jemnosti jako u vzorku C2**.

Tabulka 20: Procentuální podíl zastoupení částic s velikostí do 50 μm - série E

Vzorek	E1	E2	E3	E4	E5
% pod 50 μm	97,73	96,76	95,90	94,58	95,46

Série F ukazuje granulometrické křivky vzorků, které byly mlety při 500 ot/min s **2 ks mlecí přísady** za změny doby mletí (obr. 17).



Obr. 17: *Granulometrické křivky série F, změna doby mletí při menším množství mlecí přísady*

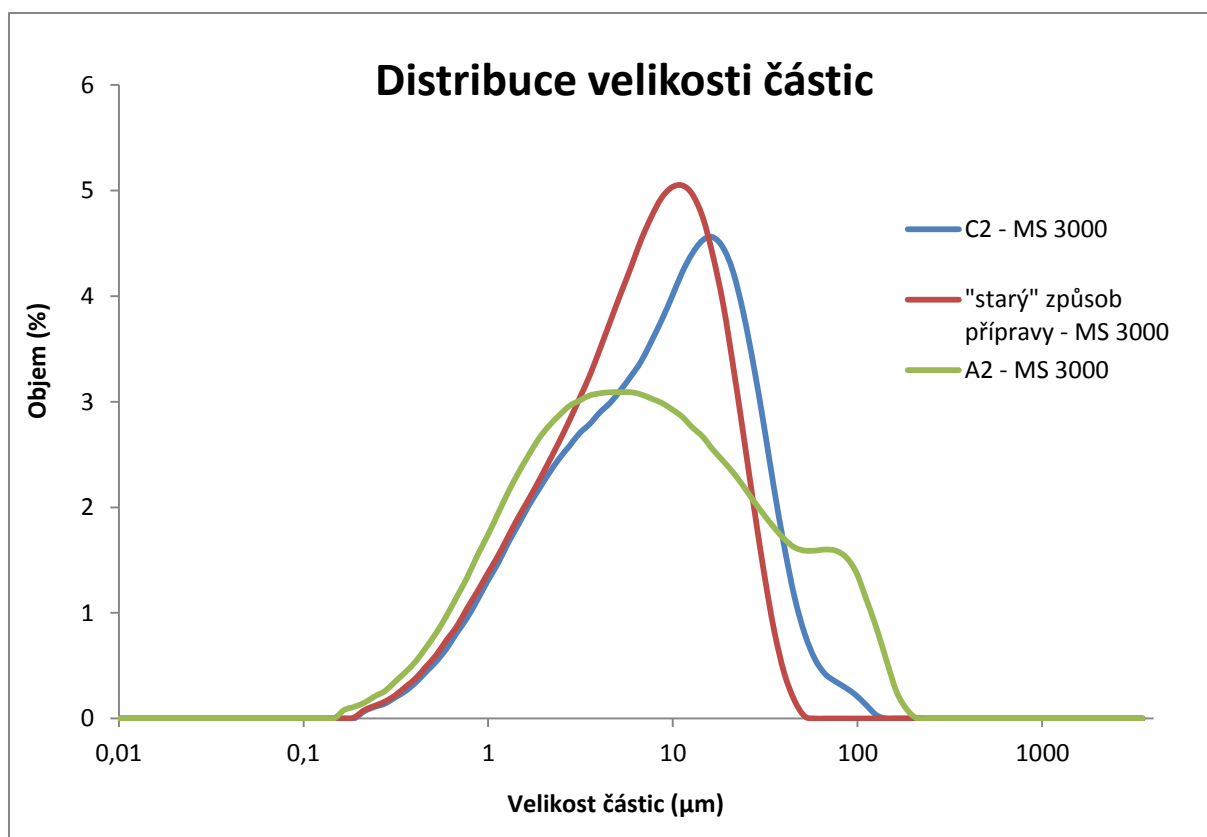
Vzorek F1 mletý po dobu 190 s má nejvyšší podíl zrn pod 50 µm. V sérii C byl tento výsledek vyšší při 170 s. V této sérii bylo dosaženo opět relativně velkého podílu částic o velikosti do 50 µm, avšak **nebylo dosaženo tak velkého podílu jako u vzorku C2**. Číselný výsledek ukazuje tabulka 21.

Tabulka 21: *Procentuální podíl zastoupení částic s velikostí do 50 µm - série F*

Vzorek	F1	F2	F3	F4	F5
% pod 50 µm	97,85	97,56	97,73	97,41	96,13

Největší podíl jemných zrn měl vzorek C2, který byl mlet po dobu 170 s při 500 otáčkách/min společně se 3 ks mlecí přísady. Granulometrická křivka tohoto „nejlepšího“ výsledku je v příloze 4. U tohoto vzorku byla následně provedena **opakovatelnost měření** laserovou difrakcí. Těchto deset křivek je shrnuto v příloze 5.

Srovnání granulometrických křivek prášku připraveného „starým“ způsobem na laboratorním mlýnku Retsch, cementu připraveného **podle receptury doporučené výrobcem** a cementu připraveného „**novým**“ **způsobem** laboratorním systémem Centaurus za použití receptury mletí pro největší podíl částic o jemnosti do 50 µm (C2) je na obr. 18. K měření těchto vzorků byl použit laserový granulometr Malvern 3000.



Obr. 18: Granulometrické křivky srovnávající „starý“ způsob přípravy, „nový“ způsob přípravy a způsob přípravy dle doporučení výrobce

Z grafu je patrné, že nejjemnější velikost zrna má vzorek připravený „starým“ způsobem přípravy na planetovém mlýnku. Vzorek připravený „novým“ způsobem přípravy za použití receptury C2 (nejjemnější) se v jemnosti přibližuje vzorku připravenému „starým“ způsobem. Vzorek připravený podle receptury doporučené výrobcem dosahuje pouze podílu 89 % zrn pod 50 μm.

Pro tyto tři receptury byla provedena opakovatelnost (viz. příloha 6) měření a výsledky byly proloženy do jednoho grafu. „Starý“ způsob přípravy byl takto proměřen 11x, „nový“ způsob přípravy 4x a způsob přípravy doporučený výrobcem 10x.

4.2 Vyhodnocení XRF

4.2.1.1 XRF analýza 10 nejjemnějších a 10 hrubších vzorků

Kvůli ověření vlivu velikosti částic na výsledky složení vzorku bylo XRF analýzou změřeno 10 tablet připravených dle receptury vzorku C2 (nejjemnější vzorek) a 10 tablet dle receptury A1 (nejhrubší vzorek, které je možné lisovat do kroužku). Nejhrubším vzorkem byl vzorek A5, ale kvůli absenci mlecí přísady nebylo možné tabletu v kroužku připravit, proto byl vybrán další vzorek s nejmenším podílem jemných zrn, tedy vzorek A1. Výsledky koncentrací a intenzit po XRF analýze jsou uvedeny v tabulce 22 pro vzorek C2 a v tabulce 23 pro vzorek A1. V tabulce jsou také zobrazeny směrodatné odchylky σ , které byly vypočítány v programu Microsoft Excel funkcí Smodch.

