

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

MODIFIKACE VLASTNOSTÍ PORTLANDSKÝCH CEMENTŮ ORIENTO VANÁ NA SNÍŽENÍ EMISÍ CO₂

MODIFICATIONS OF PORTLAND CEMENT PROPERTIES FOCUSED ON REDUCING CO₂
EMISSIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Radek Magrla

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

BRNO 2013

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce si klade za cíl vypálení surovinových směsí se sníženým obsahem karbonátové složky pro výrobu portlandského cementu. Substituce karbonátové složky je provedena pomocí fluidního popílku. U takto připravených modelových cementů jsou odzkoušeny základní technologické vlastnosti a je sledován hydratační proces.

Klíčová slova

Portlandský slínek, portlandský cement, slínkové minerály, hydratační proces, fluidní popílek, emise CO₂

Abstrakt

This thesis aims to burn raw material with a lower content of carbonate component for the production of Portland cement. Substitution of carbonate component is done by fluidized fly ash. The model cements are tested of basic technological properties and the hydration process is observed.

Key words

Portland clinker, Portland cement, clinker minerals, hydration process, fluidized fly ash, emission CO₂

Bibliografická citace

MAGRLA, Radek. *Modifikace vlastností portlandských cementů orientovaná na snížení emisí CO₂*. Brno, 2013. 114.. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY VŠKP

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané typ práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 11. 1. 2013

titul jméno a příjmení studenta

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....
podpis autora

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc., za odborné a pedagogické vedení, dále pak Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D., Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D., Ing. Janě Stachové, všem zaměstnancům z ÚTHD FAST VUT Brno a firmy Cement Hranice a.s, kteří mi v průběhu diplomové práce pomáhali.

OBSAH

OBSAH	8
ÚVOD.....	11
I. TEORETICKÁ ČÁST	12
1. CEMENT.....	12
1.1 PORTLANDSKÝ CEMENT	12
1.2 HISTORIE.....	12
1.2.1 Ve světě.....	12
1.2.2 V českých zemích	13
1.3 MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ SLÍNKU.....	14
1.3.1 Triklciumsilikát - Alit – C_3S ($3CaO.SiO_2$).....	14
1.3.2 Dikalciumsilikát - Belit – C_2S ($2CaO.SiO_2$).....	14
1.3.3 Trikalcialuminát – C_3A	15
1.3.4 Tetraalkalialuminátferit - Brownmillerit (celit) – C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) –	16
1.3.5 Skelná fáze	17
1.3.6 Vedlejší složky	17
1.4 SUROVINY PRO VÝROBU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU.....	18
1.4.1 Základí suroviny.....	19
1.4.2 Korekční suroviny	20
1.4.3 Zušlechťující přísady.....	20
1.5 SLOŽENÍ SUROVINOVÉ SMĚSI PRO VÝPAL PORTLANDSKÉHO SLÍNKU	21
1.6 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ POCHODY PŘI VÝPALU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU.....	23
1.7 HYDRATACE PORTLANDSKÉHO CEMENTU	25
1.8 TECHNOLOGIE VÝROBY PORTLANDSKÉHO CEMENTU	27
1.8.1 Suchá technologie výroby	27
1.8.2 Těžba a úprava suroviny.....	34
1.8.3 Výpal slínku.....	36
1.8.4 Mletí cementu	38
1.8.5 Skladování a expedice cementu	39

1.9	ROZDĚLENÍ CEMENTŮ	39
2.	ALTERNATIVNÍ ZDROJE	40
2.1	FLUIDNÍ POPÍLEK	41
2.1.1	Fluidní spalování	41
2.1.2	Vlastnosti fluidních popílků	41
2.1.3	Využití fluidních popílků	42
3.	METODY SNIŽOVÁNÍ EMISÍ	42
3.1	ŠKODLIVINY	43
3.2	SNIŽOVÁNÍ EMISÍ.....	43
II.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
4.	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	45
5.	METODIKA PRÁCE	45
5.1	OPTIMALIZACE LABORATORNÍHO VÝPALU SLÍNKU NA BÁZI VÁPENCE A FLUIDNÍHO POPÍLKU.....	45
5.2	POLOPROVOZNÍ VÝPAL NA MODELOVÉ ROTAČNÍ PECI A MODIFIKACE CEMENTŮ SÁDROVCEM.....	46
6.	POSTUP PRACÍ.....	47
6.1	OPTIMALIZACE VÝPALU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU NA BÁZI VÁPENCE A FLUIDNÍHO POPÍLKU.....	47
6.2	POLOPROVOZNÍ VÝPAL NA MODELOVÉ ROTAČNÍ PECI A MODIFIKACE CEMENTŮ SÁDROVCEM.....	48
7.	POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE.....	49
7.1	POUŽITÉ SUROVINY.....	49
7.2	POUŽITÉ STROJE A ZAŘÍZENÍ.....	49
8.	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	53
8.1	OPTIMALIZACE VÝPALU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU NA BÁZI VÁPENCE A FLUIDNÍHO POPÍLKU.....	53

