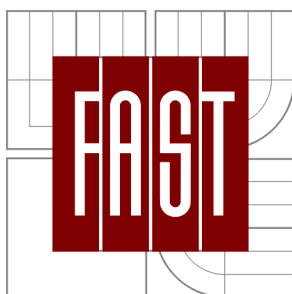


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ

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

ZVÝŠENÍ REAKTIVITY BELITICKÉHO SLÍNKU INCREASE OF BELITE CLINKER REACTIVITY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JANA MOKRÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Jana Mokrá
Název	Zvýšení reaktivity belitického slínku
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2012
Datum odevzdání bakalářské práce	24. 5. 2013

V Brně dne 30. 11. 2012

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

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

Podklady a literatura

Dílčí zpráva projektu VVZ MSM 0021630511 - Progresivní stavební materiály s využitím druhotných surovin a jejich vliv na životnost konstrukcí, 2008, 2009, 2010.

Moore, W. J.: Fyzikální chemie, SNTL 1979

Hlaváč, J.: Základy technologie silikátů, SNTL 1988

Vavřín, F.: Maltoviny, skriptum VUT FAST, Brno 1979

Schulze, W.: Necementové malty a betony SNTL Praha 1990

Šauman, Z.: Maltoviny I, Vysoké učení technické v Brně, 1993, ISBN 80-214-0509-0.

LACH, V., DAŇKOVÁ, M.: Mikrostruktura stavebních látek, Skriptum VUT FAST, Brno 1991.

Zásady pro vypracování

Práce je zaměřena na potenciální zlepšení dosahovaných technologických vlastností a průběhu hydratace belitického slinku.

V rámci bakalářské práce proveďte:

- studium dostupné tuzemské a hlavně zahraniční literatury na dané téma
- vytvoření rešerše o současném stavu poznání
- studium teoretických podkladů výroby portlandského slinku, technologii výroby cementů, teorii přípravy belitického cementu
- návrh metodického postupu prací
- výběr vhodných surovin, jejich chemicko-mineralogický rozbor
- návrh a výpočet složení surovinové moučky
- návrh teploty výpalu a izotermické výdrže
- provedení orientačního výpalu belitického cementu
- zpracování získaných výsledků, doporučení pro další výzkum v dané problematice

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

Předepsané přílohy

.....
Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Práce je zaměřena na potenciální zvýšení reaktivity belitického slínku. Konkrétně se jednalo o způsob tzv. chemické aktivace, která spočívá v narušení struktury belitu způsobenou substitucí křemičitých iontů jiným iontem. V rámci práce byl sledován vliv přídavku draselného iontu formou síranu a uhličitanu draselného na dlouhodobý průběh hydratace laboratorně vypálených slínek.

Klíčová slova

Cement, slínek, belit, potaš, síran draselný

Abstract

Bachelor's thesis is focused on possible increase of belite clinker reactivity. Specifically a method of chemical activation was examined. This method consists in disruption of belite structure due to substitution silicon ions with other ion. It also deals with effect of potassium ions from potassium sulfur and carbon on long-term hydration process of belite clinker, which was burnt in laboratory.

Keywords

Cement, clinker, belite, potassium, potassium sulfur

Bibliografická citace VŠKP

MOKRÁ, Jana. *Zvýšení reaktivity belitického slínku*. Brno, 2013. 54 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D..

Prohlášení:

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

V Brně dne 23. 5. 2013

.....
podpis autora

Jana Mokrá

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D. za odborné a pedagogické vedení, dále panu Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D. a panu Ing. Ámosi Dufkovi, Ph.D. za pomoc při provádění analýz. Velký dík patří také mé rodině, která mě během mých studií podporovala.

Obsah

Úvod.....	4
I. Teoretická část.....	5
1 Cement.....	5
2 Výroba portlandského cementu.....	5
2.1 Suroviny.....	5
2.1.1 Vápenaté složky.....	5
2.1.2 Jílové složky.....	6
2.1.3 Korekční složky.....	6
2.1.4 Doplnující složky.....	7
2.2 Výpočet složení surovinové směsi.....	7
2.3 Způsoby výroby slínku.....	9
2.3.1 Suchý způsob výroby slínku.....	9
2.3.2 Polosuchý výrobní postup.....	10
2.3.3 Mokrý způsob výroby slínku.....	10
2.4 Výpal.....	10
2.4.1 Proces vzniku slínku.....	10
2.4.2 Vznik a zpracování odprašků z pece.....	11
2.5 Chlazení slínku.....	11
2.6 Drcení a mletí slínku.....	11
2.7 Skladování, balení a expedice cementu.....	11
3 Chemické složení slínku.....	12
4 Mineralogické složení slínku.....	12
4.1 Alit.....	13
4.2 Belit.....	13
4.3 C_3A – trikalciumaluminát.....	14
4.4 C_4AF - tetraalkaliumaluminátferit, brownmillerit, celit.....	14
5 Reakce portlandského cementu s vodou.....	15
5.1 Hydratace slínkových minerálů.....	15

5.2 Hydratace volného CaO a MgO.....	17
5.3 Hydratace portlandského cementu.....	17
5.4 Kinetika hydratace.....	17
5.5 Hydratační teplo.....	17
5.6 Úloha sádrovce.....	18
6 Environmentální stránka výroby portlandského cementu.....	18
7 Druhy portlandského cementu.....	19
7.1 Značení a druhy cementů podle ČSN EN 197-1.....	19
7.2 Speciální cementy.....	20
8 Výroba cementu v České republice.....	22
9 Zvyšování reaktivity belitického slínku - dosažený stav poznání.....	23
9.1 Chemická aktivace.....	23
9.2 Remeltingová reakce C ₂ S.....	23
9.3 Metoda sol-gel.....	23
9.4 Hydrotermální zpracování.....	24
9.5 Mechanická aktivace.....	24
9.6 Další způsoby aktivace.....	24
10 Výzkum na Fakultě stavební VUT v Brně.....	25
II. Experimentální část.....	26
1 Cíl práce.....	26
2 Metodika.....	26
2.1 I. Etapa – belitický slínek.....	26
2.2 II. Etapa – dicalciumsilikát.....	26
3 Postup práce.....	27
3.1 I. Etapa – belitický slínek.....	27
3.2 II. Etapa – dicalciumsilikát.....	27
4 Použité suroviny a přístroje.....	28
4.1 Použité suroviny.....	28
4.2 Použité přístroje.....	29

5 Vyhodnocení výsledků.....	29
5.1 I. Etapa – belitický slínek.....	29
5.1.1 RTG-difrakční analýza.....	29
5.1.2 Diferenciální termická analýza.....	31
5.2 II. Etapa – dikalciumsilikát.....	36
5.2.1 RTG-difrakční analýza.....	36
5.1.2 Diferenciální termická analýza.....	38
6 Diskuze výsledků.....	41
Závěr.....	42
Citovaná literatura.....	43
Seznam tabulek.....	45
Seznam obrázků.....	46
Seznam výpočetních vztahů a chemických reakcí.....	47

Úvod

Intenzivní rozvoj průmyslu ve druhé polovině 20. století zapříčinil zájem veřejnosti o jeho negativní vedlejší účinek. Tím je emise tzv. skleníkových plynů, především oxidu uhličitého CO_2 , které nepříznivě ovlivňují podnebí naší planety. Na emisích se cementářství podílí přibližně pěti procenty z globální produkce CO_2 . Ekologické a ekonomické důvody vedou ke snaze tyto emise snižovat. Mezi eventuality, jak toho dosáhnout, patří výroba směsných cementů a využívání alternativních paliv.

Další možností je produkce belitického cementu, který v mnoha ohledech předčí vlastnosti běžného alitického cementu. Je odolnější vůči agresivnímu prostředí, netvoří snadno výkvěty a díky malému množství uvolněného hydratačního tepla by se s výhodou používal pro masivní konstrukce.

Produkcí belitického cementu, který vzniká výpalem při nižších teplotách a je méně náročný na množství vápence než alitický cement, by došlo nejen k přínosu ekonomických výhod, ale i snížení ekologické zátěže spočívající v úspoře kvalitních a využití méně hodnotných vápenců a v neposlední řadě úsporu pecních paliv.

Belitický cement má ovšem i své zápory, mezi něž patří kromě horší melitelnosti také pomalejší hydratace, s čímž souvisí nižší rychlost nárůstu pevností. Srovnatelných pevností s hlavním nositelem pevnosti, alitem, dosahuje belit až po 90 dnech hydratace. Belitický cement tak zcela nevyhovuje dnešnímu rychlému tempu výstavby.

V současné době je předmětem výzkumu způsob, jak vyrobit belit vykazující vyšší reaktivitu a s tím související rychlejší nárůst pevností. Tímto problémem se již zabývala řada autorů. Některé zjištěné způsoby aktivace jsou však komplikované a z energetického hlediska kontraproduktivní. Slibnou cestou zvyšování reaktivity belitu se jeví metoda chemické aktivace kombinovaná s prudkým chlazením.

I. Teoretická část

1 Cement

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

Směs vápna, jílu, písku a vody byla používána již v dávných dobách, např. Egypťany před 2600 lety. Přibližně v prvním století našeho letopočtu začali Římané přidávat k tomuto pojivu vulkanickou půdu z oblasti Pozzoulli. Tato směs vápna a jílu zlepšovala hydraulické vlastnosti. Místo Pozzoulli dalo dnešní označení této látky – pucolán. Na počátku 19. století francouzský inženýr Luis Vicat přesně určil ideální poměr vápence a oxidu křemičitého potřebný pro vznik hydraulického pojiva – cementu. V období průmyslové revoluce pak Skot Joseph Aspdin nazval toto pojivo portlandským cementem podle toho, že cement byl svou šedou barvou a vysokou pevností podobný hornině těžené u města Portland v jižní Anglii. S postupem času a díky moderním technologiím neustále dochází ke zlepšování vlastností portlandského cementu a k vývoji jeho druhů se specifickými charakteristikami pro zvláštní použití. (2) (27)

Rozlišujeme tři hlavní druhy cementů: křemičitanové (především portlandský cement), dále hlinitanové a jiné cementy, např. železitanový, chromitanový apod. (7) (8)

2 Výroba portlandského cementu

2.1 Suroviny

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

2.1.1 Vápenaté složky

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

tvrdosti. Podle obsahu kalcitu (CaCO_3) a dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) se hornina rozlišuje dle následující tabulky. (1) (8)

Tabulka 1: Názvosloví kalcito-dolomitických hornin

Název	Obsah minerálu [%]		Chemické složení [%]	
	kalcit	dolomit	CaCO_3	MgCO_3
Vápenec	100-90	0-10	100-95,4	0-4,6
Dolomitický vápenec	50-90	10-50	95,4-77,1	4,6-22,9
Vápenitý dolomit	10-50	50-90	77,1-58,8	22,9-41,2
Dolomit	0-10	100-90	58,8-54,3	41,2-45,7

(12)

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

- Střední Čechy, najdeme tu vysokoprocenní vápenec (více než 98 % CaCO_3), který využívají vápenky v Čertových schodech a v Loděnicích a cementárny Králův Dvůr a Radotín.
- Ložiska ve východních Čechách s 90 % CaCO_3 využívá závod Prachovice.
- Ložiska v oblasti Moravského devonu obsahující 96-98 % CaCO_3 jsou využívány ve vápence a cementárně Mokrá a v cementárně v Hranicích.
- Jílovité vápence z ložisk u Kolína se zpracovávají v cementárně Čížkovice.
- V Západních Karpatech se těží vápenec s obsahem 95-97 % CaCO_3 a také jílovitý vápenec. Tato surovina se těžila pro vápenku a cementárnu ve Štramberku, výroba cementu zde byla ale ukončena.

(23)

2.1.2 Jílové složky

Jílovou složku tvoří zeminy, převážně to jsou různé druhy jílu, slínů, břidlice, lupky a hlíny. Nejreaktivnější jílové částice mají velikost 0,1-10 mm. Obsahují tzv. hydraulické oxidy křemičité (SiO_2), hlinité (Al_2O_3) a železité (Fe_2O_3), dále často i CaCO_3 , křemen a další minerály. Výše uvedené oxidy jsou obsaženy v jílových minerálech. Pro výrobu slínku jsou vhodné zeminy montmorillonitické a kaolinitické. Naopak nežádoucí jsou zeminy illitické.

(2) (7) (8)

2.1.3 Korekční složky

Nedostatečné množství CaO se upravuje vysokoprocenním vápencem. Nedostatek potřebného Fe_2O_3 se řeší přidávkou kyzových výpražků, železných rud nebo sideritu. Korekce na Al_2O_3 se provádí bauxitem. Nedostatek SiO_2 je výjimečný a řeší se korekcí jemným křemičitým pískem nebo křemelinou.

(2) (8)

2.1.4 Doplňující složky

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

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

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

Melitelnost surovin a kvalita slínku se ovlivňuje legujícími přísadami, např. fosforečnany (obsah do 1 %) a CaF_2 . (2) (21)

V surovinách se také vyskytují nečistoty, jejichž celkový obsah je limitován hodnotou 3 %. Jedná se o alkálie (Na_2O , K_2O), SO_3 , MgO , TaO_2 , P_2O_5 a MnO . (4) (7) (8)

2.2 Výpočet složení surovinové směsi

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

Hydraulický modul lze vypočítat dle vztahu

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

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

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

Silikátový modul:

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

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

Aluminátový (hlinitanový) modul:

$$M_A = \frac{A}{F} \in 1,5 - 2,5 \quad \{3\}$$

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

Množství CaO, potřebné k úplné reakci surovinové směsi a vzniku žádaných sloučenin je určeno empirickým vztahem

$$C = 2,8 \cdot S + 1,1 \cdot A + 0,7 \cdot F, \quad \{4\}$$

který vychází z teoretických hodnot hmotnostních poměrů oxidů.

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

$$S_s = \frac{100 \cdot C}{2,8 \cdot S + 1,65 \cdot A + 0,35 \cdot F} \quad \{5\}$$

Podle Kühla je vhodnější tzv. standard vápna:

$$S_{sk} = \frac{100 \cdot C}{2,8 \cdot S + 1,1 \cdot A + 0,7 \cdot F} \quad \{6\}$$

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

$$S_{SLP} = \frac{C}{2,8 \cdot S + 1,18 \cdot A + 0,65 \cdot F} \cdot 100 \% \geq 93 \% \quad \{7\}$$

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

Méně častý je výpočet modulu tepla (kalorického modulu):

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

nebo modulu agresivity

$$M_{ag} = \frac{S + F}{C + A + M} \geq 0,3 \quad \{9\}$$

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

Výpočet složení surovinové směsi se nejčastěji provádí na základě požadovaného stupně sycení vápnem a modulů nebo méně často podle určeného složení slínku. Poměry jednotlivých složek se dále upravují podle jejich reaktivnosti, lepivosti a palitelnosti.