Tabulka 22: Výstup koncentrací z XRF – vzorek C2, deset opakování a – j

Vzorek	C2a	C2b	C2c	C2d	C2e	C2f	C2g	C2h	C2i	C2j	σ
Složení	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	
SiO ₂	19,76	19,95	19,96	20,03	19,91	19,97	19,95	19,95	19,93	19,90	0,07
Al ₂ O ₃	4,78	4,82	4,82	4,82	4,80	4,82	4,79	4,80	4,80	4,81	0,01
Fe ₂ O ₃	3,29	3,30	3,30	3,31	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30	0,00
CaO	64,65	65,07	65,14	65,30	65,06	65,07	65,04	65,10	65,07	65,00	0,15
MnO	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,00
TiO ₂	0,26	0,27	0,27	0,26	0,27	0,26	0,27	0,27	0,27	0,27	0,00
MgO	1,33	1,34	1,34	1,34	1,33	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33	0,00
K ₂ O	0,87	0,88	0,88	0,88	0,87	0,88	0,88	0,87	0,87	0,88	0,00
Na ₂ O	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,00
SO ₃	2,96	2,96	2,97	2,99	2,96	2,97	2,96	2,97	2,97	2,96	0,01
Cl	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00
Pb ₂ O ₃	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,00

Tabulka 23: Výstup koncentrací z XRF – vzorek A1, deset opakování a – j

Vzorek	A1a	A1b	A1c	A1d	A1e	A1f	A1g	A1h	A1i	A1j	σ
Složení	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	
SiO ₂	20,44	20,45	20,48	20,46	20,50	20,44	20,48	20,42	20,48	20,47	0,02
Al ₂ O ₃	4,83	4,83	4,83	4,84	4,85	4,83	4,85	4,83	4,82	4,83	0,01
Fe ₂ O ₃	3,31	3,30	3,31	3,31	3,31	3,31	3,31	3,30	3,30	3,31	0,00
CaO	65,46	65,59	65,58	65,52	65,61	65,55	65,52	65,45	65,59	65,51	0,05
MnO	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,00
TiO ₂	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,00
MgO	1,35	1,35	1,36	1,35	1,36	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	0,00
K ₂ O	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00
Na ₂ O	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11	0,12	0,11	0,11	0,12	0,12	0,01
SO ₃	2,41	2,41	2,42	2,40	2,41	2,40	2,41	2,40	2,40	2,41	0,01
Cl	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,00
Pb ₂ O ₃	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,00

Procentuální koncentrace jsou níže v příloze zobrazeny ve sloupcových grafech pro SiO₂ (příloha 7), Al₂O₃ (příloha 8), CaO (příloha 10) a Fe₂O₃ (příloha 9). V grafech jsou srovnány procentuální výtěžky vzorku C2 a A1.

Koncentrace SiO₂ se liší u jemnějšího a hrubšího vzorku o 1 % a koncentrace CaO se liší o 0,5 %. Výtěžky jsou nepatrně vyšší u hrubšího vzorku. Koncentračně vyšší výtěžek SiO₂ u vzorků A1 je pravděpodobně způsoben vyšší rychlostí otáček, při které je lépe pomletý oxid křemičitý, který se obecně obtížně mele na vyšší jemnost, a po analýze má tedy vyšší

koncentrační výtěžky. Jelikož jsou s větší jemností zrna očekávány vyšší koncentrační výtěžky vzorku, je tento výsledek způsoben nedostatečným rozdílem velikosti zrna. Nejjemnější vzorek má 98,44 % pod 50 μm , hrubší vzorek 83,77 % zrn pod 50 μm . Z důvodu vlivu ověření koncentračních výtěžků v závislosti na velikosti zrna byla tedy provedena síťová analýza.

Pro Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O , SO_3 , Cl , Pb_2O_3 nejsou patrné koncentrační rozdíly pro jemnější a hrubší vzorek.

V tabulce 24 je zobrazen koncentrační výtěžek XRF analýzy vzorku, připraveného na planetovém mlýnku Retsch, tedy starým způsobem přípravy. Jeho koncentrační výtěžky oxidu křemičitého i oxidu vápenatého jsou vyšší než výtěžky vzorku získaného novým způsobem přípravy. Výrazně se však koncentrační výtěžky analýzy neliší.

Tabulka 24: Koncentrační složení cementu po XRF analýze vzorku připravené „starým“ způsobem

Vzorek	Retsch
složení	c (%)
SiO_2	20,48
Al_2O_3	4,77
Fe_2O_3	3,25
CaO	64,68
MnO	0,17
TiO_2	0,27
MgO	1,42
K_2O	0,74
Na_2O	0,13
SO_3	2,82
Cl	0,05

4.2.1.2 XRF analýza po oddělení vzorku na sítěch

Kvůli ověření možných procentuálně vyšších výtěžků XRF analýzy vzorku o velikosti zrn do 20 μm byly připravené vzorky C2 a A1 rozděleny do tří frakcí a následně zanalyzovány. Oba tyto vzorky byly rozděleny na frakce 1 – 20, 20 – 45, 45 – 63 μm . Tabulka 25 zobrazuje výsledky XRF analýzy obou vzorků.

Tabulka 25: Výstup koncentrací z XRF – vzorky C2 a A1 rozdělené do frakcí

Vzorek (frakce)	C2 (< 20 µm)	C2 (20 - 45 µm)	C2 (45 - 63 µm)	A1 (< 20 µm)	A1 (20 - 45 µm)	A1 (45 - 63 µm)
složení	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)	c (%)
SiO ₂	20,6	19,66	19,1	20,96	20,51	20,6
Al ₂ O ₃	4,92	4,74	4,67	5,01	4,85	4,88
Fe ₂ O ₃	3,41	3,3	3,26	3,43	3,3	3,31
CaO	66,95	65,12	64,17	67,09	65,92	66,06
MnO	0,2	0,19	0,19	0,2	0,19	0,19
TiO ₂	0,3	0,27	0,26	0,48	0,27	0,27
MgO	1,37	1,32	1,29	1,4	1,36	1,38
K ₂ O	0,8	0,86	0,88	0,83	0,88	0,88
Na ₂ O	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
SO ₃	2,24	2,88	3,1	2,18	2,55	2,57
Cl	0,034	0,037	0,039	0,033	0,038	0,04

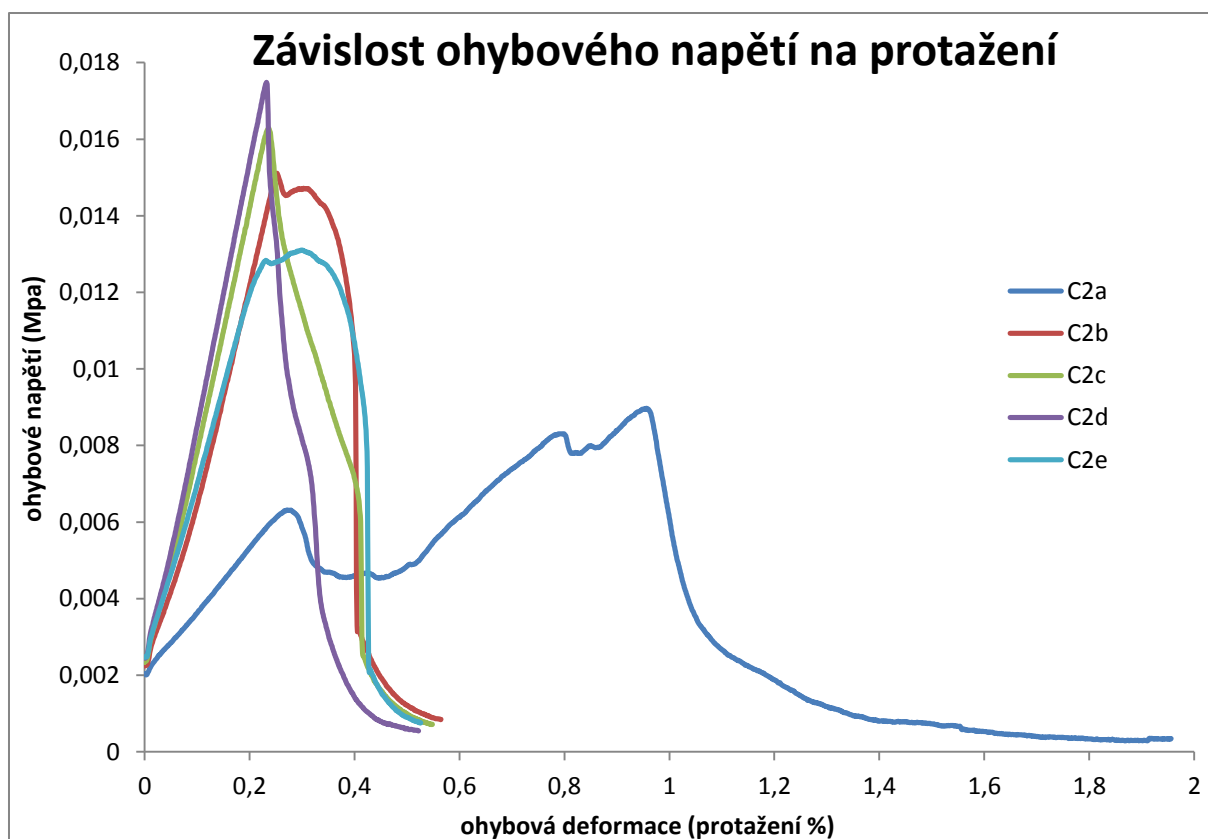
Obecně z výsledků vyplývá, že nejvyšší výtěžnost koncentrace má pro oba vzorky frakce se zrnem menším než 20 µm. Neplatí to pouze pro SO₃, Cl a K₂O, pro které jsou vyšší výtěžnosti koncentrací u frakcí 20 – 45 µm. Zajímavé je, že vzorek A1 frakce menší 20 µm má vyšší koncentrace než vzorek C2 frakce menší než 20 µm. Vzorek A1 byl mlet při 1300 ot/min 150 s s 4 ks mlecí přísady a vzorek C2 byl mlet při 500 ot/min 170 s s 3 ks mlecí přísady.