8.1.1 Chemické a fázové složení vstupních surovin	53
8.1.2 Návrh skladby surovinových směsí.....	55
8.1.3 Fázové složení vypálených slínek.....	58
8.1.4 Technologické vlastnosti cementů	60
8.1.5 Hydratační proces cementů	63
8.2 POLOPROVOZNÍ VÝPAL NA MODELOVÉ ROTAČNÍ PECI A MODIFIKACE CEMENTŮ SÁDROVCEM.....	97
8.2.1 Fázové složení vypálených slínek.....	97
8.2.2 Technologické vlastnosti cementů	100
8.2.3 Rané hydratační stádium cementů	101
9. DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	105
10. ZÁVĚR.....	107
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	109
SEZNAM TABULEK.....	111
SEZNAM OBRÁZKŮ	112

ÚVOD

Úspora primárních surovin a jejich náhrada surovinami druhotnými je moderním trendem dnešní doby. Společnost si uvědomuje, že prvotní suroviny nejsou nevyčerpatelné a také se snaží smysluplně nakládat s odpadními materiály, v zájmu ochrany životního prostředí.

S ochranou životního prostředí je také spjata snižování emisí skleníkových plynů produkovaných průmyslovou výrobou. Obecné přesvědčení vede k zavádění nových technologií a výrobních postupů, které vedou ke snížení exhalací skleníkových plynů. Touto problematikou se mnoho let zabývají odborníci na celém světě. Na základě jejich práce vzniklo několik společenských dohod, mezi které patří asi nejznámější Kjótský protokol. V něm se průmyslové země zavazují k postupnému snižování emisí skleníkových plynů.

Tato problematika se týká také cementářského průmyslu. Exhalace skleníkových plynů, především CO_2 je dána tepelným rozkladem vápence, při kterém vznikají přibližně dvě třetiny celkových emisí. Zbýlá třetina vzniká v důsledku spalování paliv.

Spalovací proces, a s ním spojené exhalace skleníkových plynů, zatěžují také výrobu elektrické energie. Proto i v této oblasti dochází k zavádění moderních a ekologických výrobních technologií, jako je např. fluidní spalování. Odpadním produktem je tzv. fluidní popílek, který se svým chemickým složením a vlastnostmi jeví jako možný surovinový zdroj pro výrobu cementu, resp. i dalších hydraulických pojiv.

Cílem této práce je studie možného snížení emisí CO_2 při výpalu slínku portlandského cementu. Tedy snaha zakomponovat fluidní popílek do surovinové základny potřebné pro výrobu kvalitního portlandského cementu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. CEMENT

1.1 Portlanský cement

Portlanský cement, dále jen p-cement, spadá mezi tzv. prášková hydraulická pojiva anorganického původu. Jsou charakterizována tím, že po rozdělení s vodou tuhnou, tvrdnou a dosahují určitých pevností, a to nejen na vzduchu, ale také pod vodou. O charakteristice p-cementu a technologii jeho výroby bude pojednáno dále.

1.2 Historie

1.2.1 Ve světě

Historie cementu sahá až ke starým Řekům. Ti používali vápno smíšené se zeminou z ostrova *Santorin*. Tak vyráběli maltu tvrdnoucí pod vodou. Více než Řekové využili těchto poznatků Římané. Ti používali hydraulickou maltovinu, vyrobenou z vyhašeného vápna a sopečného popela z regionu *Puzzuola* v Kampánii. Z toho materiálu Římané stavěli klenby budov, mosty, akvadukty a také mořské přístavy.

Dlouhou dobu převládal názor, že pro výrobu vápna, jsou nejvhodnější nejčistší vápence. Teprve roku 1756 přišel Angličan *John Smeato* s převratným poznatkem. A to, že pro tento účel jsou podstatně vhodnější nečisté vápence. Na jejich bázi vyrobil vysokopevnostní hydraulické pojivo podobné maltovině, jež používali staří Římané. Po nich byla nazvána *románským cementem*. Tato maltovina byla použita pro výstavbu Eddystonského majáku.

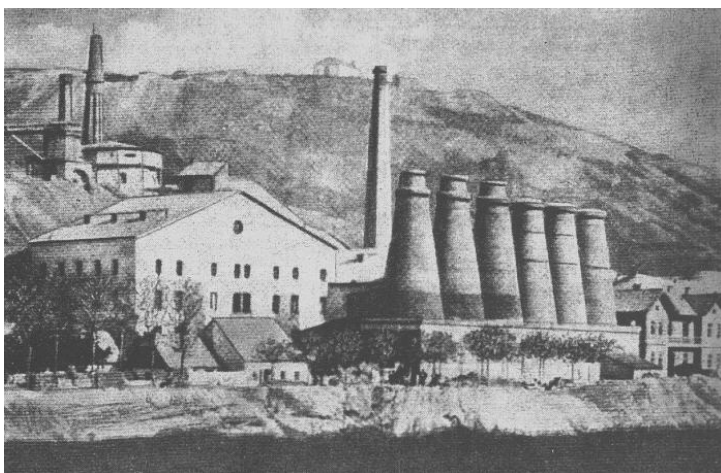
V 19 století, konkrétně roku 1917 začal francouzský inženýr *Louis Joseph Vicket* detailněji zkoumat hydraulické vlastnosti. Na základě svého zkoumání rozpoznal úlohu jílu v surovině. Dále určil přesný a řízený poměr vápence a jílu, který obsahoval oxid křemičitý a oxid hlinitý, nutný k přípravě směsi, která po vypálení na určitou teplotu a po rozdužení vytvořila hydraulické pojivo vhodné