(2) (4) (7) (8)

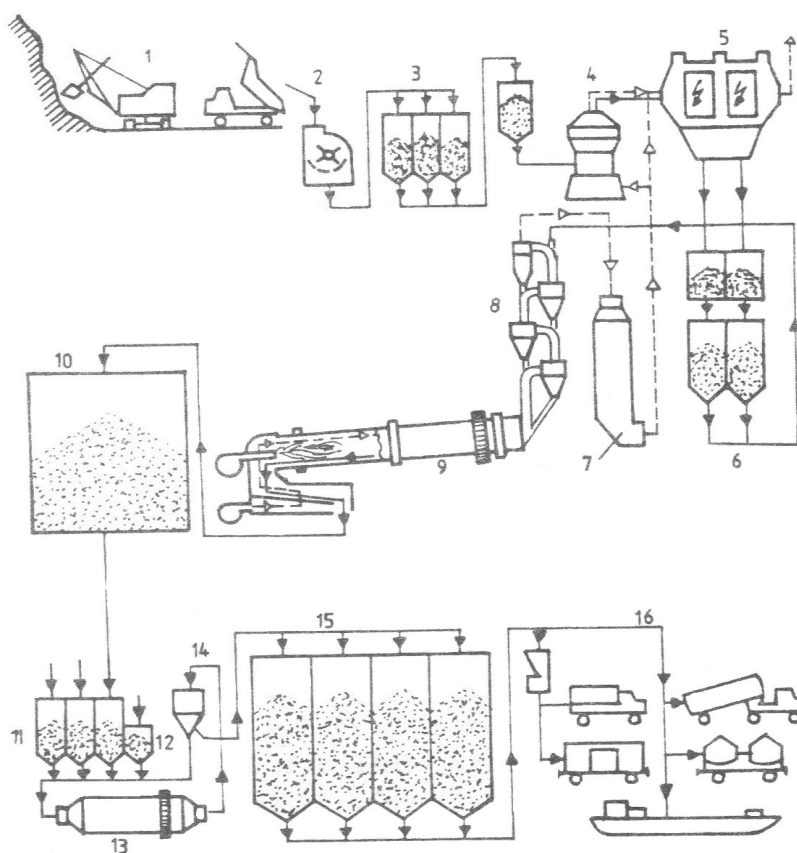
2.3 Způsoby výroby slínku

Slínek se může vyrábět suchým, polosuchým nebo mokrým způsobem. Tyto způsoby se od sebe liší v postupu přípravy surovinové směsi i používanými agregáty technologické linky. Typ výroby je nejvíce ovlivněn vlastnostmi surovin, dále např. typem paliva a požadovaným výkonem. (2)

2.3.1 Suchý způsob výroby slínku - viz Obrázek 1

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

Suchý postup umožňuje vysokou účinnost a výkonnost pecí a tedy i energetickou úsporu oproti mokrému postupu. Nevýhodou je poněkud nižší stupeň homogenizace. (7)



Obrázek 1: Schéma výroby slínku suchou technologií

2.3.2 Polosuchý výrobní postup

Představuje určitý přechod od neekonomického mokrého k výhodnějšímu suchému způsobu výroby slínku. Zavedením tohoto způsobu dochází k výraznému snížení spotřeby tepla a paliva. Provádí se ve třech variantách, a to použitím šachtových pecí, výpalem na slinovací roštu Lepol nebo výpalem filtračního koláče v pecním systému F. L. Schmidt.

Surovina se vypaluje ve formě sbalků o vlhkosti 12-14 %, při výpalu v šachtových pecích sbalky obsahují navíc 11-12 % pomletého paliva. (4) (7) (8)

2.3.3 Mokrá způsob výroby slínku

Vápenec se nejčastěji v čelistovém drtiči podrtí na velikost zrna 8-10 mm, hlína ve válcovém drtiči a rozmísí se s vodou v rozplavovačích. Tato suspenze se pak společně s podrceným vápencem mele. Vzniklý kal obsahující 32-40 % vody se dále dopravuje do mezizásobníků, kde dochází k jeho homogenizaci a poté putuje do pece. Po výpalu se rychle ochladí, pak se ke slínku přidá sádrovec, popř. jiné přísady a společně se melou. Cement je pak uchováván v zásobnících.

Mokrá způsob dává homogennější surovinovou směs, nevýhodou je vyšší spotřeba tepla oproti suchému postupu, problémy při zimním provozu a nutné zavedení vodního hospodářství. (2) (7)

2.4 Výpal surovinové směsi

Samotný výpal surovinové směsi může probíhat podle způsobu zpracování surovin v několika typech zařízení. Podle nejstaršího způsobu se vypalovalo v šachtové peci. Dnes převažujícím pecním zařízením je výpal rotační pec. (2) (4) (7) (8)

Tepelné výměníky fungují jako předehříváče suroviny. Využívají tepla spalín. Jsou předloženy před rotační pec a zlepšují její tepelnou bilanci. Mezi nejpoužívanější u suchého způsobu výroby patří typ Humboldt, Dupol, Lepol, Přerovský dvoustupňový a Přerovský pětistupňový. (2) (4) (7) (8) (21)

Jako palivo se využívá slévárenská koksová krupice, hnědé a černé uhlí, zemní plyn, tzv. alternativní paliva a výjimečně i mazut. (4) (7) (8) (23)

2.4.1 Proces vzniku slínku

V průběhu tepelného zpracování probíhá celá řada reakcí. Pečlivě připravená a zhomogenizovaná surovinová moučka se vypaluje při teplotě 1450 °C. Z hlavních slínkových minerálů vzniká nejdříve C_3A , C_4AF a poté belit.

Tvorba belitu probíhá pouze do teploty cca 1250 °C, tuto fázi označujeme jako suché slinování. Od 1250 °C rozpouštěním belitu a reakcí s volným CaO vzniká kapalná fáze – tavenina. Mluvíme o tzv. taveninovém slinování. Vzniká alit C_3S , a to reakcí:



2.4.2 Vznik a zpracování odprašků z pece

Jedná se především o prachový úlet, který s sebou nesou odcházející spaliny z rotační pece. Úlet jednak přispívá k tepelným a ekonomickým ztrátám směsi a také poškozují životní prostředí.

V úletu najdeme převážně původní suroviny (2575 %), volný CaO (6-16 %), částečně vypálenou směs (20-30 %), více alkálií a sloučenin síry, ale málo slínku (10-20 %).

Odprašky také mohou být levným zdrojem K₂O. Koncentrát o vysokém podílu K₂O lze získat zahuštěním kalu vzniklém po protiproudém vyluhování odprašků horkou vodou. Tak se dá použít pro výrobu dalších stavebních hmot. (2) (7) (8)

2.5 Chlazení slínku

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

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

Používají se chladiče bubnové, planetové nebo rychlochladiče Fullerovy (roštové).

(4) (7) (8)

2.6 Drcení a mletí slínku

Částečně ochlazený slínek putuje z pece do slínkovny (sila), kde se dochlazuje a homogenizuje. Poté se slínek podrtí na válcových nebo kuželových drtičích. Po přidavku 2-6 % sádrovce jako regulátoru tuhnutí se směs mele. Směs slínku se sádrovcem, popř. s dalšími přísadami, již nazýváme cementem. (2) (4) (7) (8)

2.7 Skladování, balení a expedice cementu

Cement z mlýnice putuje pneumaticky nebo pásovou dopravou do zásobníků – sil. V síle dochází k dochlazování slínku na teplotu okolí, tento proces se může urychlit zavedením proudícího vzduchu do sila. Během skladování cementu se zvyšuje jeho objemová stálost a snižuje aktivita volného CaO. Po určité době odležení se cement balí a expeduje. (7) (8)

3 Chemické složení slínku

Hlavní oxidy CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 tvoří 95-97 % slínku. S rostoucím obsahem CaO rostou počáteční pevnosti a množství hydratačního tepla. Čím vyšší je obsah SiO_2 , tím má slínek nižší počáteční, ale vyšší konečné pevnosti a větší odolnost proti agresivním látkám. Větší zastoupení Al_2O_3 způsobí vyšší počáteční pevnosti, ale sníženou chemickou odolnost. Vyšší zastoupení Fe_2O_3 dává dobrou odolnost vůči síranovým vodám a lepší mrazuvzdornost.

Obsah MgO je limitován 5 %, obsah SO_3 smí být maximálně 3,5 %. Vyšší obsah alkálií ve slínku je také nežádoucí. Pokud se do betonu použije cement obsahující takový slínek a kamenivo s vyšším obsahem reaktivní formy (amorfní) SiO_2 , např. opálu, dochází k tzv. alkalickokřemičité reakci, která je příčinou alkaliového rozpínání.

Tabulka 2: Poměrné zastoupení jednotlivých oxidů

Oxid	Obsah [%]	Oxid	Obsah [%]
CaO	61-68	P_2O_5	0,1-0,3
SiO_2	20-24	MgO	0,5-6
Al_2O_3	4-8	SO_3	0,2-1,0
Fe_2O_3	2-4	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,8-1,5
		TiO_2	0,1-0,5

(2) (4) (7)

4 Mineralogické složení slínku

O finálních vlastnostech slínku, resp. cementu nerozhoduje složení chemické, ale složení mineralogické. Vlastnosti jsou ovlivněny nejen na obsahu a vzájemném poměru jednotlivých fází, ale i na velikosti a tvaru vzniklých krystalů a na stabilitě jejich struktury. To zase závisí na jemnosti surovinové směsi a na rychlosti výpalu surovinové směsi a chlazení slínku. Chemické a mineralogické složení se liší. Záleží i na formě (modifikaci) minerálů. slínek je tvořen vápenatými křemičitany, hlinitany, železitany a hlinitoželezitany. Dosud bylo identifikováno v portlandském slínku více než 25 minerálů, rozhodující vliv na vlastnosti cementu mají čtyři hlavní: C_3S (alit), C_2S (belit), C_3A a C_4AF (brownmillerit). Kapalná fáze (tavenina) umožňuje v ní difundujícímu CaO reakci s C_2S za vzniku C_3S . Při pozorování nábrusu pod mikroskopem se dají jednotlivé minerály rozlišit. C_3S je tvořen velkými bílými hexagonálně ohraničenými krystaly, C_2S tvoří nažloutlé až hnědozelené menší zaoblené krystaly. Mezery mezi krystaly vyplňuje světlá spojovací hmota (při pozorování pod mikroskopem) z C_4AF a tmavá spojovací hmota světlé barvy z C_3A . K teoretickému určení fázového složení i zastoupení jednotlivých fází slouží fázové diagramy. Používá se rovinný ternární fázový diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nebo prostorový diagram zahrnující všechny čtyři hlavní slínkové minerály $\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$. Šedý trojúhelník v ternárním diagramu na

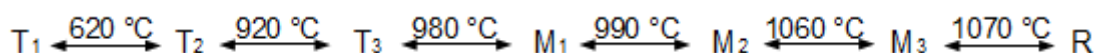
Obrázku 6 zobrazuje ideální poměr CaO , SiO_2 a Al_2O_3 , který zaručí vznik žádaných slínkových minerálů. (4) (7) (8)

Tabulka 3: Fázové složení portlandského slínku

Složka	Obsah [%]	
	rozmezí	často
alit	45-80	63
belit	5-32	20
trikalciumaluminát	4-16	8
brownmillerit	3-12	7
Volný CaO	<2	1
Volný MgO	<5	1,5

4.1 Alit

Alit je hlavní fází slínku, označovaný jako nositel vysokých počátečních i konečných pevností. Čistý C_3S tvoří pouze část alitu, může se k němu přimísit ještě C_3A , MgO , FeO apod. Je stálý pouze nad teplotou 1250°C (do 1900°C), pod touto hranicí se rozpadá na C_2S a volné CaO . Tomu lze zabránit jeho rychlým ochlazením. C_3S se vyskytuje celkem v sedmi modifikacích, z toho tři jsou monoklinické (jednoklonné), tři triklinické (trojklonné) a jedna trigonální (romboedrická). Nejreaktivnější je romboedrická, nejméně reaktivní monoklinická modifikace. Alit s vodou reaguje za vývinu hydratačního tepla $500 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mele se snadněji než belit. Alit podporuje tvorbu výkvěrů a neodolnost vůči agresivnímu prostředí.

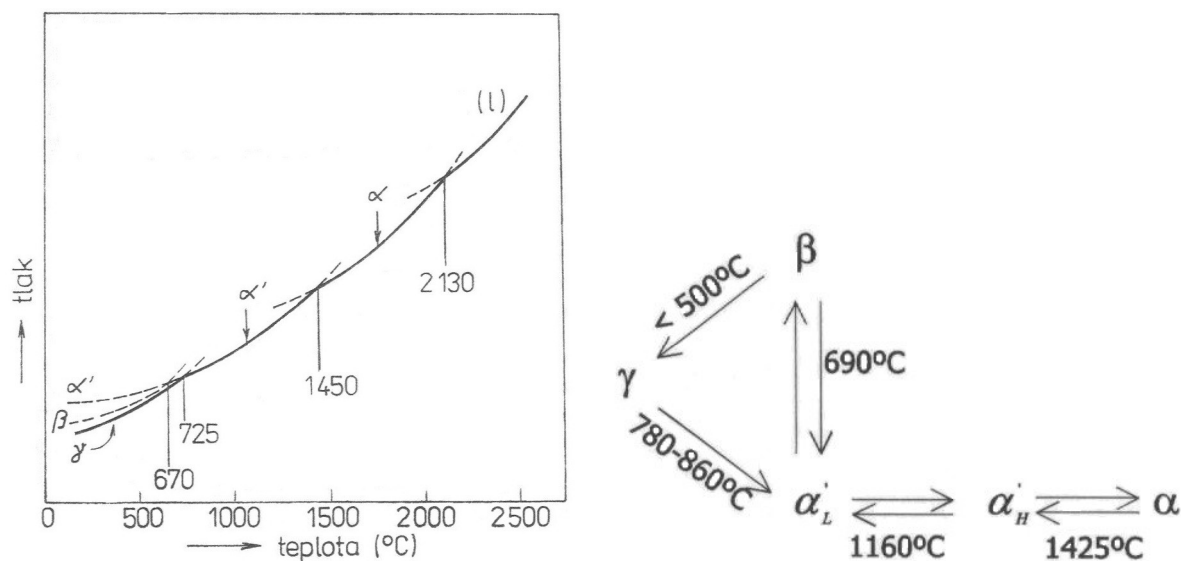


Obrázek 2: Schéma modifikačních přeměn alitu

(2) (7) (8)

4.2 Belit

Další důležitou fází je belit, který nabývá pevnosti sice pomaleji než alit, ale v čase 90 dnů dosahuje stejných pevností jako alit. Jeho hydratační teplo je malé a pohybuje se kolem $250 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Belit je zastoupen v pěti různých modifikacích α , α_H' , α_L' , β a γ . Modifikace α - C_2S , která dosahuje nejvyšších pevností, je stálá pouze při teplotách vyšších než 1420°C , jinak se při pomalém chlazení mění v modifikaci α' nebo β . Při pomalém chlazení belitu pod teplotu přibližně 675°C dochází ještě k modifikační přeměně β - C_2S na γ - C_2S , který je nežádoucí, protože tato forma nemá pojivové vlastnosti. Tato změna je také doprovázena zvětšením objemu belitu o cca 12 %. Nechtěným modifikačním přeměnám lze zabránit rychlým chlazením slínku. Navzdory rychlému chlazení převládá v komerčně vyráběných slínkách modifikace β - C_2S .