Výtěžky koncentrací však nejsou natolik výrazné, aby kontrola kvality výroby prodlužovala přípravu vzorku jeho tříděním na síť.

4.3 Mechanické zkoušky tablet

Vzorek v kroužku je v XRF vystaven působení vakua. Celistvost vzorku v kroužku je pozorována z hlediska tloušťky tablety, otěru či naprasknutí vzorku, také byly provedeny mechanické zkoušky pevnosti v tahu za ohybu.

Křivky deformace u 4 vzorků C2 z pěti (obr. 19) ukazují strmé stoupání oblasti pružné deformace.



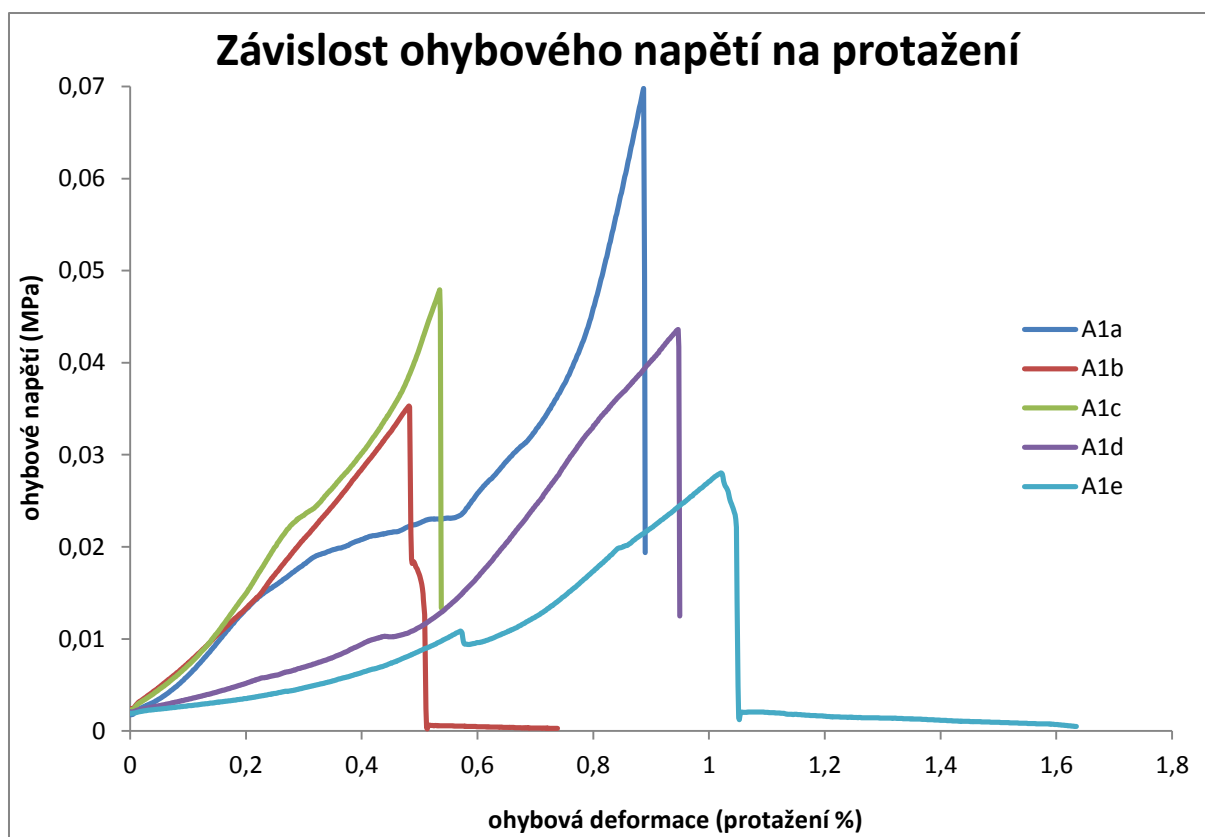
Obr. 19: Pevnost v tahu za ohybu tablet vzorku C2

Křivka vzorku C2a se naprosto liší, což bylo způsobeno nedokonalým vylisováním tablety z ocelového kroužku, po němž již byla tableta mírně nalomená. Moduly pružnosti a některé další charakteristiky jsou zobrazeny v tabulce 26.

Tabulka 26: Textový výstup mechanických zkoušek přístroje Instron – vzorek C2

Vzorek	Šířka (mm)	Tloušťka (mm)	Maximální ohybové napětí (MPa)	Zatížení při maximálním ohybovém napětí (N)	Modul pružnosti (GPa)
C2a	35,05	3,69	1,32	20,95	---
C2b	35,19	4,06	1,87	36,14	0,74
C2c	35,07	3,41	2,77	37,59	1,05
C2d	34,99	3,72	2,53	40,78	1,00
C2e	35,06	3,53	2,09	30,39	0,81
střední	35,07	3,68	2,11	33,18	0,90
standardní odchylka	0,0729	0,2457	0,5679	7,8025	0,1517

V případě vzorků A1 není znatelná oblast pružné deformace (obr. 20). U těchto tablet došlo brzy k lomu.



Obr. 20: Pevnost v tahu tablet vzorku A1

Nízké maximální ohybové napětí vzorků A1 je pro představu ukázáno v tabulce 27, moduly pružnosti jsou pouze orientační.