pro průmyslové aplikace. Výsledky svého výzkumu publikoval, avšak nepatentoval, čímž umožnil následný rozvoj v tohoto oboru. Této skutečnosti využil skot *John Aspdin*, jež upravil složení cementu Louise Josephova Vickatova a roku 1824 si nechal toto modifikované pojivo patentovat pod názvem Portlandský cement. Tento název je odvozen od šedozeleného zbarvení kamene, který se těžil v blízkosti města *Portland*. Nicméně tento portlandský cement se od dnešní podoby této maltoviny významně lišil.

Na dalším vývoji cementářského průmyslu se podílelo mnoho osobností např. *Henry Le Chatelier*, *Wilhelm Michaelis* a další. Díky těmto osobnostem se při výzkumu a vývoji v tomto průmyslu začalo využívat čisté chemie, jež doplňovaly poznatky z fyzikální chemie, mineralogie a jinačích oborů. [1]

1.2.2 V českých zemích

Výroba maltovin v českých zemích má hlubokou tradici. Ačkoliv se k nám z počátku cement dovážel z Anglie a Německa, velmi záhy se jeho výrobu v českých zemích pokusil *Ferdinand Bárta*, a to roku 1860 v Hlubočepích. O deset let později založil první českou cementárnu v Praze - Podolí (tehdy Braníku). Cement se zde vyráběl z jílovitých dvorecko-prokopských vápenců. Byl znám pod obchodním názvem jako staropražské hydraulické vápno.



Obrázek 1: Cementárna v Praze – Podolí [2]

Roku 1872 bylo v této cementárně vyrobeno

1750 tun cementu a to ve dvou šachtových pecích. Cementárna produkovala cement od roku 1870 až do roku 1940, kdy byla uzavřena. Během svého provozu byla několikrát přestavována a modernizována. [1]

1.3 Mineralogické složení slínku

Portlandský cement je tvořen slínkem, jež vzniká výpalem surovinové směsi. Ten po chemické stránce sestává ze čtyř hlavních oxidů, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Tyto oxidy spolu během výpalu reagují a vznikají tzv. slínkové minerály, popřípadě na další doprovodné složky. Mineralogické složení slínku definuje jeho fyzikálně chemické vlastnosti a následně i vlastnosti p-cementu.

1.3.1 Triklciumsilikát - Alit – C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

Alit je nejvýznamnějším slínkovým minerálem. Je hlavní součástí slínku p-cementu, ve kterém je obsažen z cca 60-65%. Vedle triklciumsilikátu, obsahuje alit v tuhém roztoku malé množství Al_2O_3 , MgO a Fe_2O_3 .

K tvorbě C_3S dochází při teplotách nad 1300°C . Oblast jeho stability se pohybuje v rozmezí $1250\text{--}1900^\circ\text{C}$. Pod teplotou 1250°C dochází k jeho rozpadu na C_2S a CaO . Ve slínku p-cementu se tedy alit nachází v nestabilním podchlazeném stavu.

Podle chromého se vyskytuje v 7 polymorfních modifikacích. Jsou jimi tři modifikace v soustavě triklinické, tři modifikace v soustavě monoklinické a jedna modifikace trigonální.

Ve slínku p-cementu se alit podílí především na vývoji pevností, a to zejména během prvních 28 dnů. Při hydrataci alitu dochází ke značnému vývinu hydratačního tepla, jehož hodnota (Q_H) činí $500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tento minerál přispívá ke sníženosti odolnosti vůči agresivnímu prostředí, jelikož při hydrataci alitu dochází k tvorbě významného množství hydroxidu vápenatého, jako jeho vedlejší hydratační spodiny. [1],[3]

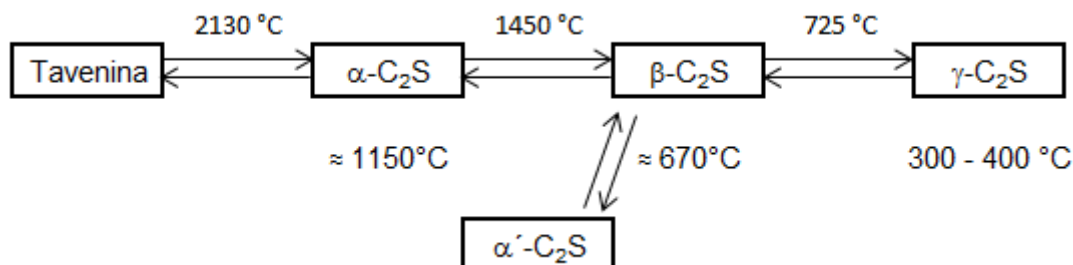
Hydratace C_3S :



1.3.2 Dikalciumsilikát - Belit – C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

Belit je po alitu druhým nejvýznamnějším slínkovým minerálem ve slínku portlandského cementu, jehož obsah se v současných slíncích pohybuje v rozmezí 20-25%.