Obrázek 3: Grafy modifikačních přeměn belitu v závislosti na teplotě

(2) (4) (6) (7) (8) (13)

4.3 C_3A - trikalciualuminát

Tvoří malé kubické krystaly. Při jeho obsahu 8 % mluvíme o šedém, při 15 % bílém slínku. Při reakci s vodou tvoří velké hydratační teplo $800 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ a dává okamžité pevnosti. Způsobuje horší melitelnost slínku. C_3A je označován jako tmavá mezerní hmota.

(2) (4) (7) (8)

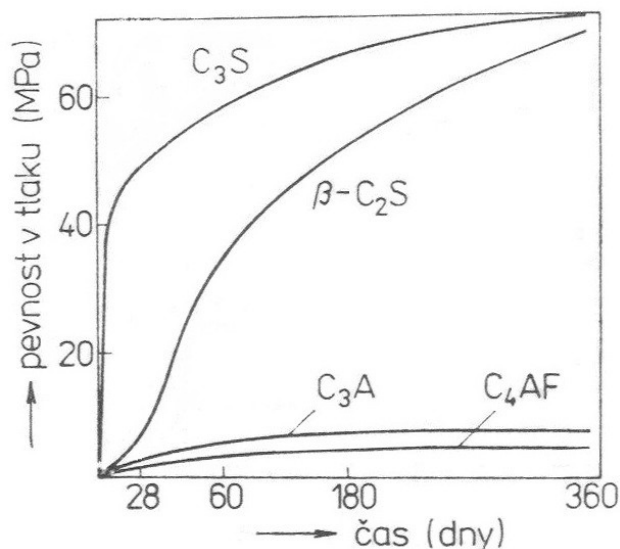
4.4 C_4AF – tetraalkciumaluminátferit, brownmillerit, celit

Celit spolu s C_3A vytváří světlou spojovací hmotu mezi krystaly alitu a belitu. Vykazuje pomalejší růst pevností a malý vývin hydratačního tepla.

(2) (8)

Reaktivita slínkových minerálů je ovlivněna mnoha faktory, zejména strukturou a jejich defekty, polymorfní formou, množstvím a složením pevných roztoků apod. Minerály lze seřadit podle reaktivity sestupně takto: C_3A , C_3S , C_4AF , β - C_2S .

(7)



Obrázek 4: Graf nárůstu pevnosti jednotlivých slínkových minerálů

(4)

Dále se ve slínku vyskytuje volné vápno CaO , což je nezreagovaný zbytek ze surovinové moučky nebo produkt rozpadu C_3S .

MgO se vyskytuje jako volný (periklas) nebo jako součást sklovité fáze. Pro zachování MgO v tavenině je nutné rychlé chlazení slínku. Množství volného CaO a MgO vyšší než limitní způsobuje nežádoucí objemové změny cementu.

V malých množstvích je obsažen i oxid titaničitý TiO_2 , fosforečnany a volné CaO . Významný je i podíl síranu draselného K_2SO_4 obsažený v tmavé spojovací hmotě ve formě $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$. Tyto sloučeniny pozměňují fázové složení slínku.

(2) (7) (8)

5 Reakce portlandského cementu s vodou

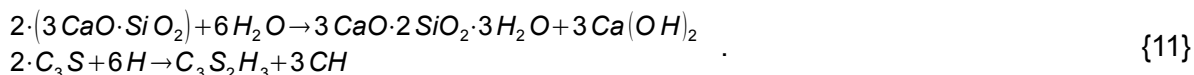
Smícháním portlandského cementu s vodou dochází k jeho postupné hydrataci směřující k tuhnutí a tvrdnutí cementové pasty. Vznikající novotvary vykazují převážně amorfni charakter, jsou tedy současnými zjišťovacími metodami neurčitelné. Ale např. portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo ettringit $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ jsou krystalické. Tyto sloučeniny můžeme snadno identifikovat pomocí RTG-difrakční analýzy.

5.1 Hydratace slínkových minerálů

- Hydratace C_3S

Trikalciumsilikát tvoří přibližně 65 % slínku, resp. cementu, proto výrazně ovlivňuje jeho vlastnosti. Jeho převážná část zhydratuje během 30-ti dnů, další část do 1 roku. Nezhydratovaný alit ve velmi malém množství můžeme nalézt v cementové pastě i později.

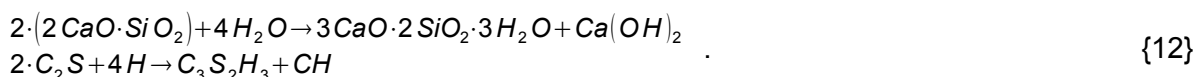
Kromě portlanditu vzniká i kalciumhydrosilikátový (C-S-H) gel proměnlivého složení. Trialkaliumsilikát reaguje s vodou podle následující rovnice:



Průběh hydratace lze snadno ovlivnit. Mezi urychlovače patří obecně vyšší teplota a anorganické sloučeniny, např. CaCl_2 a NaCl .

- Hydratace C_2S

Produkty hydratace belitu jsou shodné s produkty hydratace alitu. Belit ale hydratuje pozvolněji než alit a také dává menší množství portlanditu. To vystihuje reakce:



Hlavní podíl dikalkiumsilikátu zreaguje až v čase po 30 dnech, dále reakce pokračuje i po jednom roce. Belit se proto podílí na pevnostech až po delším časovém období.

- Hydratace C_3A

Trialkciumaluminát reaguje s vodou velmi rychle za vývinu velkého množství hydratačního tepla. Trialkciumaluminát je nositelem okamžitých pevností cementu. Kinetika reakce s vodou je tak velká, že se ke slínku přidává zpomalovač tuhnutí. V opačném případě by cement tuhl tak rychle, že by bylo nemožné jej v reálném čase zpracovat. Jako zpomalovač tuhnutí se používá sádrovec, a to v množství cca 5 %.

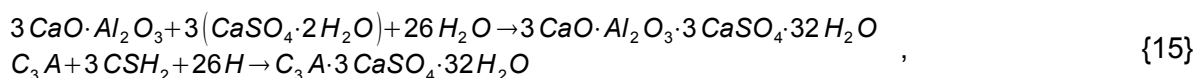
- Hydratace při absenci sádrovce probíhá reakce s vodou podle následující rovnice:



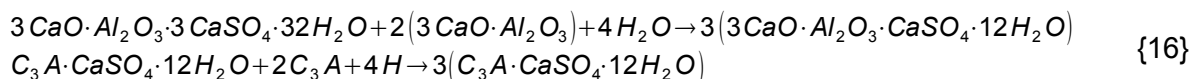
V přítomnosti portlanditu a při nedostatku nebo absenci sádrovce dochází k tzv. falešnému tuhnutí:



- Při hydrataci za přítomnosti sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vzniká nejdříve ettringit:



který později přechází na monosulfát:



Ettringit má kystalickou jehličkovitou strukturu, krystaly monosulfátu mají destičkovitý tvar.

- Hydratace brownmilleritu

Feritová fáze reaguje s vodou za vzniku podobných produktů jako C_3A , ale podstatně pomaleji. Rychlost reakce roste se zvyšujícím se poměrem A / F.

5.2 Hydratace volného CaO a MgO

Ve slínku se v množství do 1 % vyskytuje i volný CaO, převážně v podobě přepalu. Takový reaguje s vodou velmi pozvolna a jeho zastoupení ve vyšším množství může přispět k objemové nestálosti cementu, resp. betonu.

MgO je obsažen jednak v alitu a v menším množství v dalších slínkových minerálech, ale může se vyskytovat také jako volný v podobě periklasu. Jeho hydratace probíhá ještě pomaleji než hydratace CaO. Produktem reakce je brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který má větší objem než původní MgO. Tak může způsobovat destrukci betonu. Proto je jeho množství limitováno hodnotou 5 %.

5.3 Hydratace portlandského cementu

Mechanismus hydratace cementu s vodou je složitý systém reakcí mezi slínkovými minerály, sádrovcem a vodou. Pro přehlednost souboru reakcí se rozlišuje několik fází hydratace.

1. V prvních minutách od styku cementu s vodou dochází k rychlému rozpouštění alkalických síranů a aluminátů, začíná hydratovat C_3S , vzniká ettringit. Rychle se uvolňuje hydratační teplo.
2. Během prvních hodin ubývají silikáty, vzniká C-S-H gel, vápenaté ionty jsou v roztoku v přesyceném stavu. Začínají vznikat hydratační produkty, viskozita cementové kaše roste. Tato fáze ohraničuje počátek tuhnutí.
3. Po 3-12 hodinách probíhá intenzivní reakce alitu, stupeň přesycení vápenatých iontů se snižuje. Vznikají počáteční pevnosti. Nastává konec tuhnutí.
4. Poslední časové období je charakteristické přeměnou ettringitu na monosulfát a podstatnou hydratací belitu. Množství vyvíjeného hydratačního tepla se snižuje. Postupně klesá pórovitost a narůstají pevnosti.

5.4 Kinetika hydratace

Jednotlivé slínkové minerály reagují s vodou různou rychlostí. Nejrychleji hydratuje C_3A , pak C_3S , C_4AF a nejpomaleji C_2S .

Rychlost hydratace je ovlivněna velikostí krystalů, druhem a množstvím cizích iontů v krystalové struktuře, stupněm a druhem poruch struktury. Zajímavý je vliv mineralogického složení, kdy např. přítomnost alitu zvyšuje rychlost reakce belitu. Hydratační rychlost lze významně ovlivnit také podmínkami okolního prostředí. Se zvyšující se teplotou a relativní vlhkostí vzduchu kinetika hydratace roste. Ovšem u protěpovaného betonu může dojít k poklesu konečných pevností oproti betonu zrajícímu v normálních podmínkách.

(2) (7) (8)

5.5 Hydratační teplo

Projevem reakce cementu s vodou je mj. vývin hydratačního tepla. Vzniklé teplo podporuje hydrataci alitu. Jednotlivé slínkové minerály uvolňují při hydrataci různé množství tepla.

Tabulka 4: Množství hydratačního tepla hlavních slínkových minerálů a jiných marginálních složek

Složka	Hydratační teplo [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]
C_3S	500
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	250
C_3A	860
C_4AF	420
Volné Cao	1150
Volné MgO	840

5.6 Úloha sádrovce

Sádrovec je nedílnou součástí cementu. Jednak urychluje hydrataci alitu, ale jeho hlavní funkcí je regulace tuhnutí cementu.

Při absenci sádrovce v cementu vznikají hydratací trikalciumaluminátu destičkovité útvary prorostlé v pevnou strukturu, která zapříčiňuje tzv. falešné tuhnutí.

V přítomnosti sádrovce vznikají nejdříve malé částice ettringitu, které obalí povrch zrn slínkových minerálů. Tato vrstva tvoří bariéru pro jejich hydrataci. Slínkové minerály pak nemohou vytvořit ani pevnou strukturu. Částice ettringitu postupně přechází do jehličkovité podoby. V této fázi hydratace tak dochází ke vzniku pevné struktury a počátku tuhnutí.

Sádrovec se ke slínku přidává v takovém množství, které by dodatečně neohrozilo objemovou stálost betonu. Optimální podíl v cementu se jeví cca 5 %. (7)

6 Environmentální stránka výroby portlandského cementu

Jako každý výrobní proces je i výroba portlandského cementu jako takového spojena s velkou spotřebou elektrické energie a tepla, která činí přibližně $3600 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ slínku. Těžbou vápence a dalších surovin dochází ke změně krajinného rázu. Nejvýraznějším problémem je ale únik škodlivých emisí, především oxidu uhličitého (44 % hmotnosti vápence) do ovzduší. Uvádí se, že cementářství se na množství celosvětových emisí oxidu uhličitého vzniklých lidskou činností podílí pěti procenty. Množství emitovaného CO_2 odpovídá přibližně 0,83 tun na tunu cementu. V roce 2011 bylo v České republice do ovzduší vypuštěno přibližně 2500 kt CO_2 . (29)

CO_2 je označován jako skleníkový plyn, a je proto nežádoucím vedlejším produktem výroby. Oxid uhličitý vzniká dekarbonizací vápence při teplotě 573°C při výpalu slínku a také jako produkt spalování fosilních paliv. Výrobní závody sice mohou uvolňovat do ovzduší velké množství CO_2 , avšak potřebují k tomu tzv. emisní povolenky, které tvoří výraznou položku v nákladech na výrobu cementu. Neustálou snahou výrobců cementu je proto snižování množství uvolňovaného CO_2 , tedy menší podíl vypalovaného vápence, s tím

související menší objem těžby vápence a snížení negativních dopadů výroby cementu na životní prostředí. Toho se dá částečně docílit jednak snížením stupně sycení vápna, ale také používáním cementů směsných, které mají obsah portlandského slínku výrazně nižší než cementy portlandské, nebo náhradou slínku vysokopecní struskou. Proběhl také výzkum cementů belitických sulfoaluminátových, které vznikají výpalem na nižší teplotu než běžný slínek, a to 1300-1350 °C. Další možnou alternativou je výroba belitického slínku.

V dnešní době převládají cementy alitické. Alit dává vysoké počáteční pevnosti. Ve slínku je ale také výrazný podíl belitu, který po hydrataci sice nabývá pevností pomaleji, ale po 90-ti dnech již vyrovnává pevnosti dané alitem. Belit C_2S má ve své struktuře zabudováno méně CaO než alit C_3S . Vystává tedy možnost využívání belitického slínku, který má (po určité době) pevnostní charakteristiky shodné se slínkem alitickým. Tak by se docílilo snížení objemu těžby a emitovaného CO_2 .

Úspory surovin a paliv se také docílí využíváním alternativních paliv. Jsou to komunální, průmyslové a problémové odpady, které by se jinak spálily ve spalovnách nebo uložily na skládku. Při běžném spalování odpadů vznikají spaliny toxické. V rotační peci vlivem velmi vysokých teplot a dlouhému pobytu v peci vznikají spalováním těchto odpadů produkty, ve kterých jsou případné toxické látky vázány v životním prostředí neškodných sloučeninách. Další výhodou je, že za spalovanou biomasu se neplatí emisní povolenky.

(2) (17) (18) (24) (29)

7 Druhy portlandského cementu

7.1 Značení a druhy cementů podle ČSN EN 197-1

Portlandský cement nese označení „CEM“ a za ním další tři značky podle vzoru:

CEM A B C

Tabulka 5: Význam symbolů označujících druhy cementu

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

Cementy I až V se nazývají portlandský, portlandský cement směsný, vysokopecní, pucolánový a směsný cement. Mezi hlavní složky, jejichž obsah je vyšší než 5 % všech složek, patří portlandský slínek (K), mletá zásaditá vysokopecní struska (S), velmi jemný křemičitý úlet (D), pucolány (přírodní P, průmyslové-přírodní kalcinované Q), popílký (křemičité V, vápenaté W), kalcinovaná břidlice (T) a vápence (L, LL).