Tabulka 27: Textový výstup mechanických zkoušek přístroje Instron – vzorek A1

Vzorek	Šířka (mm)	Tloušťka (mm)	Maximální ohybové napětí (MPa)	Zatížení při maximálním ohybovém napětí (N)	Modul pružnosti (GPa)
A1a	35,03	4,83	6,30	171,63	0,77
A1a	35,03	4,37	3,81	84,97	0,89
A1c	35,00	4,44	5,03	115,57	1,01
A1d	35,05	4,34	4,77	104,96	0,93
A1e	35,00	4,85	2,51	68,86	---
střední	35,02	4,57	4,48	109,20	0,90
standardní odchylka	0,2168	0,5284	1,4167	39,2781	0,1004

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vyvinout metodiku pro přípravu tablety a její možné nasazení pro kontrolu kvality výroby cementu. Cílem bylo získat co nejpřesnější rentgenovou fluorescenční analýzu cementu. Jednalo se o optimalizaci přípravy vzorku o vhodné granulometrii a homogenitě mletím a lisováním cementu, současně nalezení vhodných podmínek pro zajištění vzniku neporušeného vzorku v podobě tablety.

Zvolený problém byl řešen úpravou dvaceti volitelných parametrů kombinovaného mlýnu a lisu Centaurus. Mletí bylo hodnoceno granulometrickým složením vzorku, které se měřilo pomocí laserové difrakce. Při změně parametrů bylo zjištěno několik poznatků. Se zvyšující se rychlostí otáček mletí byla snižována jemnost vzorku, což bylo způsobeno re-aglomerací. S prodlužující se dobou mletí se zvětšoval podíl jemných částic až do určité hodnoty doby mletí. Doba mletí nelze snížit se současným zvýšením rychlosti otáček, aby se dosáhlo větší jemnosti vzorku. Změnou volitelných parametrů byl získán nejjemnější vzorek s podílem 98,44 % o velikosti zrn pod 50 μm . Pro tento vzorek byla provedena opakovatelnost měření.

Pro optimalizaci lisování byla dále zkoušena řada nastavení parametrů. Při nastavení síly lisovacího tlaku < 15 t prakticky nebylo možné připravit celistvou tabletu. Při síle lisovacího tlaku 20 t a dobou působení tlaku 25 s spolu s obsahem intenzifikátoru byla připravena neporušená tableta o hladkém povrchu. Připravené vzorky v podobě lisované tablety v ocelovém kroužku byly proměřeny XRF přístrojem. Takto bylo změřeno 10 nejjemnějších a 10 nejhrubších vzorků. Více jemná frakce (částice menší 20 μm) získaná po rozdělení na sítích měla koncentrace vyšší než vzorek připravený pouze mletím (částice menší než 50 μm). Pro cementářskou praxi je však příprava mletím bez rozdělování na sítích vhodná pro získ přesné XRF analýzy a odchylka výsledků XRF analýzy po oddělení na sítích není tak významná, aby bylo potřeba prodlužovat dobu přípravy vzorku a pořizovat vzduchový třídič.

Zkoušky pevnosti lisovaných vzorků do kroužků byly provedeny pomocí trojbodových pevností v tahu za ohybu pro vzorky s nejjemnějším a s nejhrubším složením. U vzorků s hrubším složením dojde velmi snadno k lomu, plastická deformace je nepatrná. Jemné granulometrické složení je tedy vhodné i s ohledem na mechanickou odolnost vzorku při měření v rentgenu.

Všechny klíčové poznatky v literatuře byly diskutované a zhodnocené. Podařilo se získat maximálně možnou přesnou XRF analýzu kombinací 20 parametrů při přípravě vzorku. Připravené vzorky splňují požadavky granulometrické i otěrové a pevnosti lisovaného vzorku. Navržená optimalizace procesu přípravy vzorků byla použita v laboratoři pro kontrolu kvality výroby cementu v Českomoravském cementu a.s., závod Mokrý.

Možným pokračováním této práce by mohlo být vyvinutí metodiky pro optimální přípravu vzorku pro rentgenovou difrakci s použitím šetrného lisování (softpress), které bude respektovat přednostní orientace krystalu a mezikrystalové roviny. Dále mohou být objasněny příčiny vzniku aglomerací a možnosti jejich ovlivnění.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ČSN EN 197-1. *Cement: Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. 2. vyd. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [2] Českomoravský cement: HeidelbergCementGroup [online]. 2012 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: http://www.heidelbergcement.com/cz/cs/country/sluzby/ceskomoravsky_cement/index.htm
- [3] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988. ISBN 04-816-88.
- [4] ŠKVÁRA, F. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin: koroze cementu*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995, 184 s. ISBN 80-7080-225-1.
- [5] SVOBODA, L. *Stavební hmoty*. 1. české vyd. Bratislava: Jaga, 2004, 471 s. ISBN 80-807-6007-1.
- [6] MEDEK, J. *Mechanické pochody*. 2.vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1991, 187 s. ISBN 80-214-0277-6.
- [7] KATSIOTI, M., P.E. TSAKIRIDIS, P. GIANNATOS, Z. TSIBOUKI a J. MARINOS. Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance. *Science Direct: Construction and Building Materials* [online]. 2009, č. 5, 1954–1959 [cit. 2013-11-10]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.09.00. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061808002651>
- [8] HELÁN, V. *Rentgenová spektrometrie: Sborník přednášek z kursu*. 2. dopl. vyd. Český Těšín: THETA, 2005, 285 s. ISBN 80-863-8017-3.
- [9] TĚHNÍK, V. Přírodní suroviny v cementářském průmyslu. In: *Silika web: Internetový časopis silikátové společnosti* [online]. Praha, 2010 [cit. 2014-02-02]. Dostupné z: <http://www.silikaweb.cz/index.php/cs/suroviny/199-prirodni-suroviny-v-cementarskem-prumyslu>
- [10] PYTLÍK, P. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: Tisk RETIS, s.r.o., 2000. ISBN 80-214-1647-5.
- [11] Durability: Corrosion of Embedded Metals. In: *Concrete Technology* [online]. Portland cement association, 2013 [cit. 2013-11-03]. Dostupné z: http://www.cement.org/tech/cct_dur_corrosion.asp
- [12] GONDAL, M. A., A. DASTAGEER, M. MASLEHUDDIN, A. J. ALNEHMI a O. S. B. AL-AMOUDI. Detection of sulfur in the reinforced concrete structures using a dual pulsed LIBS system. *Optics* [online]. 2012, vol. 44, issue 3, s. 566-571 [cit. 2014-02-02]. DOI: 10.1016/j.optlastec.2011.09.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399211002556>
- [13] SUN, Ch., J. CHEN, J. ZHU, M. ZHANG a J. YE. A new diffusion model of sulfate ions in concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, vol. 39, s. 39-45 [cit.

- 2014-02-03]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.05.022. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812003674>
- [14] ZHANG, M., J. CHEN, Y. LV, D. WANG a J. YE. Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate–chloride ions. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, vol. 39, s. 26-32 [cit. 2014-02-03]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.05.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812003480>
- [15] COLLEPARDI, M. *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.
- [16] HeidelbergCementGroup. *Příručka technologa – beton – suroviny, výroba, vlastnosti*. 2013.
- [17] DINTER, O. *Drcení a mletí nerostných surovin*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1984. ISBN 04-413-84.
- [18] *Rentgenová spektrometrie*. Ostrava: Dům techniky ČSVTS Ostrava, 1979. ISBN 200929
- [19] *Metody přípravy a charakterizace práškových materiálů*. České Budějovice: Dům techniky ČSVTS České Budějovice, 1990. ISBN 245019
- [20] PABST, W., E. GREGOROVÁ. *Charakterizace částic a částicových soustav*. Praha: VŠCHT, 2007
- [21] ČERNOHORSKÝ, T., P. JANDERA. *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997, 218 s. ISBN 80-719-4114-X.
- [22] KOPLÍK, J. Rentgenová fluorescenční spektrometrie. In: *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2013-11-05]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>
- [23] RICHTER, J, P. STEHLÍK a T. SVĚŘÁK. *Chemické inženýrství I*. 1. vyd. Brno: VUT, 2004, 228 s. ISBN 80-214-2568-7.
- [24] JELÍNEK, E. *Moderní analytické metody v geologii*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2008. 77s. Dostupné také z: <http://www.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>.
- [25] SVĚŘÁK, T., C.G.J. BAKER a O. KOZDAS. Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing. *Science Direct: Minerals Engineering* [online]. 2013, 43-44, April, 52–57 [cit. 2013-11-10]. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.08.012. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687512002828>
- [26] PEDERSEN, S. T. a B. WEBER WISMANN. *Preparation of powder sample for X-ray analysis*. Heidelberg, 2011.
- [27] Chemical Analysis by X-Ray Fluorescence Methodology. In: *Ceramic Research Company* [online]. 2012 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: http://www.ceramic-research.com/articles_05.html
- [28] Index of Tomas Jirout - výuka. In: *ČVUT* [online]. 31. 11. 2006 [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://users.fs.cvut.cz/tomas.jirout/vyuka/hmz/>