Dikalciurn silikát, jež je podstatou belitu existuje ve čtyřech polymorfních modifikacích a to hexagonální α -C₂S, monoklinické α' -C₂S, tetragonální β -C₂S, rombické γ -C₂S. Modifikace α, β, γ , jsou stabilní, kdežto modifikace α' je metastabilní. Proces tvorby belitu je dobře patrný ze schématu (obrázek .2)

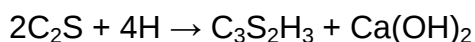


Obrázek 2: Proces tvorby belitu

Během chlazení dochází při teplotě 1450 °C k modifikační přeměně vysokoteplotní α -C₂S na β -C₂S, event. při velmi rychlém chlazení na metastabilní α' -C₂S. Při pozvolném chlazení dochází při teplotě 725 °C k přeměně β -C₂S, resp. α' -C₂S na γ -C₂S. Tato modifikace je však nežádoucí, jelikož postrádá hydraulické vlastnosti, proto se brání jejímu vzniku rychlým chlazením.

Ačkoliv má belit nízké počáteční pevnosti, jsou dlouhodobé pevnosti srovnatelné s pevnostmi alitu. Dále je belit charakterizován nejnižším hydratačním teplem ze všech slínkových minerálů, které dosahuje hodnoty 250 kJ.kg⁻¹. Belit přispívá ke zvýšení odolnosti vůči agresivnímu prostředí, díky malému množství hydroxidu vápenatého, který vzniká jako vedlejší hydratační zplodina. [1],[3]

Hydratace C₂S:



1.3.3 Trikalciurnaluminát – C₃A

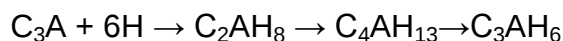
Obsah trikalciurnaluminátu v běžných slínkách se pohybuje kolem 8%. Tento slínkový minerál je součástí tzv. tmavé mezerní hmoty. Vyznačuje se extrémně rychlou reakcí s vodou, což v praxi znamená, že při výrobě cementu je nutné přidávat sádrovec jako regulátor tuhnutí. C₃A tak přispívá v prvních dnech

k vývinu pevností p-cementu. V pozdějších fázích hydratačního procesu se jeho vliv dále neprojevuje.

Rovněž se C_3A vyznačuje nejvyšším vývinem hydratačního tepla. Jeho hodnota činí 860 kJ.kg^{-1} . Proto cementy, které obsahují vyšší množství C_3A nejsou vhodné pro tzv. cementy přehradové.

Trikalciumaluminát je velmi špatně odolný vůči působení agresivního prostředí, především proti působení síranových vod. Přítomnost většího množství C_3A ve slínku může vyvolávat nežádoucí objemové změny p-cementu. Oba uvedené jevy jsou spojeny s tvorbou tzv. sekundárního ettringitu, který dodatečně vzniká v zatvrdlém cementovém kameni. [1],[3]

Hydrataci C_3A bez přítomnosti sádrovce lze vyjádřit rovnicí:



Za přítomnosti sádrovce:



1.3.4 Tetrakalciumaluminátferit - Brownmillerit (celit) – C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) –

Brownmillerit je ve slínku zastoupen zpravidla 9 až 14%. Ten je součástí tzv. světlé mezerní hmoty. Jedná se o tuhý roztok průměrného složení C_4AF . To se pohybuje v rozmezích C_2F - $C_{12}A_7$ - CaO . Tento slinový minerál krystalizuje v romboické soustavě a ve slínku vytváří prizmatické krystalky až dendritické útvary s vysokým indexem lomu.

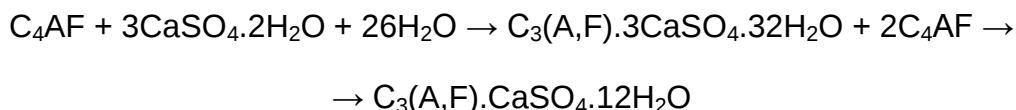
Brownmillerit se podílí na vývinu pevností p-cementu a to zejména v počátečním období. Avšak v porovnání s C_3S nebo C_3A je vývin pevností značně pomalejší.

Hydratační teplo C_4AF dosahuje hodnoty 420 kJ.kg^{-1} . Je odolný vůči agresivnímu prostředí. Dále se uvádí, že Brownmillerit obsahuje malé množství oxidu hořečnatého nebo trikalciumaluminátu, čímž přispívá k objemové stálosti cementu. [1],[3]

Hydrataci C_4AF bez přítomnosti sádrovce lze vyjádřit rovnicí:



Za přítomnosti sádrovce:



1.3.5 Skelná fáze

Slínek je zpravidla tvořen 20-25% skelné fáze, která obsahuje C_3A , CaO , MgO a dále též NC_8A_3 a KC_8A_3 . Na výbrusu se jeví jako součást tzv. tmavé mezerní hmoty. Má dobrou vaznost a nízké objemové změny, což zvyšuje objemovou stálost. Dále zvyšuje odolnost cementů proti síranovým vodám, avšak zhoršuje melitelnost slínku.