Jako doplňující složka se ke slínku v množství cca 5 % přidává síran vápenatý $CaSO_4$. Má funkci regulátoru tuhnutí. Ostatní přídatné složky se přidávají v množství do 5 %

hmotnosti všech hlavních složek. Jako přísady se používají látky pro usnadnění výroby nebo pro úpravu vlastností cementu. Jejich obsah nepřekročí 1 % hmotnosti cementu.

(7) (8) (11)

7.2 Speciální cementy

7.2.1 Vysokohodnotný cement

Vyznačuje se zvýšeným obsahem C_3S a dostatkem jemných podílů pro rychlý nárůst pevnosti. Využívají se také plastifikátory, sníží se tak množství záměsové vody, zmenší pórovitost a zvýší pevnost.

7.2.2 Silniční cement

Je vystaven velkému dynamickému namáhání, plynům tryskových motorů letadel, účinkům rozmrazovacích solí a kolísání teplot. Chemická a mechanická odolnost se zajišťuje zamezením vzniku trhlin způsobených smršťováním při tuhnutí a tvrdnutí. Silniční cement má vyšší obsah C_3S a C_4AF na úkor C_3A . Přidává se vysokopecní struska. Zvýšením obsahu sádrovce vzniká více ettringitu, který vyrovnává smrštění. Mrazuvzdornost lze zase zlepšit přidávkou provzdušňovacích přísad.

7.2.3 Rozpínavý cement

Proces tuhnutí a tvrdnutí běžného cementu je doprovázen mírnou kontrakcí. Rozpínavý cement je naopak charakterizován mírným zvětšením objemu při tuhnutí a tvrdnutí. Využívá se především tvorby ettringitu. Používá se jako těsnění spár montovaných konstrukcí. Rozpínání lze docílit i smícháním portlandského slínku s dolomitem. Zvětšování objemu je pak způsobeno hydratací MgO .

7.2.4 Síranovzdorný cement

Takový cement docílí svých vlastností díky sníženému obsahu C_3A (do 3,5 %). Síranovzdorný cement se používá v konstrukcích vystavených působení spodní nebo mořské vody.

7.2.5 Bílý portlandský cement

Používá se pro architektonické účely, vyznačování dopravních cest apod. Surovina obsahuje více oxidů SiO_2 a Al_2O_3 na úkor barvicích Fe_2O_3 , MnO a TiO_2 , přidává se kaolin a křídly. Mletí probíhá v neželeznatých zařízeních pomocí čedičových, porcelánových nebo křemenných mlecích těles. Při výpalu se používají plynná paliva, aby spaliny neznečišťovaly slínek. Při zpracování bílého cementu se užívá větší množství vody než u běžného portlandského cementu. Proto také bílý cement vykazuje větší smrštění, menší mrazuvzdornost a horší odolnost proti agresivním látkám.

7.2.6 Barevný cement

Barevné pigmenty, které se přidávají k bílému cementu, musí být dobře homogenizovatelné s cementem, stálé, barevně vydatné, s dobrou krycí schopností, odolné proti působení Ca(OH)_2 a atmosferickým vlivům, nemají zvětšovat objemové změny cementu. Dále nemají obsahovat rozpustné soli a ovlivňovat tuhnutí a tvrdnutí cementu a samozřejmě ani výsledné mechanické vlastnosti cementu. Barviva se používají anorganického původu, organické totiž časem blednou. Pigmenty se obvykle dávkuje v množství nepřevyšující 5 % hmotnosti cementu.

7.2.7 Bezsádrovcový cement

Sádrovec je nahrazen lignosulfonanem sodným nebo vápenatým. Při hydrataci nevzniká ettringit. Vzniklý portlandit Ca(OH)_2 je tvořen menšími krystaly a tvoří tak hutnou strukturu s vyššími především počátečními i konečnými pevnostmi. Bezsádrovcový cement se proto s výhodou využívá k přípravě injektážních směsí, vysokopevnostního betonu nebo pro opravy silničního betonu.

7.2.8 Těsnící cement

Těsnící cementy se používají pro studené (do 40 °C) i horké vrty (i více než 90 °C). Pro studené vrty má slínek obsahovat až 50 % C_2S , 30 % $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a C_3A a C_4AF po cca 12 %. Pro horké vrty je vhodnější obsah Al_2O_3 ve formě C_4AF a ne jako C_3A . Těsnící cementy nemají být příliš jemně namleté, stačí 1100-1900 cm^2g^{-1} . Často se také k cementu přidávají zpomalovače tuhnutí.

7.2.9 Hořečnatý portlandský cement

Při výrobě slínku se musí často zpracovat i dolomitický vápenec či dolomit. Slínek po výpalu pak obsahuje nežádoucí volný MgO (periklas). MgO lze stabilizovat přidavkem oxidu železitého, popílků, křemeliny nebo vysokopecní strusky. Tímto způsobem lze zpracovat až 15 % MgO . Hořečnatý cement má lepší vodotěsnost, menší smrštění a je odolnější vůči síranovým vodám než běžný portlandský cement.

7.2.10 Hydrofobní cement

Hydrofobního efektu se docílí přidavkem organických látek, které zhoršují smáčivost. Jsou to povrchově aktivní látky, jako např. vosky, lecithin, naftenová mýdla apod. Nepříjemným efektem je ale horší průběh hydratace, což je příčinou nízkých počátečních pevností. Hydrofobní cement se s výhodou používá pro stavby vodní a silniční, kde se uplatní jejich zvýšená odolnost vůči působení vlhkosti a povětrnosti než u běžných portlandských cementů.

7.2.11 Cement s nízkým hydratačním teplem

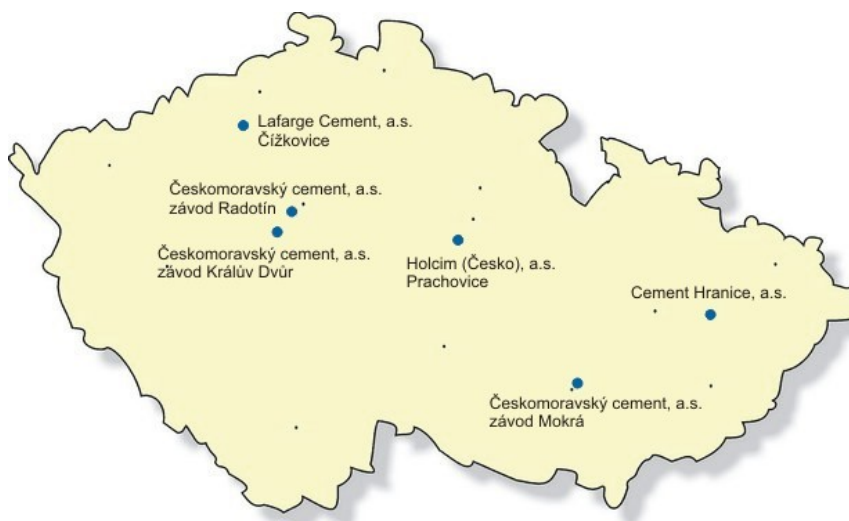
Má nízké a pozvolna se uvolňující hydratační teplo. Tak se zabrání přehřátí hmoty a vzniku vnitřního pnutí, jež může následně způsobovat trhliny, které snižují pevnost a odolnost cementu proti agresivním látkám. Cement obsahuje více C_2S a C_4AF na úkor C_3S a C_3A . Používá se pro masivní konstrukce přehrad, mohutné betonové bloky apod. Speciálními cementy s nízkým hydratačním teplem se zabývali vědci v USA. Vynuli tzv. nízkotepelný cement obsahující minimálně 48 % C_2S a maximálně 22 % C_3S , maximálně 4 % C_3A a více než 10 % C_4AF . Množství hydratačního tepla nepřesáhlo po 28 dnech 272 kJ kg^{-1} . V České republice byl experimentálně vyroben tzv. belitový cement, který obsahoval minimálně 50 % C_2S a pouze minimum C_3A . Pro stavbu hrází se používal tzv. přehradový cement, jehož příprava spočívala v semletí slínku se sádrovcem a 40 % vysokopecní granulované strusky.

(7) (8)

8 Výroba cementu v České republice

Výroba cementu na území dnešní České republiky má dlouhou historii. V současnosti se cement vyrábí v několika závodech, které vlastní firmy Holcim (Česko) Prachovice, a. s., Cement Hranice, a. s., Lafarge Cement Čížkovice, a. s. a Českomoravský cement, a. s., ten sestává ze závodů Králův Dvůr (jen balící linka a expedice) a výroben Mokrá a Praha-Radotín. Všechny společnosti se sdružily do Svazu výrobců cementu, jehož cílem je vzájemná podpora ve společném zájmu, tj. výrobě cementu.

(26)



Obrázek 5: Cementárny v České republice

(28)

9 Zvyšování reaktivity belitického slínku - dosažený stav poznání

Aktivace belitického slínku již byla předmětem zkoumání několika autorů. Obecně hydraulická aktivita závisí na reakční ploše (specifickém povrchu), velikosti a poruchách krystalů a jejich modifikaci.

Ludwig a Pöhlmann dospěli ke třem možným způsobům zvýšení reaktivity belitu. Prvním je velmi rychlé chlazení slínku pro zachování belitu ve velmi reaktivní vysokoteplotní modifikaci, dále zabudování jiných iontů do krystalové mřížky belitu během výpalu nebo přimísení belitického slínku k portlandskému cementu, který tak způsobí zvýšení rychlosti hydratace.

Podle Chatterjeeho lze reaktivní belitický slínek připravit metodou sol-gel, v hydrotermálních podmínkách a v neposlední řadě chemickou aktivací spojenou s prudkým chlazením slínku. (3) (6) (7) (16) (21)

9.1 Chemická aktivace

Zvýšení reaktivity belitického slínku vnesením cizích iontů do struktury probíhá dvěma možnými způsoby. Prvním případem je narušení struktury belitu vytvořením samostatné fáze složené z vnášených cizích látek. Nebo může nastat případ, kdy dojde k substituci křemičitých iontů cizími, které tak způsobí v krystalové mřížce napětí, a tedy reaktivitu belitu zvýší. K tomuto účelu se používají především K_2O , Na_2O , SO_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 a BaO . Stupeň sycení vápnem je oproti běžným alitickým slínkům nižší a pohybuje se v rozmezí 78-83. Tento způsob aktivace se dále kombinuje se stabilizací vysokoteplotních modifikací pomocí prudkého chlazení slínku.

Belitický slínek s hodnotou sycení vápna 67 vypálený na teplotu $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ s mineralizátory NaF a Fe_2O_3 vykazoval reaktivitu podobnou reaktivitě alitu.

Alkalické oxidy (Na_2O a K_2O) způsobují stabilizaci žádaných modifikací $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ a $\alpha\text{-C}_2\text{S}$. Při stabilizaci alkáliemi jejich přidavek do 1 % hm. pozitivně ovlivňuje výsledné pevnosti. (6) (13) (18)

9.2 Remeltingová reakce C_2S

Principem aktivace je narušení struktury krystalů C_2S vlivem působení příměsí a řízeného režimu chlazení. Dochází nejdříve k rozkladu pevné látky na taveninu a poté tvorbě nové pevné struktury, která je nepravidelná a má velký měrný povrch. To způsobuje vyšší reaktivitu remeltovaného belitu a také snadnější melitelnost belitického slínku. (14)

9.3 Metoda sol-gel

Metoda byla rozpracována autory Royem a Oyefesobim, kteří pro přípravu použili směs roztoku $Ca(NO_3)_2$ s vodním solem SiO_2 . Tato směs byla poté rozprašována do trubkové pece s teplotou výpalu do $940\text{ }^{\circ}\text{C}$. Získaný slínek vykazoval vyšší pevnosti oproti slínku

připravenému stabilizací vysokoteplotních modifikací belitu.

(20)

9.4 Hydrotermální zpracování

Raktivní belitický slínek se získá výpalem autoklávovaného hydratovaného C-S-H gelu. Takto vzniká belitický slínek ve velmi jemné formě. Díky velkému měrnému povrchu a také rozduženosti krystalů je reaktivita belitu srovnatelná s alitem.

Dehydratací CSH fází s poměrem $C / S = 2$ při teplotě výpalu nižší než $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ je produktem belit ve formě jemných vláken, který vykazuje vysokou reaktivitu.

Reaktivní formu belitického slínku lze také získat hydrotermálním zpracováním kaše tvořené vápnem (CaO) a elektrérenským popínkem.

(6) (22)

9.5 Mechanická aktivace

Mechanická aktivace spočívá v dlouhém a velmi jemném mletí. Takto získaný dikalcium silikát má vyšší měrný povrch, vykazuje tedy vyšší reaktivitu než hrubozrnější. Ovšem neexistuje přímá úměra mezi dobou mletí a specifickým povrchem. Při mletí se sice postupně měrný povrch zvyšuje, avšak jen do určité meze, a poté začne klesat. Tento pokles je zřejmě způsoben aglomerací velmi jemných částic působením mechanických sil.

(19)

9.6 Další způsoby aktivace

Pokusně bylo ověřeno, že pozitivní vliv na reaktivitu cementu má i přídavek mikrosiliky, sádrovce nebo pucolánu k belitickému slínku.

Jiné způsoby získání belitického slínku vykazující vyšší hydraulickou aktivitu rozpracovali např. Lampe a Saydel, Stark et al., Ziemer, Taylor, Kurdowski, Romano et al., Chrysafi et al., Singh et al., Pimraksa et al., Goñi a Guerrero apod.

Mnoho způsobů je ale pracných, složitých, nákladných a náročných na přístrojové zařízení, tudíž jsou pro uvedení do reálné výroby belitického cementu nevhodné.

(15)

10 Výzkum na Fakultě stavební VUT v Brně

Na Fakultě stavební VUT v Brně již několik let probíhá výzkum na touto prací řešené téma. Metodika prací spočívá v kombinaci chemické aktivace a prudkého chlazení. Výzkum prokázal, že belit lze účinně aktivovat draselnými ionty. Ty byly vnášeny do matrice v podobě uhličitanu draselného neboli potaše. V rámci posledních prací bylo sledováno, jaký vliv mají draselné ionty, vnášené do struktury belitu v podobě potaše a síranu draselného, na reaktivitu belitu. Z časových důvodů bylo dosud zkoumáno pouze rané stádium hydratačního procesu, konkrétně v období do 21 dnů jeho průběhu.

Bakalářská práce navazuje na diplomovou práci Ing. Martina Waltera, který se tímto tématem také zabýval. V rámci jeho diplomové práce se dospělo k následujícím závěrům.