- [29] Chemical Analysis by X-Ray Fluorescence Methodology. In: *Ceramic Research Company* [online]. 2012 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: http://www.ceramic-research.com/articles_05.html
- [30] DEMIR, F., G. BUDAK, E. BAYDAŞ a Y. ŞAHİN. Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 2006, roč. 243, č. 2, s. 423-428 [cit. 2013-12-10]. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.09.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X05017490>
- [31] SHALTOUT, A. A., B. WELZ a M. A. IBRAHIM. Influence of the grain size on the quality of standardless WDXRF analysis of river Nile sediments. *Microchemical Journal* [online]. 2011, vol. 99, issue 2, s. 356-363 [cit. 2013-12-10]. DOI: 10.1016/j.microc.2011.06.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X11001202>
- [32] Sample Preparation of Loose Powders Page. In: *LearnXRF.com* [online]. 2006 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://www.learnxrf.com/SolidsPreplppp.htm>
- [33] LUTTER, R. Sample preparation. *World Cement* [online]. 2006, vol. 37, s. 89-91 [cit. 2014-02-17]. Dostupné z: http://www.scopus.com/record/display.url?eid=2-s2.0-33751226562&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&st1=pressing&st2=cement&searchTerms=%3f!%22*%24&sid=F7D4CDF8C1759DB201A233D26B3AAE0C.WIW7NKKC52nnQNxjqAQrlA%3a330&sot=b&sdt=b&sl=97&s=%28TITLE-ABS-KEY%28pressing%29+AND+TITLE-ABS-KEY%28cement%29+AND+TITLE-ABS-KEY%28tablets%29%29+AND+PUBYEAR+%3E+2003&relpos=1&relpos=1&citeCnt=1&searchTerm=%28TITLE-ABS-KEY%28pressing%29+AND+TITLE-ABS-KEY%28cement%29+AND+TITLE-ABS-KEY%28tablets%29%29+AND+PUBYEAR+%26gt%3B+2003
- [34] FLSmidth: Centaurus™ Sample Preparation. *FLSmidth* [online]. 10. 10. 2013 [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://www.flsmidth.com/en-US/Industries/Categories/Products/Laboratory+Solutions/Laboratory+Equipment/Pressing/Centaurus+Sample+Preparation>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$, trikalciumpsilikát, alit	
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$, dikalciumsilikát, alit	
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, tetrakalciumaluminátferit, brown-millerit	
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$, trikalciumaluminát, amorfnní fáze	
C_2F	$2CaO \cdot Fe_2O_3$, dikalciumferit	
C-A-H	kalcium-aluminát-hydrát	
C-S-H gel	amorfnní hydrát, kalcium-silikátový-hydrát	
$C_6AS_3H_{32}$	ettringit	
M_H	hydraulický modul	
M_S	silikátový modul	
M_A	aluminátový modul	
CEM I	portlandský cement	
CEM II	směsné portlandské cementy	
CEM III	vysokopeční cement	
CEM IV	pucolánový cement	
CEM V	směsný cement	
RTG	rentgenové záření, rentgenové (přídavné jméno)	
XRF/XRFA	rentgenová fluorescenční spektrometrie / rentgenová fluorescenční analýza	
WD-XRF	vlnově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie	
ED-XRF	energieově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie	
XRD	rentgenová difrakce	
Z	protonové číslo	
E	energie	(J)
λ	vlnová délka	(m)
σ	napětí v tahu	(Pa)
E	modul pružnosti v tahu	(Pa)
ε	relativní prodloužení	
F	síla působící kolmo na plochu S	($N \cdot m^{-2}$)
l	délka původního tělesa	(m)
Δl	prodloužení tělesa	(m)

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: *Výstup z Mastersizer 2000 – série A*

Příloha 2: *Výstup z Mastersizer 2000 – série B*

Příloha 3: *Výstup z Mastersizer 2000 – série C*

Příloha 4: *Výstup z Mastersizer 2000 – vzorek C2*

Příloha 5: *Výstup z Mastersizer 2000 – vzorek C2, desetkrát*

Příloha 6: *Výstup z Mastersizer 3000 – vzorek C2, A1 a „starý způsob přípravy“ - opakovatelnost*

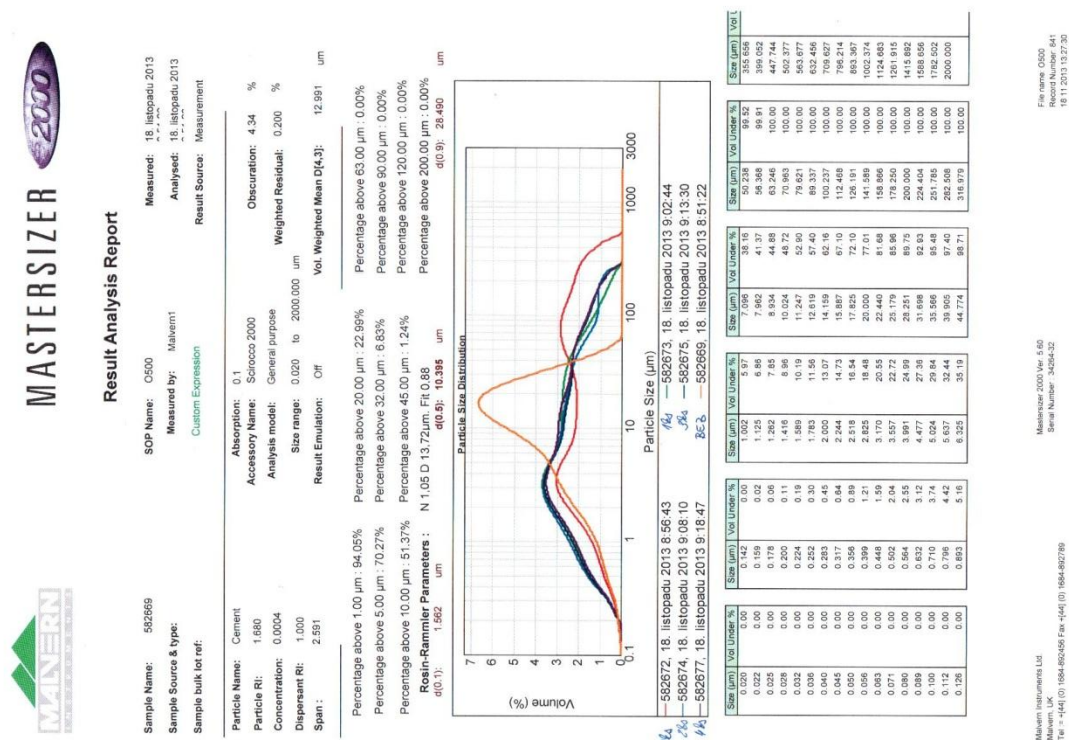
Příloha 7: *Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – SiO_2*