1.3.6 Vedlejší složky

Mezi významné vedlejší složky, které mohou být obsaženy ve slínku, se obvykle řadí MgO , CaO a alkálie. Dále lze mezi vedlejší složky zahrnout i TiO_2 , Mn_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , živichné látky a jiné. Jejich význam je však menší

MgO

Maximální přípustné množství MgO činí 5%, neboť může být příčinou tzv. hořečnatého rozpínání. Ve slínku se vyskytuje buď jako volný MgO , tzv. periklas, anebo je součástí tuhých roztoků C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF .

CaO

Limitní množství volného vápna ve slínku je cca 2%. Při vyšším obsahu dochází k rozpínání, což vede ke zhoršení objemové stálosti cementu.

Alkálie

Alkálie jsou do slínku vnášeny zpravidla živci a slídami. V průběhu pálicího procesu mohou jejich reakce probíhat dvojím způsobem, v závislosti na obsahu SO_3 .

a) s přítomností SO_3

Při výpalu alkálie vytvářejí s SO_3 přednostně alkalické sírany, K_2SO_4 (arkanit), Na_2SO_4 (thenardit). Tyto ovlivňují chování surovinové moučky během výpalu, jelikož působí jako taviva, která mohou zapříčinit tvorbu nálepku

v pecním systému. Obdobně reaguje draselná alkálie s chloridovými ionty. Ty mohou být do pecního systému vneseny použitým alternativním palivem. Vzniká KCl, jež je mineralogicky označován jako sylvit.

b) bez přítomnosti SO_3

Oxid sodný tvoří komplexní hlinitany. Fakticky vstupuje do C_3A za vzniku izomorfní sloučeniny NC_8A_3 . Oxid draselný tvoří komplexní křemičitany, konkrétně v belitu je zastoupený $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$.

Alkálie ovlivňují vaznost slínku. Jejich obsah v cementu je však limitován, jelikož mohou způsobovat alkálievé rozpínání a podílet se na tvorbě výkvětů. Proto jsou snahy obsah alkálií a chloridů eliminovat. To se děje pomocí bypassu, jež je součástí pecní linky a bude blíže popsán v kapitole technologie výroby cementu. [3]

Tab. 1: Přehled nejdůležitějších složek slínku [4]

název	vzorec	označení	zastoupení [%]	hydratační teplo [kJ.kg^{-1}]	rychlost hydratace
trikalciumpilíkát	C_3S	alit	60 - 65	500	rychlá
dikalciumpilíkát	C_2S	belit	20 - 25	250	střední
trikalciumaluminát	C_3A		8 - 10	810	velmi rychlá
tetrakalciumaluminátferit	C_4AF	brownmillerit (celit)	9 - 14	420	rychlá
oxid vápenatý	CaO	volné vápno	< 2	1160	pomalá
oxid hořečnatý	MgO	periklas	< 5		pomalá

1.4 Suroviny pro výrobu portlandského slínku

Suroviny pro výpal portlandského slínku musí obsahovat všechny složky potřebné ke vzniku slínkových minerálů. Základním předpokladem pro výrobu kvalitního slínku je tedy vhodné chemické složení a fyzikálně chemické vlastnosti vstupních surovin. Surovinovou skladbu lze rozdělit do tří hlavních skupin – základní, korekční (pomocné) a zušlechťující.

1.4.1 Základí suroviny

Do této skupiny surovin se řadí vápenec, jako hlavní zdroj CaO a dále zeminy, jako nositele hydraulických oxidů SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Mezi zeminy lze zahrnout jak nezpevněné jíly, hlíny, slíny, a jiné, tak i zpevněné břidli a břidlice.

Vápenec

Z hlediska chemického, jsou pro přípravu surovinové báze na výpal slínku nejvhodnější vápence s obsahem CaCO_3 kolem 76-78%. Ty jsou zpravidla zahliněné a obsahují hydraulické oxidy, tedy SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Tyto oxidy v podstatě stejnoměrně prostupují hmotou vápence, a tudíž mezi sebou v průběhu výpalu velmi dobře reagují. Z technologického hlediska jsou ideální vápence měkké, dobře rozdužitelné, prosté tvrdých obtížně melitelných akcesorických součástí.

Zeminy

Zeminy představují surovinový zdroj hydraulických složek. Jedná se o různé druhy jílu, slínu, břidlic, event. dalších hornin s vhodným chemickým a mineralogickým složením. Jak bylo zmíněno výše, obsahují tyto zeminy SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Tyto jsou v nich zastoupeny ve formě jílových minerálů, podle kterých se tyto zeminy dělí do šesti základních skupin:

- skupina allofanu, $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z2\text{H}_2\text{O}$ $x:y = 1:1 - 1:2$
- skupina kaolinitu, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- skupina montmorillonitu, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- skupina jílových slíd, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- skupina chloritů, $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$
- skupina sepiolitu, $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
a palygorskitu, $(\text{Mg},\text{Al})_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ne všechny jílové minerály jsou vhodné pro všechny technologie výroby cementu. Např. pro mokré výrobní způsob nelze použít minerálů skupiny montmorillonitu. Jeho tixotropní chování vede k nežádoucímu zvyšování množství vody potřebné k přípravě surovinového kalu. Stejně tak pro polosuchý výrobní způsob nejsou vhodné ílitické jíloviny, neboť při sušení zvětšují svůj objem.