- Jako optimální pálicí režim, za kterého dojde k maximální syntéze belitu, se jeví 1150/3. Obsah draselných iontů 1 % je nedostatečný, ideální množství tvoří 2 % v přepočtu na slínek.
- Vliv přídatku draselných iontů na rychlost syntézy dikalciumsilikátu je velmi dobře patrný na rentgenogramech vzorků po 1 dni hydratace.
- Vlastní kinetika hydratace jednotlivých vzorků byla posouzena pouze formou porovnání vzestupů intenzit portlanditových linií, resp. poklesu linií belitu. Po 21 dnech hydratace bylo možno u modifikovaných vzorků pozorovat nárůst množství portlanditu a současně kalcitu jako produkt karbonatace portlanditu. Z toho vyplývá, že k hydrataci belitu skutečně došlo. Přesné vyhodnocení nebylo provedeno z důvodu nedostupnosti přístroje DTA.
- Pozitivní vliv přídatku draselných iontů na tvorku β -C₂S se projevil jak u čistého dikalciumsilikátu, tak u reálného modelu belitického cementu.
- Syntézu dikalciumsilikátu účinně katalyzovaly jak uhličitan draselný, tak i síran draselný.
- Síranový anion nemá pozorovatelný negativní vliv na vypálený slínek.

(3) (5) (9)

II. Experimentální část

1 Cíl práce

Cílem bakalářské práce je studium metod zvyšování reaktivity belitického slínku za účelem dosažení vyššího stupně hydratace belitu, a tím zlepšení jeho vlastností. Bakalářská práce se zabývá jednou z možností zvýšení reaktivity belitického slínku, konkrétně se jedná o modifikaci draselnými ionty vnášenými do matrice ve formě uhličitanu nebo síranu draselného. Práce navazuje na předcházející výzkum a doplňuje ho o sledování dlouhodobých vlastností připravených belitických slínků a zejména o výsledky diferenciální termické analýzy (dále jen DTA).

2 Metodika

Na základě předchozích výsledků byla práce rozdělena na dvě etapy. První zkoumá vlastnosti reálného belitického slínku, druhá čistého dikalciumsilikátu.

2.1 I. Etapa - belitický slínek

V této části se práce zabývá zkoumáním hydratačního procesu reálného belitického slínku z dlouhodobého hlediska. Způsob výroby se velmi blížil běžnému postupu v cementárnách. Vstupní suroviny – vápenec a břidlice – byly doplněny 0, 1 a 2 % K_2O , vztaženo na hmotnost vypáleného slínku. Modifikace draselnými ionty byla provedena uhličitanem draselným a síranem draselným. Surovinová směs, jejíž složení vystihuje tabulka 6, byla vypálena režimem 1150/3. Na základě vyhodnocení RTG-difrakční analýzy a diferenciální termické analýzy byl sledován stupeň hydratace belitu po delší době expozice.

Tabulka 6: Složení jednotlivých surovinových směsí pro výpal belitického slínku

Označení vzorku	Obsah složky v % hm.			
	vápenec	břidlice	K_2CO_3	K_2SO_4
K0	75,46	24,54	-	-
K2C	74,02	24,07	1,91	-
K2S	73,66	23,95	-	2,39

2.2 II. Etapa - dikalciumsilikát

V další části práce zkoumá možnosti náhrady potaše jinou draselnou solí z toho důvodu, že potaš je finančně náročná látka a její použití by tedy bylo z ekonomického pohledu kontraproduktivní. Jako náhrada potaše byl použit síran draselný, který vzniká v cementárnách jako součást odpadních odprašků z rotační pece. K_2SO_4 lze z těchto

odprašků získat poměrně snadno. Pro ověření funkce síranu draselného jako látky zvyšující reaktivitu C_2S byly zkoušeny 3 surovinové směsi, které obsahovaly 0, 1 a 2 % K_2O v přepočtu na vypálený dicalciumsilikát. Složení surovinových směsí uvádí tabulka 7. Na hydratovaných slíncích byl stanoven stupeň hydratace stejně jako v předešlé etapě.

Tabulka 7: Složení jednotlivých surovinových směsí pro výpal dicalciumsilikátu

Označení vzorku	Obsah složky v % hm.		
	vápenec	písek	K_2SO_4
B0	76,914	23,086	-
B1	75,982	22,795	1,222
B2	75,049	22,512	2,438

3 Postup prací

3.1 I. Etapa - belitický slínek

Vápenec a břidlice Mokrá byly po nadávkování společně pomlety na 10% zbytek na síti o velikosti ok 0,09 mm. Následně se k nim přidal uhličitán nebo síran draselný. Takto vzniklá surovinová směs byla pak pomleta na maximální velikost zrna 0,063 mm. Mletím se směs zároveň zhomogenizovala. Surovinové moučky byly vylisovány v tablety o přibližné hmotnosti 100 g. Ty se pak vypálily na teplotu 1150 °C s izotermickou výdrží 3 hodiny. Chlazení vypáleného dicalciumsilikátu proběhlo formou intenzivního ofuku slínku vytaženého z pece větrákem.

Z takto vypáleného slínku byla vytvořena pasta s vodním součinitelem, který odpovídal subjektivnímu odhadu normální konzistence, a uložena do formy na trámečky. Po odformování byly trámečky přeneseny do prostředí nasycené vodní páry.

Předchozí výzkum zkoumal vzorky do období 21 dní hydratace. Nově byly odebrány vzorky po 56, resp 90 dnech, a to pro RTG-difrakční analýzu a navíc DTA. Příprava vzorků spočívala v tom, že po odpovídající době hydratace byly vzorky vyjmuty z daného prostředí a na jejich reprezentativním vzorku byl chemicky zastaven proces hydratace. To bylo provedeno trojnásobnou vypírkou lihem a jednonásobnou vypírkou acetonem. Následně byly vzorky podrobeny výše uvedeným analýzám.

3.2 II. Etapa - dicalciumsilikát

Nejdříve byly vápenec a písek samostatně pomlety na jemnost pod 0,063 mm. Směs surovin o hmotnosti 100 g byla poté po dobu 2 hodin podrobena homogenizaci. Zhomogenizované směsi byly vypáleny v superkantlové peci režimem 1150/3. Po výpalu se slínky chladily opět větrákem. Vypálený dicalciumsilikát byl opět pomlet na maximální velikost zrna 0,063 mm.

Z vypáleného dicalciumsilikátu byly vyrobeny pasty opět se subjektivně odhadnutým

vodním součinitelem. Pasty byly uloženy do forem na trámečky a po odformování byly exponovány v prostředí nasycené vodní páry. V rámci předchozího výzkumu byly zkoumány vlastnosti do období 21 dnů hydratace. Navazující práce pak zkoumají vzorky odebrané po 56, resp. 90 dnech. Postup přípravy vzorků a použité analýzy jsou shodné jako v etapě I.

4 Použité přístroje a suroviny

4.1 Použité suroviny

Pro přípravu surovinových směsí byl použit vápenec a břidlice z lokality Mokrá, písek z lokality Šajdíkové Humence. Jejich chemické složení vystihuje tabulka 8. Zdrojem draselných iontů byla potaš K_2CO_3 a síran draselný K_2SO_4 , obě látky vyrábí firma Penta.

Tabulka 8: Chemické složení výchozích surovin

Složka	Obsah v % hm.		
	Vápenec Mokrá	Písek Šajdíkové Humence	Břidlice Mokrá
SiO ₂	0,99	96	62,97
TiO ₂	0,04	<0,01	0,03
Al ₂ O ₃	0,66	1,8	16,10
Fe ₂ O ₃	0,23	0,18	7,09
P ₂ O ₅	0,01 ⁺	<0,01	0,01 ⁺
MnO	0,012	<0,01	0,10
MgO	0,29	<0,05	2,40
CaO	54,45	<0,05	1,57
Na ₂ O	0,055	<0,05	2,56
K ₂ O	0,12	<0,05	2,67
Ztráta žíháním	43,06	0,3	3,85
SO ₃ celk.	0,03	<0,01	0,06
CELKEM	99,95		99,41
SO ₃ síran.	0,01 ⁺	<0,01	nestanoveno
Ztráta sušením	0,1	<0,2	nestanoveno
LSF			0,79
M _S			2,72
M _A			2,27
A. E.			4,32
CaCO ₃			2,80
MgCO ₃			5,02

4.2 Použité přístroje

Rozdružení kusového vápence bylo provedeno ručně pomocí kladiva a hrubé síly. Pro jemné pomletí vápence i písku na propad sítem o velikosti ok 0,063 mm byl použit laboratorní vibrační mlýnek s frekvencí kmitů 50-60 Hz od německého výrobce Fritsch. Mlýnek je umístěn na Ústavu THD FAST VUT.

Směs surovin se homogenizovala na laboratorním homogenizátoru, který pracuje v režimu 60 otáček za minutu.

Pro výpal belitického slínku byla použita superkantlová pec VUSTAHu Brno s rychlostí nárůstu teploty 10 °C za minutu.

Rentgenová difrakční analýza se prováděla na difraktografu Empyrean od firmy PANalytical, který je umístěn na Ústavu THD FAST VUT. Bylo použito záření $\text{CuK}\alpha$ s vlnovou délkou $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$.

Diferenciální termická analýza byla provedena na přístroji TGA/8DTA851^e výrobce METTLER TOLEDO.

Hydratovaná kaše byla uložena do ocelových forem na trámečky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm.

5 Vyhodnocení výsledků

5.1 I. Etapa – belitický slínek

5.1.1 RTG-difrakční analýza

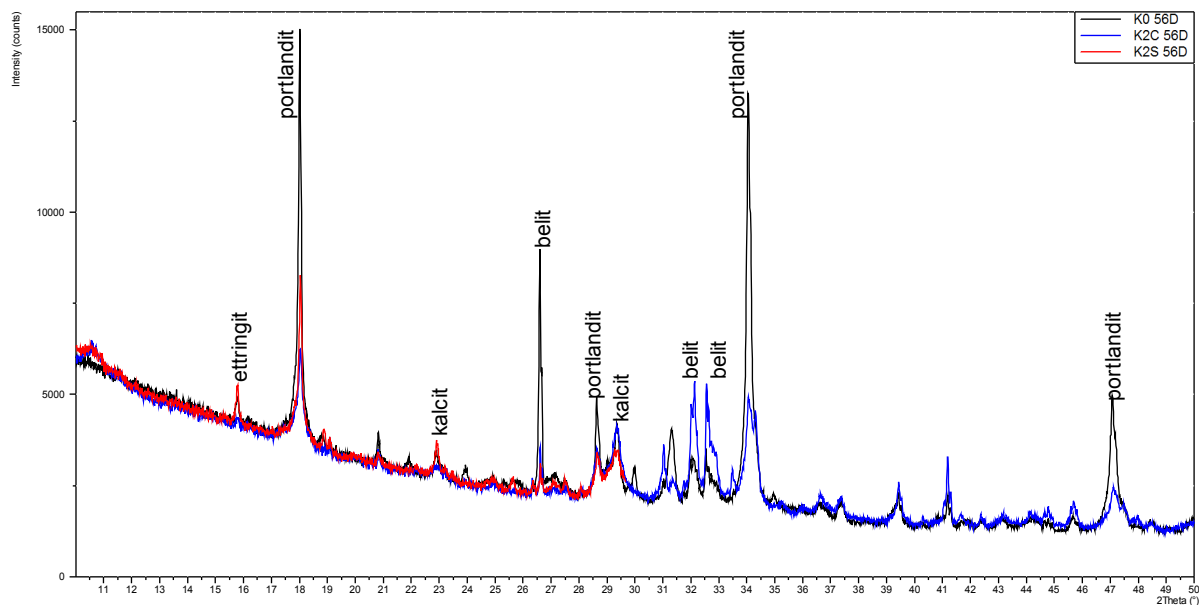
Pomocí RTG-difrakční analýzy byly ve vzorcích identifikovány minerály dle Tabulky 9.

Tabulka 9: Minerály identifikované ve vzorcích slínkové pasty

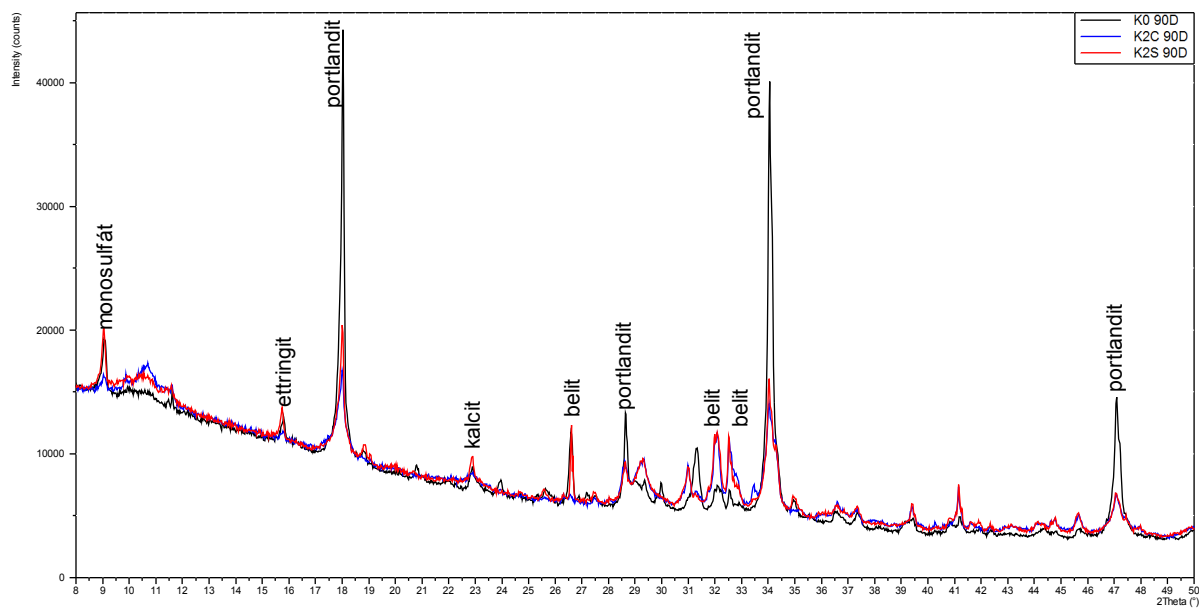
Minerál		$d_{hkl} [\text{\AA}]$
Belit	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	2,778; 2,74
Kalcit	CaCO_3	3,035; 2,285
Portlandit	Ca(OH)_2	2,62; 4,90; 1,92; 1,79; 3,10; 1,69
Ettringit	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	9,8; 5,6
Monosulfát	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	8,92; 4,46
Brownmillerit	C_4AF	7,24; 2,68
Tetrakalciumalumináthydrát	C_4AH_{13}	8,2; 3,88

V porovnání s výsledky RTG-difrakční analýzy předchozích studií (31) lze pouze konstatovat, že vzorky neobsahovaly žádné další jiné hydratační zplodiny než dříve uváděné (belit, kalcit, portlandit, ettringit, monosulfát, brownmillerit, tetrakalciumalumináthydrát).

Průběhy rentgenogramů jsou uvedeny na obrázcích 6 a 7.



Obrázek 6: Rentgenogramy vzorků K0, K2C a K2S po době hydratace 56 dní



Obrázek 7: Rentgenogramy vzorků K0, K2C a K2S po době hydratace 90 dní

5.1.2 Diferenciální termická analýza

Na čáře diferenciálně termické byl u všech vzorků identifikován nejprve hluboký endotermický efekt s maximem 160 °C až 210 °C, odpovídající dehydrataci volně vázané vody, ettringitu, případně dalších hydratačních zplodin, event. C-A-F-H a C-A-S-H fází. Čára po delší indiferentní prodlevě pokračovala endoeffektem rozkladu hydroxidu vápenatého s minimem cca 480 °C, na který bezprostředně navázala endoterma rozkladu uhličitánu vápenatého.