Příloha 8: *Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – Al_2O_3*

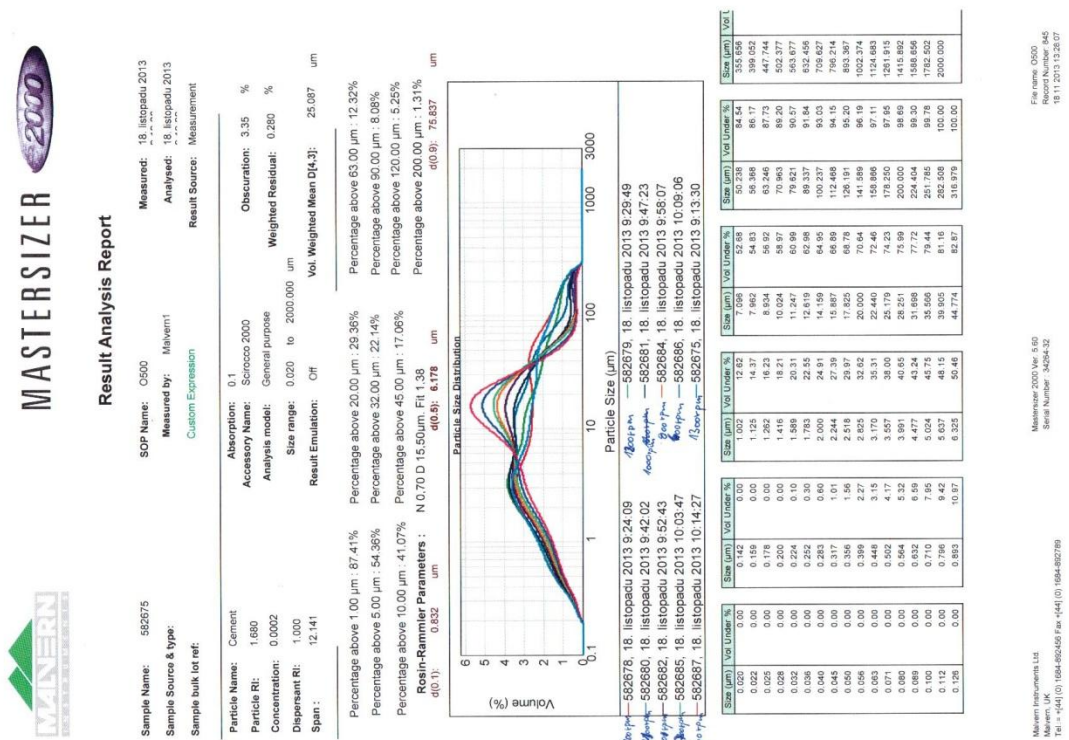
Příloha 9: *Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – Fe_2O_3*

Příloha 10: *Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – CaO*

Příloha 1: Výstup z Mastersizer 2000 – série A



Příloha 2: Výstup z Mastersizer 2000 – série B

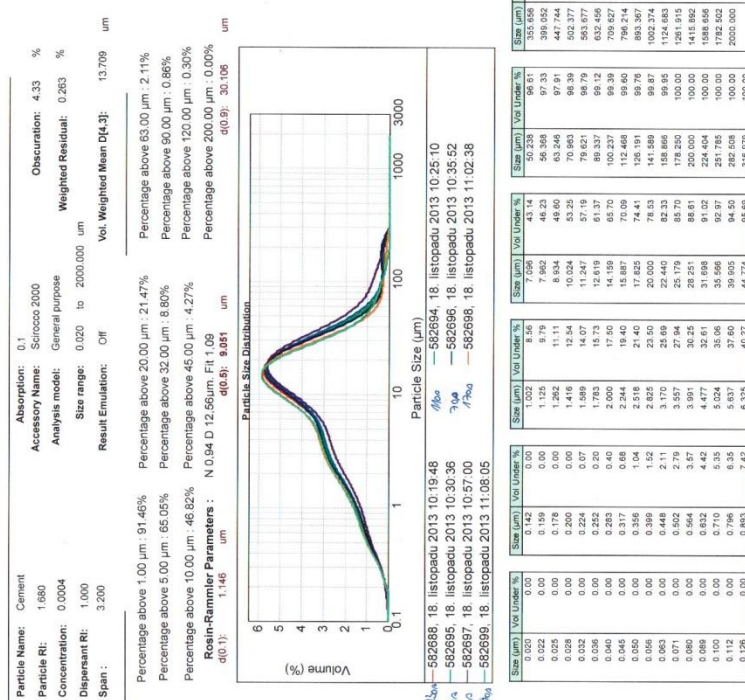


Příloha 3: Výstup z Mastersizer 2000 – série C




Result Analysis Report

Sample Name: 552659 **SOP Name:** O500 **Measured:** 18. listopadu 2013
Sample Source & type: **Measured by:** Malvern1 **Analysed:** 18. listopadu 2013
Sample bulk lot ref: **Custom Expression** **Result Source:** Measurement



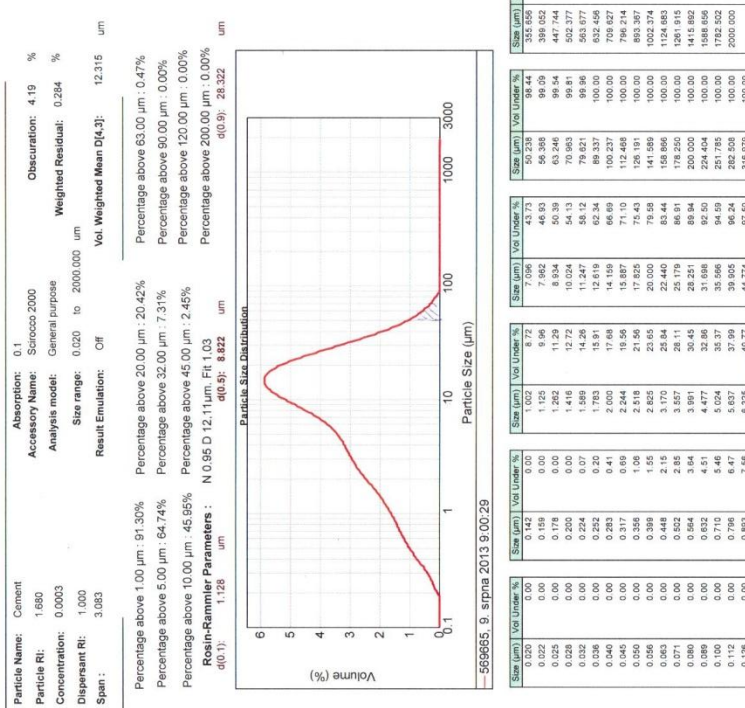
Malvern Instruments Ltd
 Malvern, UK
 Tel = +44(0) 1684-862456 Fax +44(0) 1684-862789
 MasterSizer 2000 (Ver. 5.00)
 Serial Number: 34264-32
 File Name: C020
 Report Name: C020
 18.11.2013 12:26:25