Určitý účinek mohou mít v zeminách obsažené ve vodě rozpustné vápenaté soli, které mohou příznivě ovlivňovat tvorbu slínku. [3]

1.4.2 Korekční suroviny

Výchozí surovinová směs zpravidla nedosahuje potřebného chemického složení, které je potřeba ke tvorbě slínku požadované kvality. Proto se ke směsi přidávají korekční suroviny, díky kterým dochází ke korekci onoho chemického složení. Nejčastěji používané korekční suroviny jsou:

- CaO – vysokoprocentní vápenec (s obsahem CaCO_3 nad 98%)
- SiO_2 – křemičitý písek, slévárenský písek a další
- Al_2O_3 – bauxit
- Fe_2O_3 – kyzové výpalky

1.4.3 Zušlechťující přísady

Jedná se o látky, které zlepšují tavitelnost suroviny. Podílejí se na zvýšení aktivity slínku anebo na zlepšení melitelnosti. Od předešlých dvou skupin látek se dávkování těchto přísad kvantitativně zcela odlišuje, neboť se pohybuje pouze v řádu jednotek procent. Blíže se tyto látky dělí na:

- intenzifikátory
- mineralizátory
- legující přísady

Intenzifikátory jsou látky, snižující viskozitu taveniny, a tím umožňují při optimálním dávkování, snížit teplotu výpalu až o 100°C .

Mineralizátory ovlivňují kvalitu slínku tím, že podporují tvorbu, vznik, krystalizaci a vlastnosti určitých slínkových minerálů na úkor jiných. Nejčastěji podporují tvorbu C_3S na úkor tvorby C_2S a volného CaO .

Legující přísady jsou látky, které zlepšují hydraulické vlastnosti slínku a usnadňují jeho melitelnost. [3]

1.5 Složení surovinové směsi pro výpal portlandského slínku

Složení surovinové báze se v cementářském průmyslu odvíjí od chemického složení vstupujících surovinových komponent. Na základě zastoupení jednotlivých oxidů, resp. na poměrech mezi nimi, se sestavují tzv. moduly. Na základě těchto modulů lze usuzovat na chování surovinové směsi při výpalu i na vlastnosti slínku. Průkopníkem této metody byl *H. Le Chatelier*, vzápětí doporučil tento postup také *W. Michaelis*.

V dnešní praxi se vychází především z modulu hydraulického, silikátového a aluminátového a také ze stupně sycení. Nutno podotknout, že existují i další speciální moduly, jako jsou např. modul agresivity, kalorický či účinnosti tvrdnutí.

Skladba surovinové báze se volí tak, aby v ní přítomný CaO zcela zreagoval na dříve uvedené slínkové minerály.

Hydraulický modul – M_H

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

kde: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃hmotnostní podíl uvedených oxidů [%]

Hydraulický modul se zpravidla pohybuje v rozmezí 1,9-2,2. Je-li jeho hodnota vyšší než 2,4, vzniká slínek bohatší na C₃S a C₃A. V důsledku této skutečnosti vzniká cement s vysokými počátečními pevnostmi, vyšším hydratačním teplem, nižší odolností vůči agresivnímu prostředí, event. zhoršenou objemovou stálostí. Při hodnotě M_H nižší než 1,7, vzniká naopak cement s nižší pevností a nižším hydratačním teplem, avšak odolnější vůči agresivnímu prostředí. [5]

Silikátový modul – M_S

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Hodnota silikátového modulu se běžně pohybuje v rozmezí 2,4-2,7. S rostoucím M_S dochází ke zhoršení reaktivity surovinové moučky, proto je nutné, aby byla pálící teplota vyšší. Současně dochází ke zvýšení obsahu silikátu vápenatých, alitu a belitu, a následně vyšší odolnost vůči agresivnímu

prostředí. V důsledku zvýšeného obsahu belitu může vést ke zhoršení melitelnosti slínku. Klesající hodnota M_s , čili zvýšený obsah seskvi oxidů, vede ke zvýšení podílu C_3S a C_4AF ve slínku a současně vyvolává větší sklon suroviny ke tvorbě pecních nálepků. [5]

Aluminátový modul – M_A

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Pro slínky běžně produkovaných p-cementů se hodnoty aluminátového modulu pohybují v rozmezí 1,5-2,5. Výše M_A rozhoduje především o odolnosti vůči agresivnímu prostředí a velikosti vyvíjeného hydratačního tepla. S rostoucí hodnotou se bude zvyšovat množství trikalciumaluminátu ve slínku. Ten, jak již bylo zmíněno výše, se vyznačuje nejvyšší hodnotou hydratačního tepla a zároveň je základním předpokladem k pro tvorbu tzv. sekundárního ettringitu event. podobných degradačních materiálů. Hlinitanový modul může nabývat dvou extrémních stavů. Je-li M_A vyšší než 8, dochází k téměř úplné absenci C_4AF ve slínku, který je potom základem bílého cementu. V opačném případě, kdy je hodnota $M_A \leq 0,64$ (molární poměr Al_2O_3 ku Fe_2O_3), vzniká ve slínku výhradně Brownmillerit na úkor C_3A , přičemž vzniklý cement se označuje jako brownmillerický nebo Ferrari cement. Ten vykazuje poměrně nízké hydratační teplo a je odolný vůči agresivnímu prostředí. [5]