Z termogravimetrické části analýzy byla uskutečněna parciální kvantifikace CaO, jako ukazatele kinetiky probíhajícího hydratačního procesu a výpočet zhydratovaného podílu belitu, který vycházel z následujících úvah:

- V raném hydratačním stádiu, v období do 2 až 7 dnů, belit prakticky nehydratuje.
- V této době ale hydratuje veškeré volné vápno, které je ve vypáleném slínku přítomno. Vzniká z něj portlandit, event. kalcit, které lze známým postupem sumárně vyjádřit jako ΣCaO_0 .
- Jestliže stanovíme v námi sledovaném čase obsah portlanditu a kalcitu a převedeme jej na sumární obsah ΣCaO_t , pak po odečtu ΣCaO_0 , které vzniklo v raném hydratačním stádiu, náleží zbytek, označme jej ΔCaO , hydrataci belitu.
- Abychom získali shodnou srovnávací základnu, je žádoucí převést oba stanovené obsahy CaO, tj. v raném i ve sledovaném hydratačním období, nejprve na stav bez ztráty žíháním a teprve pak vyjádřit ΔCaO .
- Takto získané ΔCaO představuje vlastně portlandit vzniklý hydratací belitu (za předpokladu, že vzorek neobsahoval alit). Podle rovnice



lze stechiometricky vypočítat jak obsah vzniklého afwillitu, tak i podíl zhydratovaného belitu.

Z jednotlivých termogramů byla tedy vypočtena ΣCaO_0 , z této hodnoty byl následně vypočten podíl zhydratovaného belitu. Výsledky zhydratovaného belitického slínku jsou zobrazeny v tabulce 10.

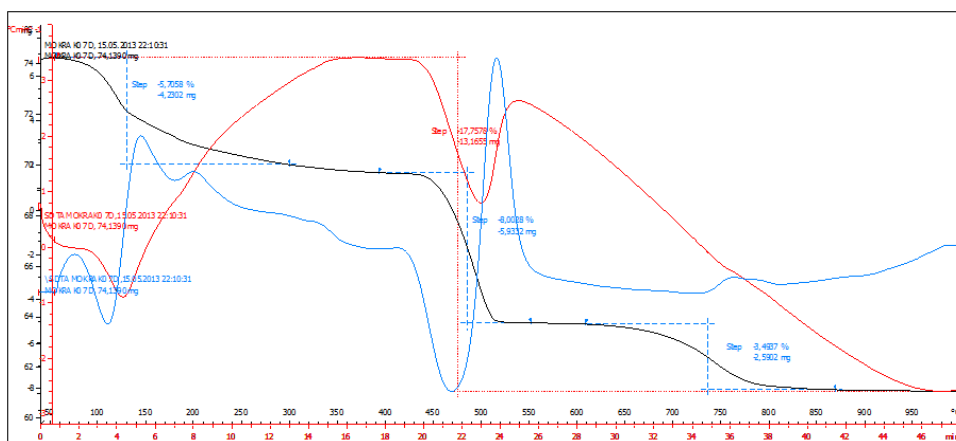
Tabulka 10: ΣCaO_0 a podíl zhydratovaného belitu ve vzorcích belitického slínku

Vzorek	Po době hydratace	ΣCaO_0 [%]	ΔCaO [%]	Podíl zhydratovaného belitu [%]
K0	7 dní	35,7		
	56 dní	34,6	-1,1	0
	90 dní	34,2	-1,5	0
K2C	7 dní	25,2		
	56 dní	21,9	-3,3	0
	90 dní	22,2	-3,0*	2,0
K2S	7 dní	17,3		
	56 dní	19,5	2,2	13,6
	90 dní	21,1	3,8	23,6
* Pozn. Tato hodnota je evidentně nesprávná, ΔCaO byla vypočtena z rozdílu 90denních a 56denních hodnot.				

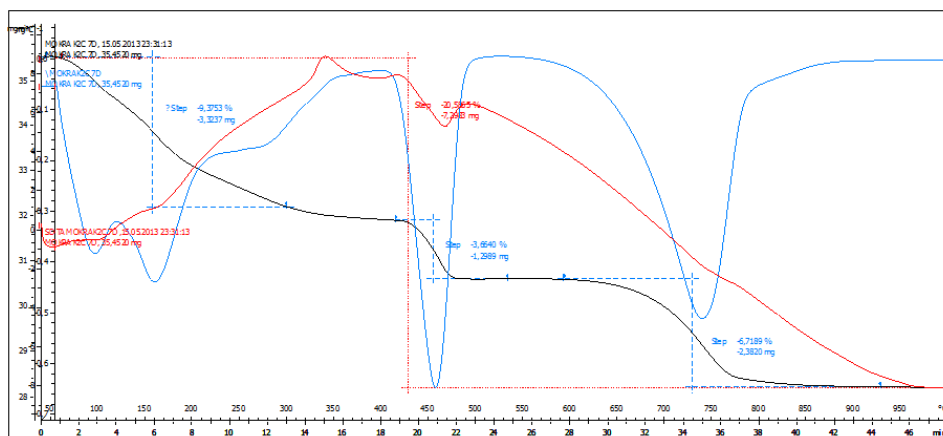
Na základě výše uvedené úvahy je patrné, že nejvyšší suma CaO byla vypočtena pro nemodifikovaný vzorek K0, téměř o třetinu nižší pro vzorek K2C modifikovaný potaší a pouze poloviční pro vzorek K2S modifikovaný síranem draselným. Z uvedeného je zřejmý katalytický účinek draselných iontů na tvorbu belitu, a to pravděpodobně i s přispěním síranového aniontu.

Modifikace K_2SO_4 se ukázala jako jednoznačně účinná pro zvýšení rychlosti hydratačního procesu belitu ve srovnání se vzorkem nemodifikovaným draselnými ionty. Současně bylo zjištěno, že je i podstatně účinnější než modifikace draselnými ionty aplikovanými prostřednictvím K_2CO_3 .

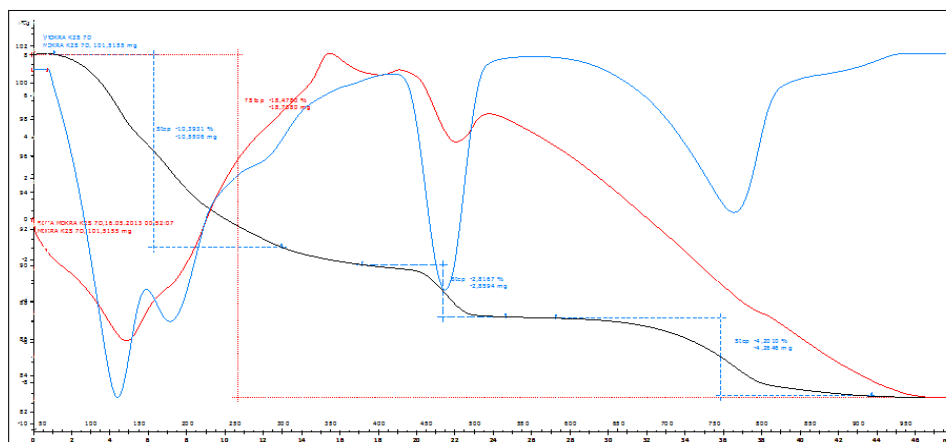
Výsledky DTA jsou uvedeny na termogramech, viz obrázky 8 až 16.



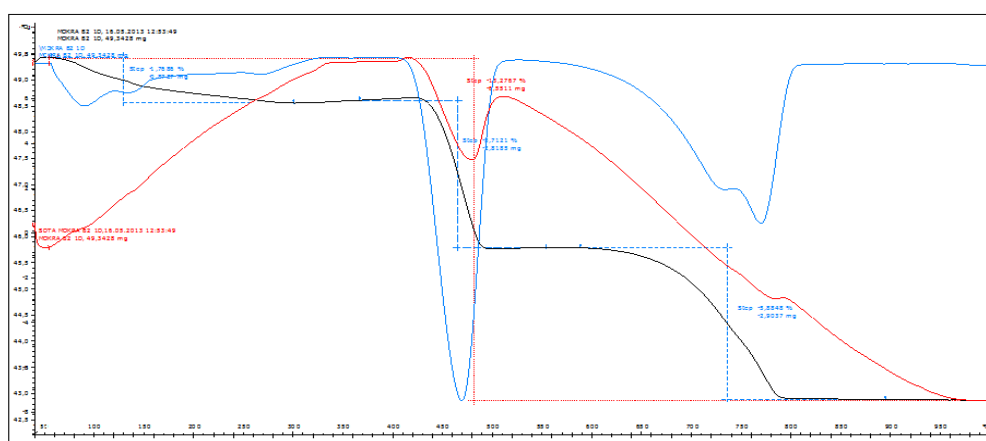
Obrázek 8: Termogram vzorku K0 po době hydratace 7 dní



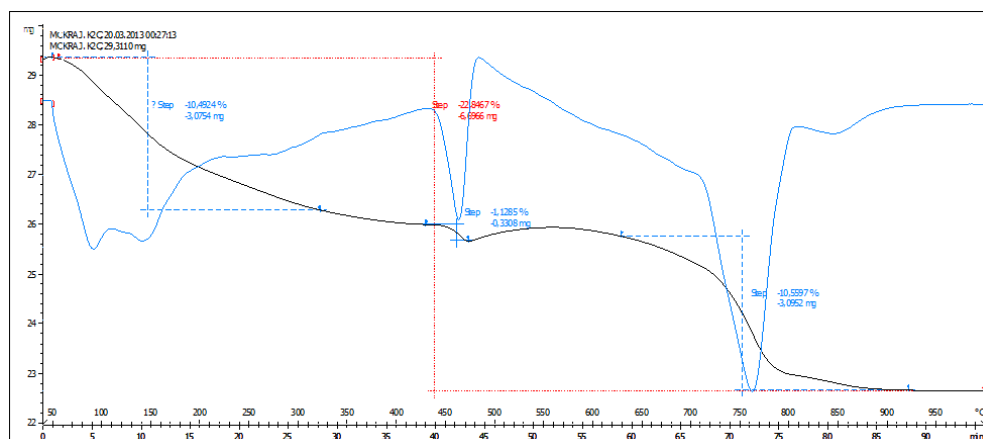
Obrázek 9: Termogram vzorku K2C po době hydratace 7 dní



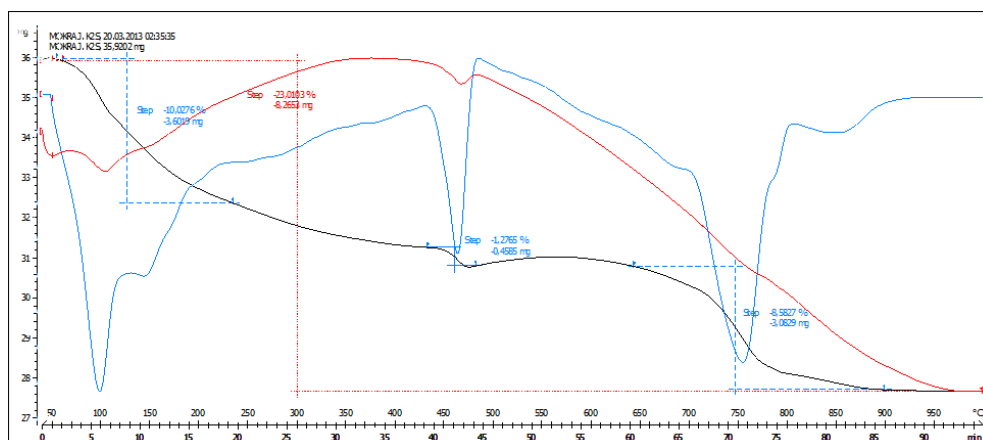
Obrázek 10: Termogram vzorku K2S po době hydratace 7 dní



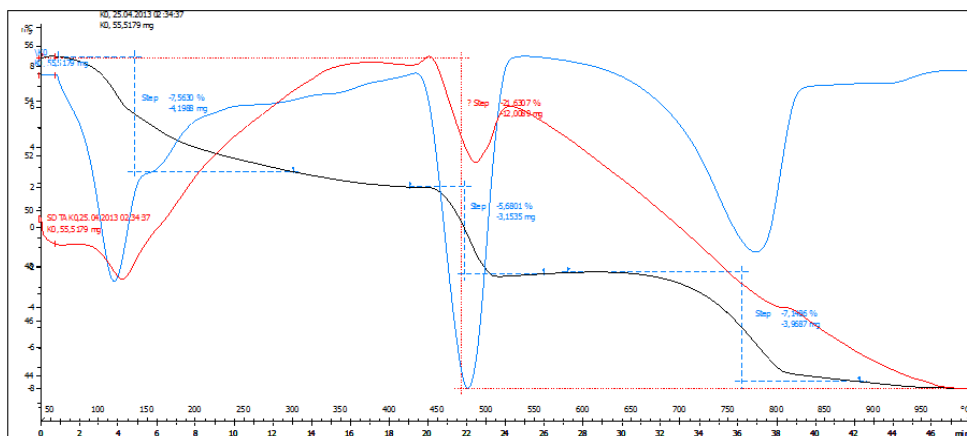
Obrázek 11: Termogram vzorku K0 po době hydratace 56 dní



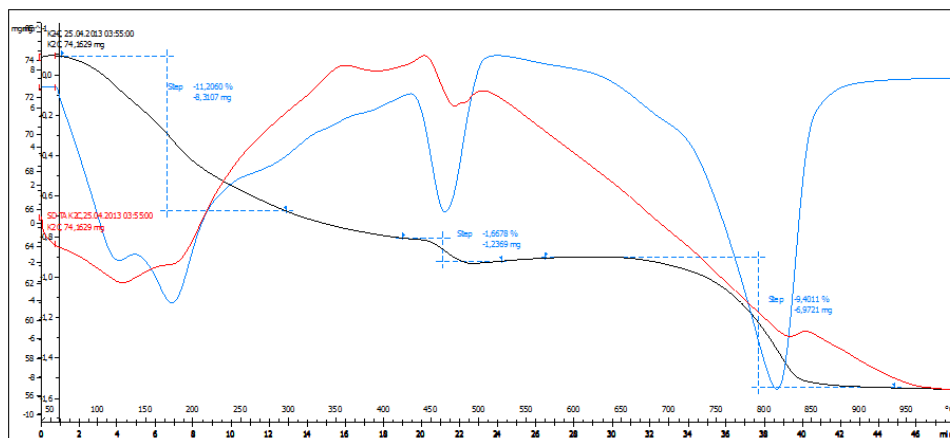
Obrázek 12: Termogram vzorku K2C po době hydratace 56 dní