Příloha 4: Výstup z Mastersizer 2000 – vzorek C2



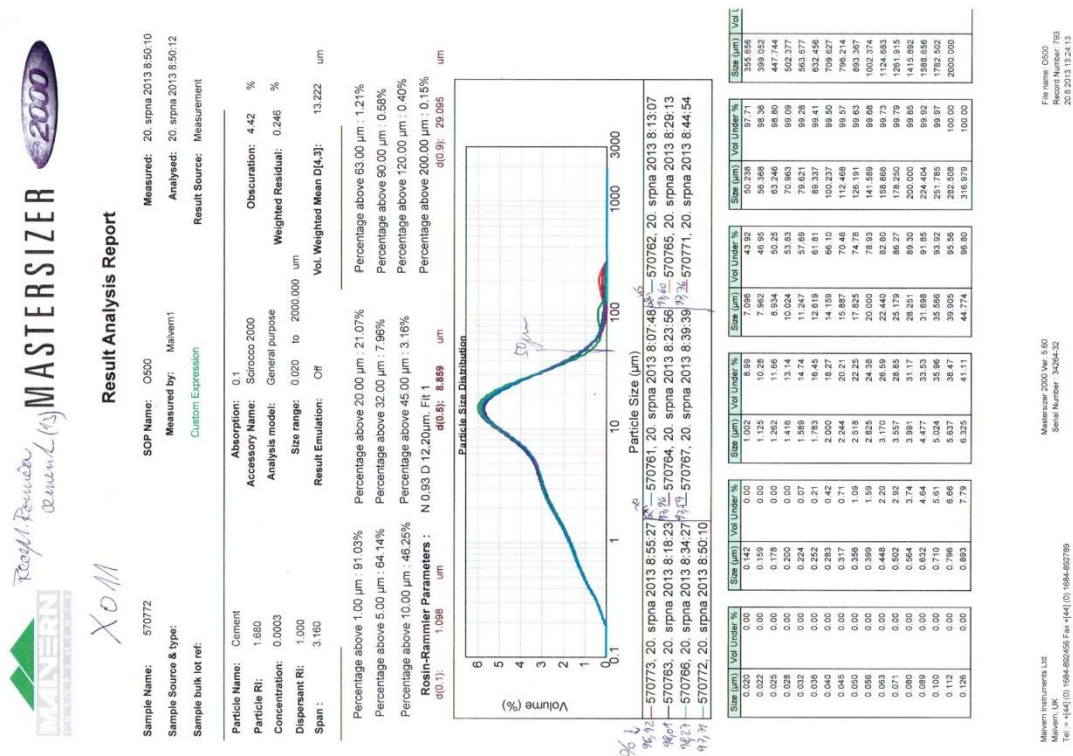

Result Analysis Report

Sample Name: 559655 **SOP Name:** O500 **Measured:** 9. srpna 2013 9:00:29
Sample Source & type: **Measured by:** Malvern1 **Analysed:** 9. srpna 2013 9:00:30
Sample bulk lot ref: **Custom Expression** **Result Source:** Measurement

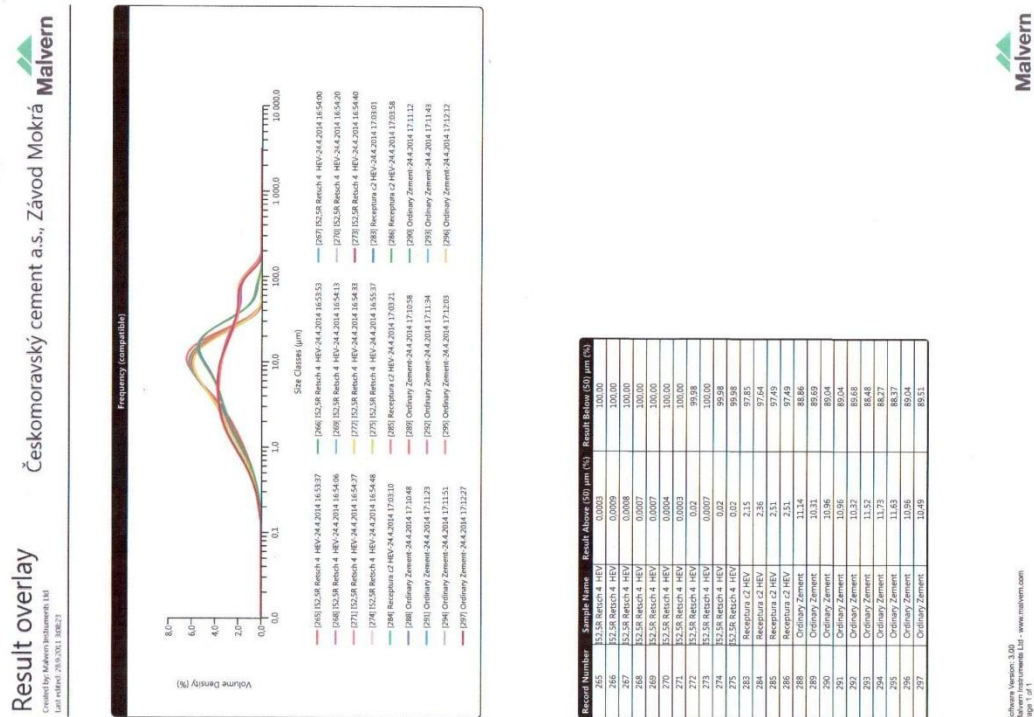


Malvern Instruments Ltd
 Malvern, UK
 Tel = +44(0) 1684-862456 Fax +44(0) 1684-862789
 MasterSizer 2000 (Ver. 5.00)
 Serial Number: 34264-32
 File Name: C020
 Report Name: C020
 09.8.2013 12:22:24

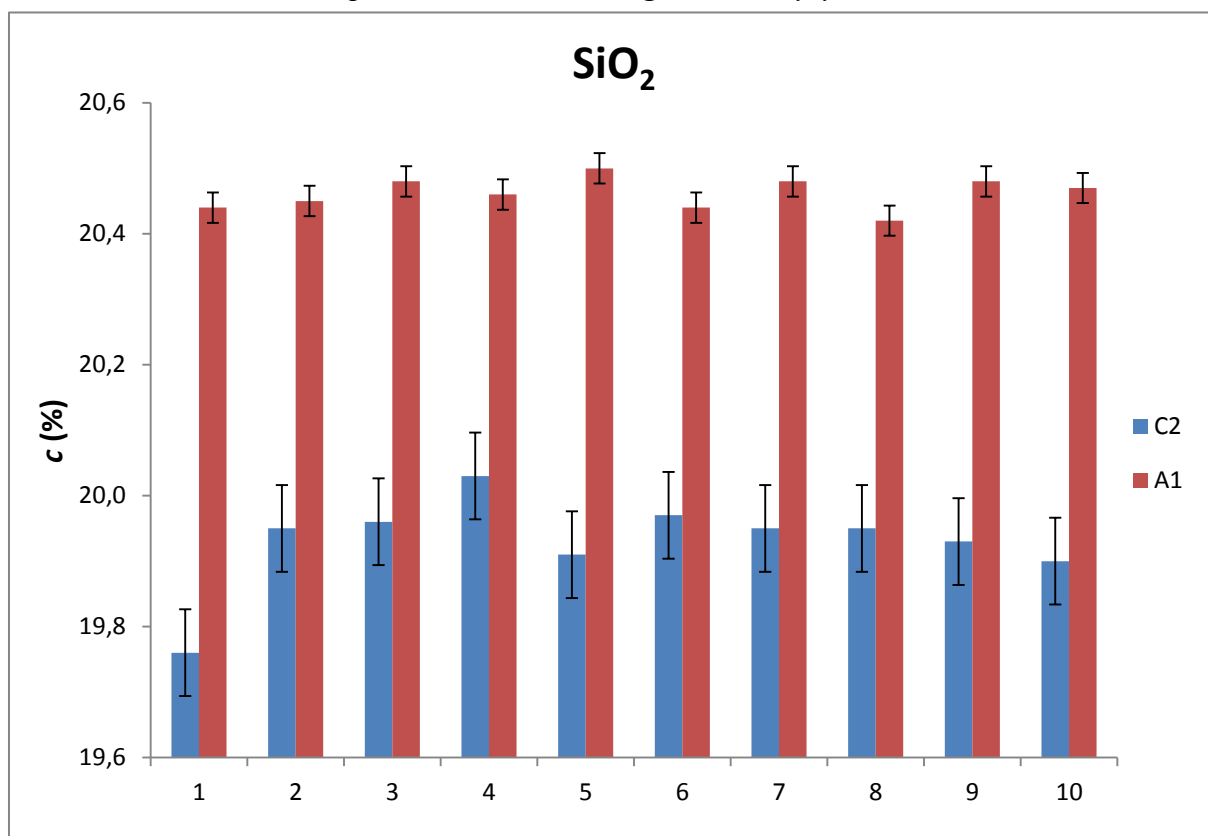
Příloha 5: Výstup z Mastersizer 2000 – vzorek C2, desetkrát