Stupeň sycení – SS

$$M_H = \frac{100 \cdot CaO}{2,8 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,365 \cdot Fe_2O_3}$$

Stupeň sycení je vyjádřením poměru mezi skutečným obsahem CaO v surovinové moučce a jeho maximálním množstvím potřebným k úplnému zreagování s přítomnými hydraulickými oxidy. Jako první navrhl tento vztah *Bogue*. Další, kdo se zabýval touto problematikou, byl *Küll*, jím odvozený vztah odpovídal skutečnosti mnohem více. V dnešní době používaný vztah pro výpočet stupně sycení surovinové moučky představuje empiricky upřesněný *Kühleho* vztah, na jehož zpřesnění pracoval *F. M. Lee* a *T. W. Parker*. Čím je stupeň sycení vyšší (93-97%), tím je ve slínku obsaženo větší množství C_3S a C_3A . Cementy produkované z tohoto slínku vykazují vyšší počáteční pevnost

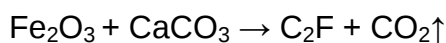
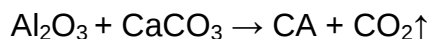
ale také zvýšené hydratační teplo a sníženou odolnost vůči agresivnímu prostředí. Při nižším stupni sycení (85-92%) vznikají cementy, jež vykazují pozvolnější nárůst pevnosti, nižší vývin hydratačního tepla a větší odolností vůči agresivnímu prostředí. [5]

1.6 Fyzikálně chemické pochody při výpalu portlandského slínku

Surovinová báze, neboli surovinová moučka, případně surovinový kal se vypaluje na teplotu 1450°C. Postupným nárůstem teploty dochází v surovině k mnoha reakcím. Tyto reakce probíhají nejen v pevné fázi, ale i v tavenině. Jejich množství se pohybuje kolem 25-35%. Podle teplot lze pak pálicí proces rozdělit následovně:

Předehrívací stádium (do cca 750°C)

V raných fázích tohoto stádia, tedy kolem teploty 100°C, se uvolňuje vázaná voda. Kolem 200°C se uvolňuje hydrátová voda a následně do cca 400°C voda mřížková. Při teplotě 573 °C probíhá modifikační přeměna $\beta \leftrightarrow \alpha$ -křemene. Tato modifikační přeměna je doprovázena značnou objemovou změnou. Od teplot kolem 600 °C dochází k pozvolnému rozkladu uhličitanu vápenatého. Ke konci tohoto stádia, tedy okolo teplot 750°C, dochází i k pozvolným substitučním reakcím, které vedou k tvorbě prvních nízkovápenatých sloučenin CA a C₂F:



Kalcinační stádium (cca 750-1250°C)

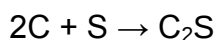
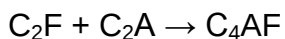
V tomto stádiu dochází k intenzivnímu rozkladu CaCO₃:



a dále též intenzivní tvorbě nízkovápenatých sloučenin CA a C₂F. Ke konci tohoto stádia začínají vznikat počáteční podíly slínkových minerálů trikalciualuminátu (C₃A), brownmilleritu (C₄AF) a belitu (C₂S). Zpočátku je reakční mechanismus ještě substituční, později však adiční.

Období suchého slinování (cca 1200-1300°C)

V tomto stádiu dochází k intenzivní tvorbě C_3A , C_4AF a C_2S :



Charakteristikou tohoto období je vývin značného množství krystalizačního tepla, jehož hodnota činí 500 kJ.kg^{-1} , a proto bývá též označováno jako stádium exotermické.

Období taveninového slinování (cca 1300-1450°C)