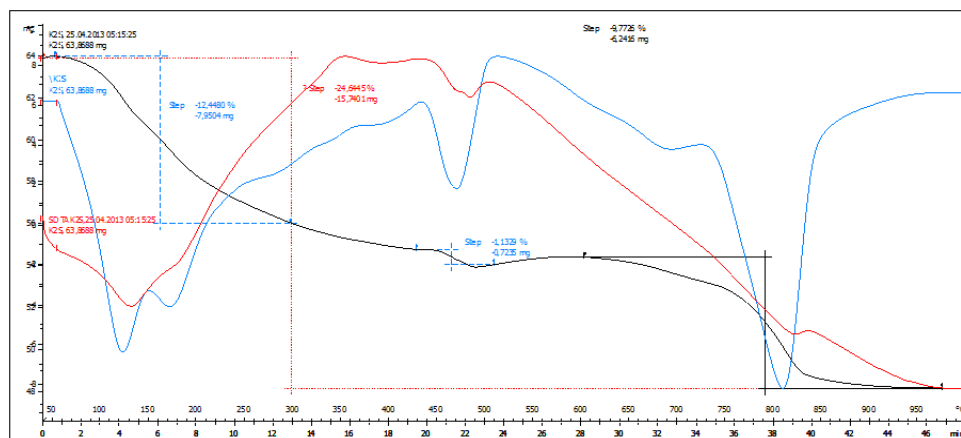
Obrázek 13: Termogram vzorku K2S po době hydratace 56 dní



Obrázek 14: Termogram vzorku K0 po době hydratace 90 dní



Obrázek 15: Termogram vzorku K2C po době hydratace 90 dní



Obrázek 16: Termogram vzorku K2S po době hydratace 90 dní

5.2. II. Etapa – dikalciumsilikát

5.2.1 RTG-difrakční analýza

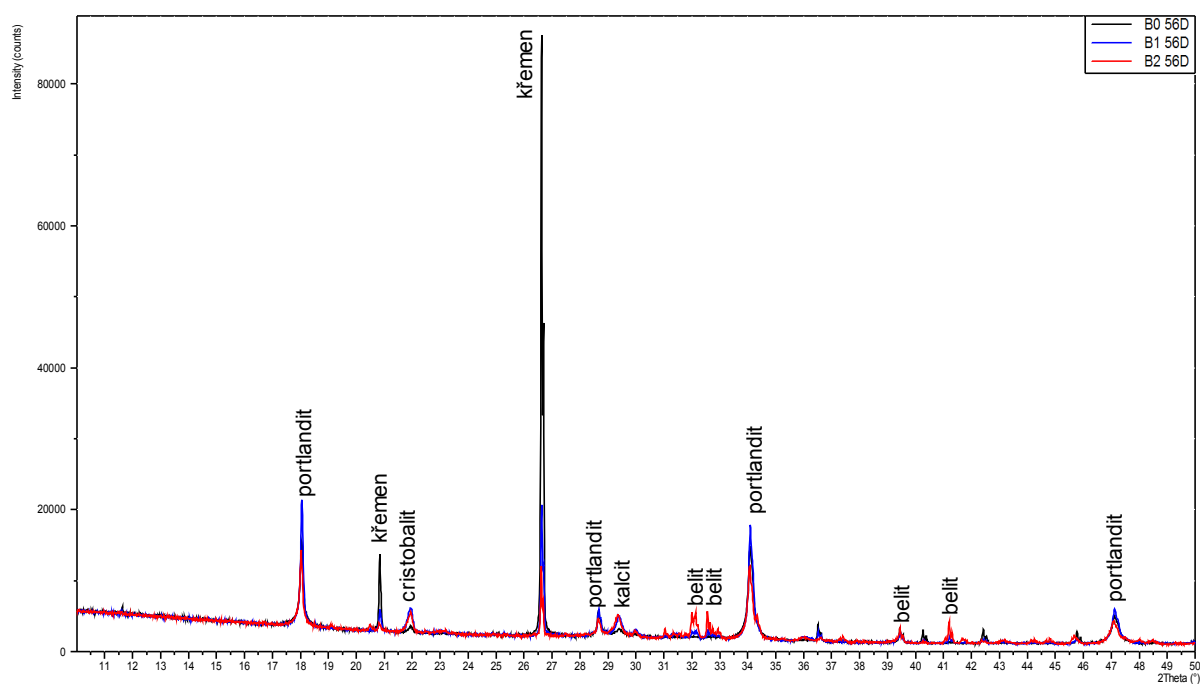
Pomocí RTG-difrakční analýzy byly ve vzorcích identifikovány minerály dle Tabulky 11.

Tabulka 11: Minerály identifikované ve vzorcích dikalciumsilikátové pasty

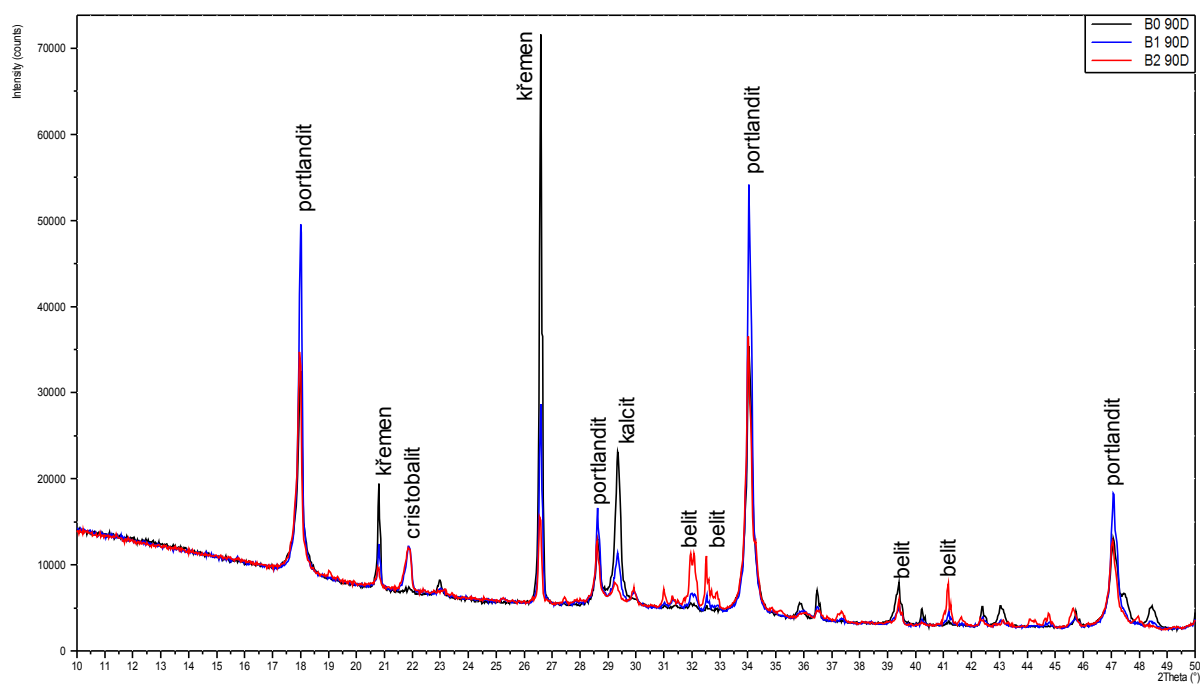
Minerál		d_{hkl} [Å]
Křemen	SiO ₂	3,343; 4,26; 1,817
Belit	β-C ₂ S	2,778; 2,74
Cristobalit	SiO ₂	4,04
Kalcit	CaCO ₃	3,035; 2,285
Portlandit	Ca(OH) ₂	2,62; 4,90; 1,92; 1,79; 3,10; 1,69

V porovnání s výsledky RTG-difrakční analýzy předchozích studií (31) lze pouze konstatovat, že vzorky neobsahovaly žádné další jiné hydratační zplodiny než dříve uváděné (křemen, belit, cristobalit, kalcit a portlandit).

Průběhy rentgenogramů jsou uvedeny na obrázcích 17 a 18.



Obrázek 17: Rentgenogram vzorku B0, B1 a B2 po době hydratace 56 dní



Obrázek 18: Rentgenogram vzorku B0, B1 a B2 po době hydratace 90 dní

5.2.2 Diferenciální termická analýza

Postup výpočtu podílu zhydratovaného belitu je totožný jako v předešlé etapě. Výsledky hydratovaného dikalciumsilikátu jsou zobrazeny v tabulce 12.

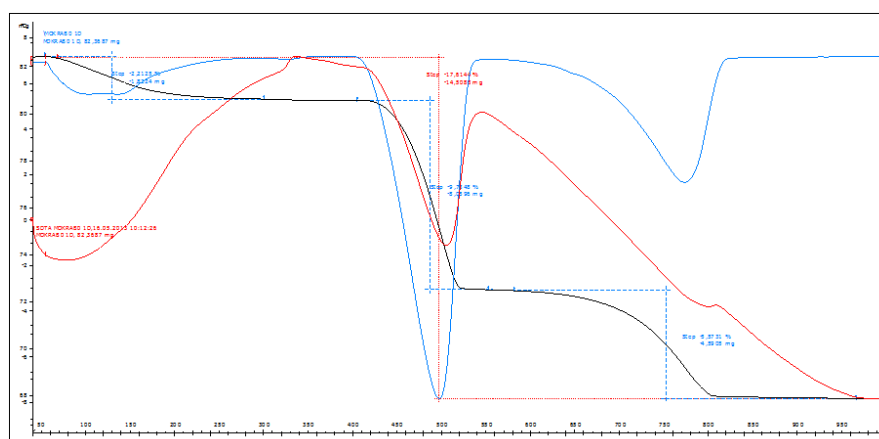
Tabulka 12: ΣCaO_0 a podíl zhydratovaného belitu ve vzorcích dikalciumsilikátu

Vzorek	Po době hydratace	ΣCaO_0 [%]	ΔCaO [%]	Podíl zhydratovaného belitu [%]
B0	1 den	45,5	-7,0	0
	56 dní	38,5		
B1	1 den	41,1	-3,8	0
	56 dní	37,6		
B2	1 den	29,1	2,3	14,0
	56 dní	31,4		

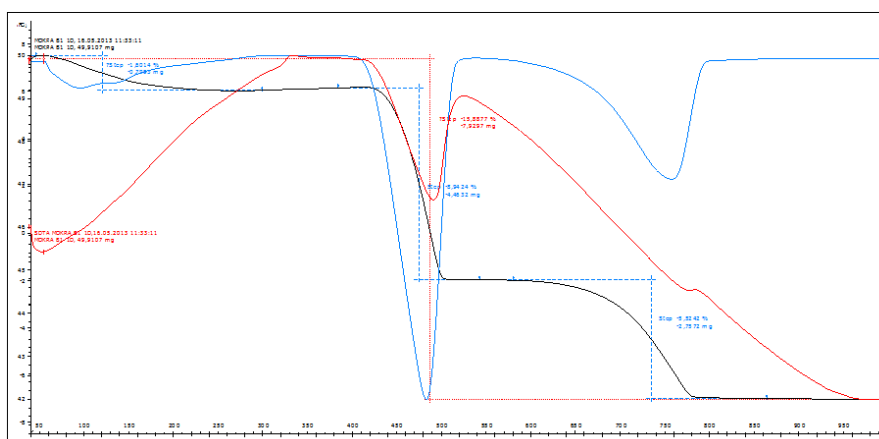
Výsledky u čistého dikalcium silikátu plně potvrzují závěry pro reálné slínky, tedy:

- posouzením z hlediska sumy CaO po 1 dni hydratace je zřejmé, že K_2SO_4 působí katalyticky na tvorbu belitu, přísada 1 % K_2O dává katalytický efekt jen velmi nevýrazně, cca 10 %, kdežto v případě modifikace 2 % K_2O byl katalytický efekt podstatně výraznější, neboť suma nezreagovaného CaO činila pouze jednu třetinu ve srovnání se vzorkem B0
- hydratace belitu byla vyvolána pouze modifikací surovinové moučky v dávce 2 % K_2O prostřednictvím K_2SO_4 , přičemž absolutní výše zhydratovaného belitu ve výši 14 % se prakticky shoduje s podílem hydratovaného belitu ve vzorku K2S reálného belitického slínku, tj. slínku vzniklého stejnou modifikací K_2O .

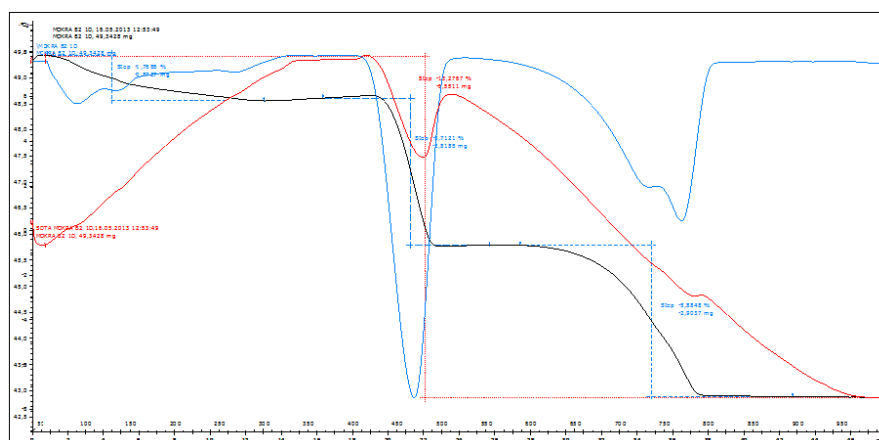
Výsledky DTA jsou uvedeny na termogramech, viz obrázky 19 až 24.