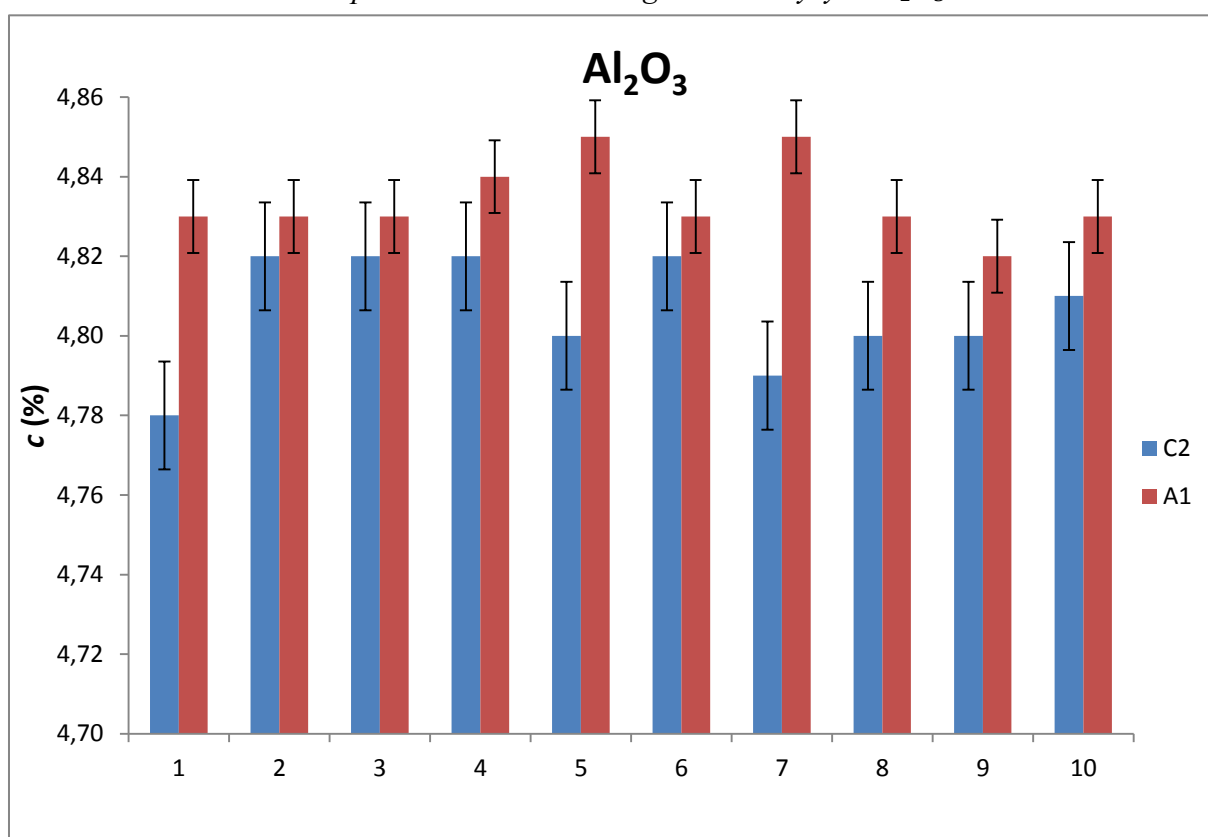
Příloha 6: Výstup z Mastersizer 3000 – vzorek C2, A1 a „starý způsob přípravy“ - opakovatelnost



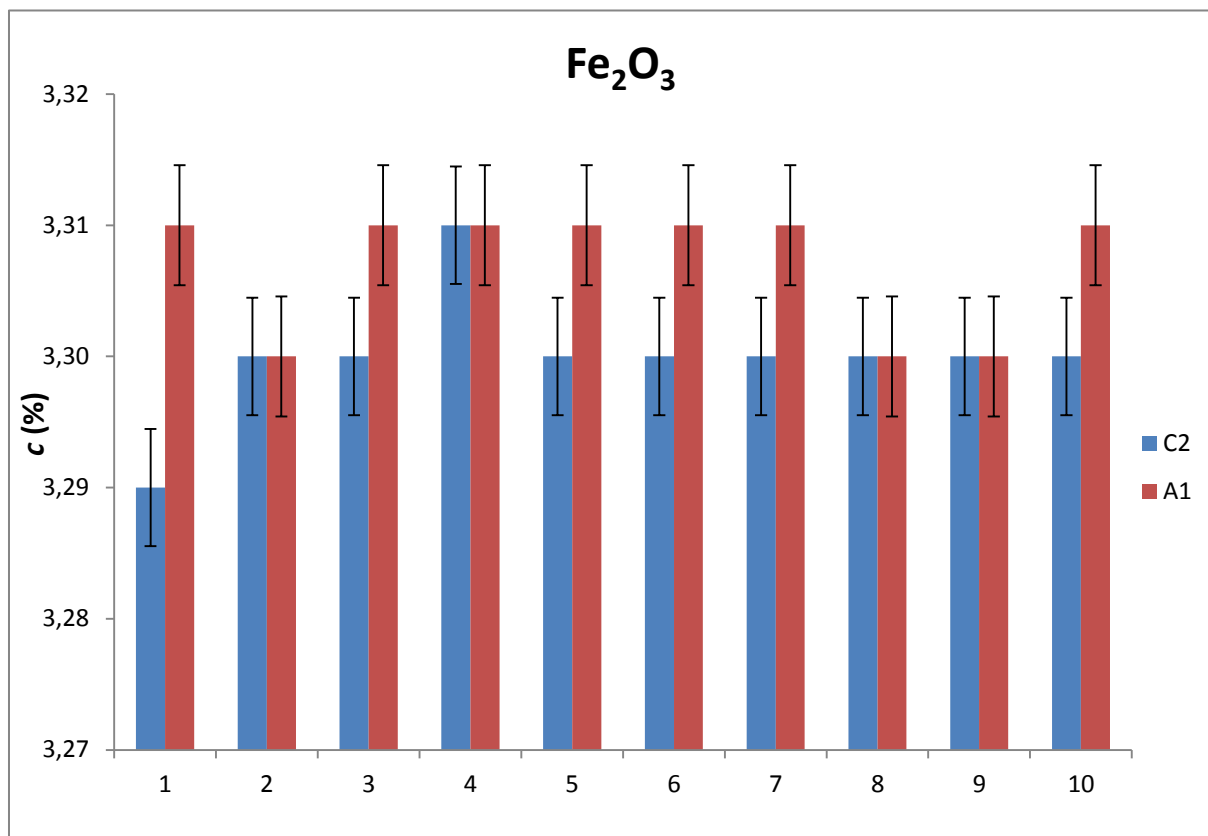
Příloha 7: Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – SiO_2



Příloha 8: Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – Al_2O_3



Příloha 9: Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – Fe_2O_3



Příloha 10: Porovnávání reprodukovatelnosti rentgenové analýzy – CaO