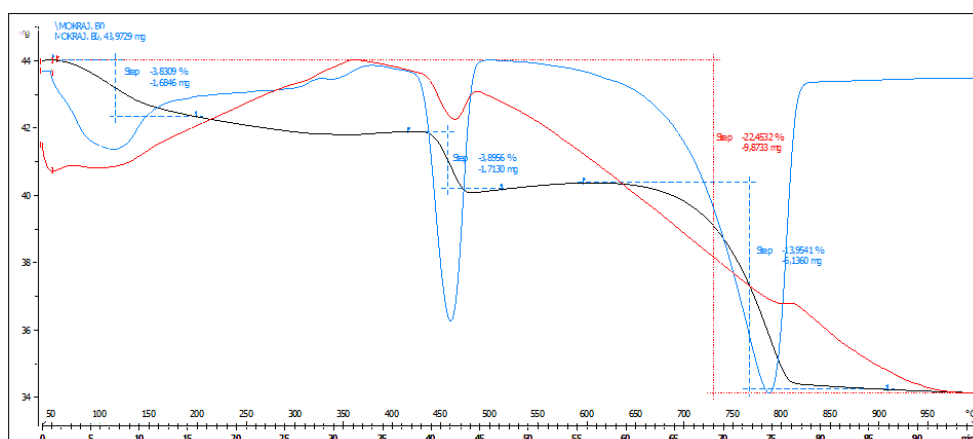
Obrázek 19: Termogram vzorku B0 po době hydratace 1 den



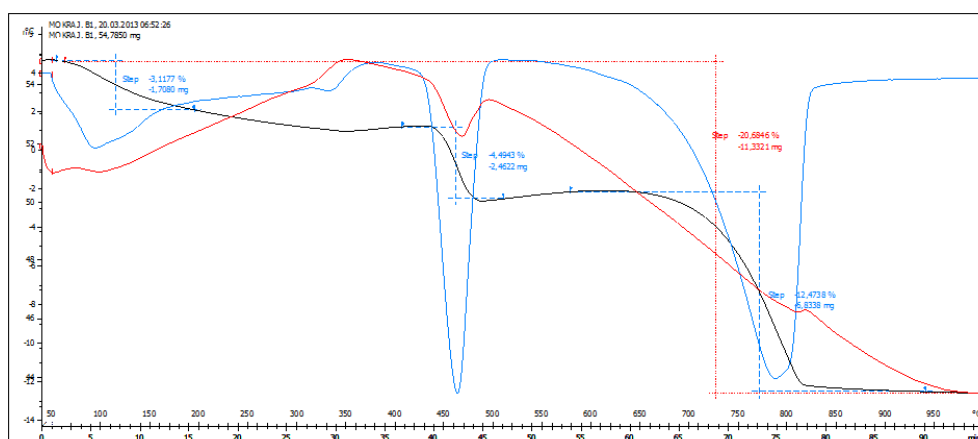
Obrázek 20: Termogram vzorku B1 po době hydratace 1 den



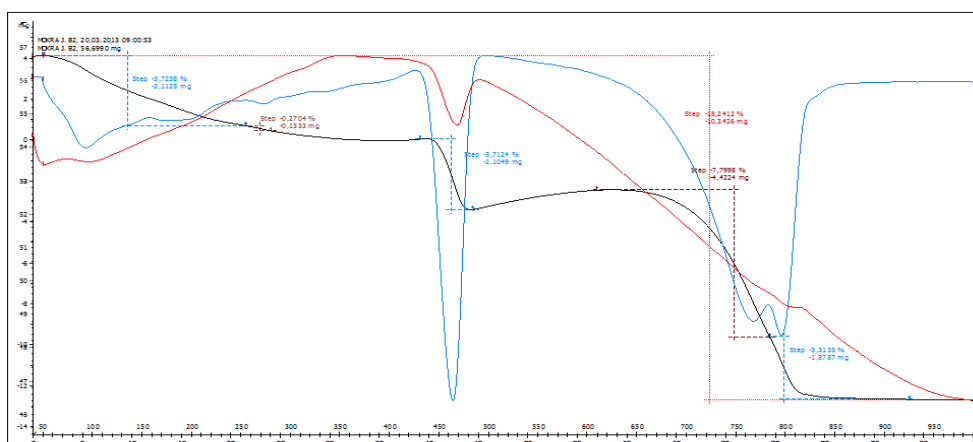
Obrázek 21: Termogram vzorku B2 po době hydratace 1 den



Obrázek 22: Termogram vzorku B0 po době hydratace 56 dní



Obrázek 23: Termogram vzorku B1 po době hydratace 56 dní



Obrázek 24: Termogram vzorku B2 po době hydratace 56 dní

6 Diskuze výsledků

Na základě provedených analýz lze konstatovat, že:

- pomocí RTG-difrakční analýzy bylo zjištěno, že z dlouhodobého hlediska nevznikají žádné nové hydratační zplodiny
- bylo prokázáno, že modifikace surovinové moučky draselnými ionty katalyzuje tvorbu belitu, přitom se jako vhodnější činidlo uplatnil K_2SO_4 než K_2CO_3 . Popsaný efekt je patrně vyvolán bodem tání, resp. bodem varu, který je u K_2SO_4 vyšší než u K_2CO_3 , který tak lépe zamezuje úniku par K_2O během výpalu
- kvantifikací celkového obsahu CaO z $Ca(OH)_2$ a $CaCO_3$ a následným výpočtem obsahu hydratovaného belitu bylo dále potvrzeno, že přítomnost draselných iontů ve struktuře belitu přispívá ke zvýšení hydratační rychlosti
- jako nejvhodnější způsob modifikace bylo pro tento účel vyhodnoceno dávkování 2 % K_2O (počítáno na slínek) aplikovaného prostřednictvím K_2SO_4 .

Pro přesnou kvantifikaci obsahu K_2O by bylo vhodné provést chemickou analýzu.

Závěr

V souladu se zadáním bakalářské práce bylo jejím předmětem studium zvyšování reaktivity belitického slínku.

Belitický slínek, resp. cement je v mnoha ohledech výhodnější oproti běžnému cementu alitického typu. Nicméně jeho velkou nevýhodou je pomalá rychlost hydratace, tedy pomalý náběh pevností. Z tohoto důvodu, kdy nevyhovuje současným požadavkům na vysokou rychlost stavění, se prakticky nevyrábí.

V návaznosti na předešlý výzkum bakalářská práce zkoumala dlouhodobé vlastnosti vzorků modifikovaných draselnými ionty ve formě potaše a síranu draselného, a to pomocí metod rentgenové difrakční analýzy a především diferenciatní termické analýzy. Jednalo se o vzorky jednak čistého dikalciumsilikátu a také o reálný belitický slínek.

V bakalářské práci byl sledováním dlouhodobých vlastností modifikovaných slínků potvrzen katalytický účinek draselných iontů na syntézu belitu. Jako optimální dávka se jeví množství 2 % K_2O v přepočtu na slínek. Jako vhodnější zdroj draselných iontů se ukázal síran draselný, zřejmě díky vyššímu bodu tání K_2SO_4 .

Dále bylo pomocí RTG-difrakční analýzy zjištěno, že z dlouhodobého hlediska nevznikají v modifikovaných vzorcích žádné další hydratační zplodiny.

Byla potvrzena domněnka, že přítomnost draselných iontů ve slínku přispívá k urychlení hydratačního procesu belitu díky zvýšení reaktivity belitu způsobené vznikem nepravidelností ve struktuře belitu.

Tyto závěry otevírají otázku potenciálního využití odpadních odprašků cementáren obsahujících právě zkoumaný síran draselný jako pomocnou látku pro výrobu belitického cementu.

V rámci navazujících zkoušek by bylo vhodné stanovení základních technologických zkoušek, dle požadavků platných norem. Po stanovení těchto vlastností se dále zabývat optimalizací dávky K_2SO_4 a režimu výpalu a vliv této modifikující látky na případné degradační účinky cementu, jako je např. alkálievé rozpínání.

Citovaná literatura

- (1) FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Matoviny I.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2011.
- (2) FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Matoviny II.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2013.
- (3) FRIDRICHOVÁ, Marcela et al. *DT 1: „Progresivní stavební materiály s využitím druhotných surovin a jejich vliv na životnost konstrukcí“.* Brno, 2009-2012.
- (4) HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů.* 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. 1988, 516 s.
- (5) PŘEHNAL, Petr. *Snižování emisí v cementářském průmyslu.* Brno, 2011. 137 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- (6) STANĚK, T. *Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností.* Brno, 2009. 85 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Školitel dizertační práce doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- (7) ŠAUMAN, Zdeněk. *Matoviny I.* 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- (8) VAVŘÍN, František. *Matoviny.* 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1980, 250 s.
- (9) WALTER, Martin. *Vlastnosti portlandských cementů s ohledem na ekonomickou a ekologickou efektivitu výroby.* Brno, 2013. 95 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- (10) ČSN EN 196 Metody zkoušení cementu
- (11) ČSN EN 197-1 Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití
- (12) ČSN 721210 Vápenec. Všeobecná ustanovení. Dolomit
- (13) CUESTA, A., LOSILLA, E. R., ARANDA, M. A. G., SANZ, J., TORRE, A. G. Reactive belite stabilization mechanism by boron-bearing dopants. *Cement and concrete research.* **42**(2012) 598-606.
- (14) Fukuda, K., Wakamatsu, N., Ito, S. Improvement in hydration reactivity of alphasphase belite by remelting reaction. *Journal of the American Ceramic Society.* 2001, **84**(3), 639-641.
- (15) Goñi, S., Guerrero, A. Study of alkaline hydrothermal activation of belite cements by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2009.
- (16) CHATTERJEE, A. High Belite Cements - Present Status and Future Technological Options: Part I. Sv. *Cement and Concrete Research.* 1996, 1213-1225.

- (17) CHEN, Y., LIN, C., KO, M., LAI, Y., CHANG, J. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and concrete research*. **33**(2011) 261-266.
- (18) KACIMI, L., SIMON-MASSERON, A., SALEM, S., GHOMARI, A., DERRICHE, Z. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. *Cement and Concrete research*. **39**(2009) 559-565.
- (19) Odler, I.: Special inorganic cements. *E & FN Spon*, London, 2000.
- (20) Roy, D. M., Oyefesobi, S. O. Preparation of very reactive Ca_2SiO_4 powder. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977, **60**(3-4), 178-180.
- (21) Stark, J., Müller, A., Schrader, R., Rümpler, K. Existence conditions of hydraulically active belite cement. *Zement-Kalk-Gips*. 1981 **34**(4), 476-481.
- (22) YANG, N., ZHONG, B. A study on active β -dicalcium silicate. *Journal of the Chinese Silicate Society*. 1982, **10**, 161-166.
- (23) GEMRICH, J., LAHOVSKÝ, J., TÁBORSKÝ, T. *Ochrana životního prostředí a využití vápenců*. Praha: Ministerstvo životního prostředí České republiky ve spolupráci s Výzkumným ústavem maltovin Praha, spol. s r. o., 1998, 50 s. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/ochrana_zivotniho_prostredi_a_vyuziti_vapencu.pdf>.
- (24) Global Greenhouse Warming. [online] 2013 [cit. 11. 4. 2013] Dostupné z: <<http://www.global-greenhouse-warming.com/cement-CO2-emissions.html>>.
- (25) JIRÁSEK, J., VAVRO, M. *Nerostné suroviny a jejich využití* [online]. 2007, [cit. 8. 2. 2013]. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Dostupné z: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pojiva/16.jpg>>.
- (26) JIRÁSEK, J. a VAVRO, M. *Nerostné suroviny a jejich využití* [online]. 2007, [cit. 8. 2. 2013] Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html>.
- (27) Lafarge cement, a. s. [online] [cit. 6. 4. 2013]. Dostupné z: <http://www.lafarge.cz/wps/portal/cz/2_2_3-Historie>
- (28) Svaz výrobců cementu ČR [online]. 2011 [cit. 9. 2. 2013]. Dostupné z: <<http://www.svcement.cz/data/data-2011>>.
- (29) Svaz výrobců cementu ČR a Výzkumný ústav maltovin Praha, spol. s r. o. *Cementárny a využití komunálního odpadu* [online]. 2011 [cit. 11. 4. 2013]. Dostupné z: <<http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/smesny-komunalni-odpad.pdf>>.

Seznam tabulek

Tabulka 1: Názvosloví kalcito-dolomitických hornin.....	6
Tabulka 2: Poměrné zastoupení jednotlivých oxidů.....	12
Tabulka 3: Fázové složení portlandského slínku.....	13
Tabulka 4: Množství hydratačního tepla hlavních slínkových minerálů a jiných marginálních složek.....	18
Tabulka 5: Význam symbolů označujících druhy cementu.....	19
Tabulka 6: Složení jednotlivých surovinových směsí pro výpal belitického slínku.....	26
Tabulka 7: Složení jednotlivých surovinových směsí pro výpal dicalciumsilikátu.....	27
Tabulka 8: Chemické složení výchozích surovin.....	28
Tabulka 9: Minerály identifikované ve vzorcích slínkové pasty.....	29
Tabulka 10: ΣCaO_0 a podíl zhydratovaného belitu ve vzorcích belitického slínku.....	32
Tabulka 11: Minerály identifikované ve vzorcích dicalciumsilikátové pasty.....	36
Tabulka 12: ΣCaO_0 a podíl zhydratovaného belitu ve vzorcích dicalciumsilikátu.....	38

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma výroby slínku suchou technologií.....	9
Obrázek 2: Schéma modifikačních přeměn alitu.....	13
Obrázek 3: Grafy modifikačních přeměn belitu v závislosti na teplotě.....	14
Obrázek 4: Graf nárůstu pevnosti jednotlivých slínkových minerálů.....	15
Obrázek 5: Cementárny v České republice.....	22
Obrázek 6: Rentgenogramy vzorků K0, K2C a K2S po době hydratace 56 dní.....	30
Obrázek 7: Rentgenogramy vzorků K0, K2C a K2S po době hydratace 90 dní.....	30
Obrázek 8: Termogram vzorku K0 po době hydratace 7 dní.....	33
Obrázek 9: Termogram vzorku K2C po době hydratace 7 dní.....	33
Obrázek 10: Termogram vzorku K2S po době hydratace 7 dní.....	33
Obrázek 11: Termogram vzorku K0 po době hydratace 56 dní.....	34
Obrázek 12: Termogram vzorku K2C po době hydratace 56 dní.....	34
Obrázek 13: Termogram vzorku K2S po době hydratace 56 dní.....	34
Obrázek 14: Termogram vzorku K0 po době hydratace 90 dní.....	35
Obrázek 15: Termogram vzorku K2C po době hydratace 90 dní.....	35
Obrázek 16: Termogram vzorku K2S po době hydratace 90 dní.....	35
Obrázek 17: Rentgenogram vzorku B0, B1 a B2 po době hydratace 56 dní.....	37
Obrázek 18: Rentgenogram vzorku B0, B1 a B2 po době hydratace 90 dní.....	37
Obrázek 19: Termogram vzorku B0 po době hydratace 1 den.....	39
Obrázek 20: Termogram vzorku B1 po době hydratace 1 den.....	39
Obrázek 21: Termogram vzorku B2 po době hydratace 1 den.....	39
Obrázek 22: Termogram vzorku B0 po době hydratace 56 dní.....	40
Obrázek 23: Termogram vzorku B1 po době hydratace 56 dní.....	40
Obrázek 24: Termogram vzorku B2 po době hydratace 56 dní.....	40

Seznam výpočetních vztahů a chemických reakcí

{1}	Výpočet hydraulického modulu.....	7
{2}	Výpočet silikátového modulu.....	7
{3}	Výpočet aluminátového (hlinitanového) modulu.....	8
{4}	Ideální množství CaO v surovinové směsi.....	8
{5}	Stupeň sycení podle Bogua.....	8
{6}	Standard vápna podle Kühla.....	8
{7}	Stupeň sycení podle Lee a Parkera.....	8
{8}	Výpočet kalorického modulu.....	8
{9}	Výpočet modulu agresivity.....	8
{10}	Reakce vzniku alitu během výpalu slínku.....	10
{11}	Hydratace alitu.....	16
{12}	Hydratace belitu.....	16
{13}	Hydratace C ₃ A při absenci sádrovce.....	16
{14}	Reakce tzv. falešného tuhnutí.....	16
{15}	Hydratace C ₃ A za přítomnosti sádrovce, vznik ettringitu.....	16
{16}	Chemická reakce přechodu ettringitu na monosulfát.....	16
{17}	Hydratace belitu.....	31