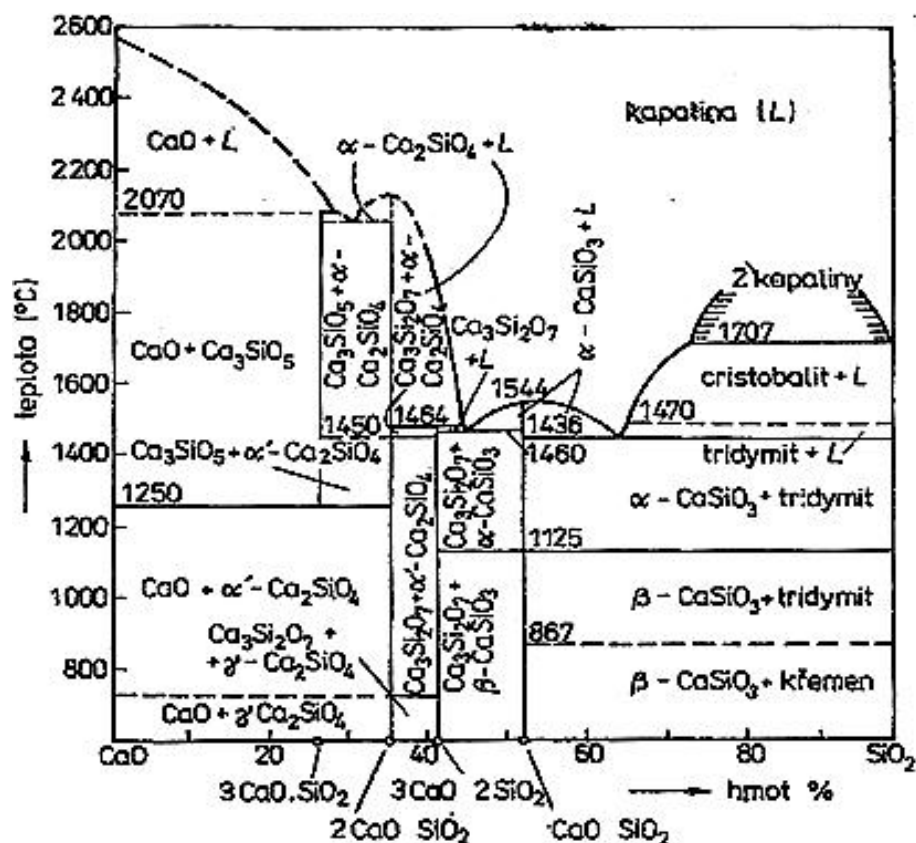
V tomto stádiu dochází ke vzniku taveninové fáze. Jak již bylo zmíněno na začátku této kapitoly, množství sklené fáze činí 25-35%. Jako první přecházejí do taveniny alumináty a ferity, následně CaO a posléze i belit. V tavenině probíhají reakce mezi CaO a C_2S za vzniku C_3S :



C_3S je v tavenině nerozpustný. Vylučuje se z ní ve formě malých nestabilních krystalků, které mohou obsahovat malé množství Al_2O_3 a MgO .

Stádium chlazení

Chlazení slínku je významné především proto, aby byl ve slínku zachován C_3S a β - C_2S . Proto musí být chlazení velmi rychlé a intenzivní. To umožňuje získání těchto minerálů v nestabilním podchlazeném stavu, neboť existenční oblasti jejich stability se nacházejí při teplotách nad 675°C (β - C_2S), resp. 1250°C (C_3S), jak je patrné z výřezu binárního diagramu CaO - SiO_2 (obrázek 3).
[3]

Obrázek 3: Výřez binárního diagramu CaO-SiO₂ [3]

1.7 Hydratace portlandského cementu

Pro hydrataci portlandského cementu existují dva hydratační mechanismy. Jsou jimi Le Chatelierova krystalizační teorie a Michaelisova koloidní teorie.

Le Chatelierova krystalizační teorie

Částice slínku jsou postupně rozpouštěny ve vodě. Při dosažení nasyceného stavu roztoku nejprve vznikají krystalizační zárodky a z nich postupně rostou krystaly hydratačních zplodin. Tím dochází k „vyčištění“ vody, což vede k dalšímu rozpouštění slínkových zrn.

Michaelisova koloidní teorie

Zrna slínku jsou hydratována na povrchu za vzniku prvních podílů gelu. Voda postupně proniká dovnitř zrn, vrstva gelu se zvětšuje a umožňuje následné spojení částic. S přidáním vody dochází ke vzniku hustšího gelu, který je

amorfni a bezbarvy. Teprve v pozdějších fázích hydratace dochází k přeměně amorfni struktury na kryptokrystalickou event. krystalickou strukturu.

Teorie hydratace cementů v dnešní době zahrnuje obě výše uvedené teorie. Předpokládá se, že hydratace alitu a belitu se odehrává dle Michaelisovi koloidní teorie, kdežto C_3A a C_4AF dle Le Chatelierovi krystalizační teorie

Stádia hydratace

1. stádium

V prvních 5-10 minutách hydratace reaguje C_3A ze sádrovcem za vzniku prvotních podílů ettringitu, který pokrývá zrna C_3A .

2. stádium

Do 6 hodin od počátku hydratace dochází ke vzniku krystalizačních zárodků C_3A a C_4AF fází podle Le Chatelierovi krystalizační teorie a ke zniku prvních podílu gelu C_3S a C_2S podle Michaelisovi koloidní teorie.

Díky nízké hydratační rychlosti se tyto stádia označují jako *indukční*.

3. stádium

V průběhu 3-5 dnů dochází ke zvýšení hydratační rychlosti a postupně krystalizují hydratační zplodiny C_3A a C_4AF fází, resp. dochází ke tvorbě CSH gelu alitu a belitu.

4. stadium:

Po 28 dnech hydratační rychlost klesá. Dochází ke konečnému transportu vody do doposud nehydratovaných vnitřních částí slínkových zrn.

5. stadium:

Po více než 28 dnech nedochází k dalšímu významnému nárůstu pevnosti jako v předchozích stádiích. Struktura cementového tmele postupně konsoliduje.

1.8 Technologie výroby portlandského cementu

Technologie výroby portlandského cementu lze rozdělit na dva základní způsoby. Jedná se o mokrý a suchý výrobní způsob. Ty se navzájem odlišují především úpravnickou technologií a homogenizací surovinové báze.

Při mokré technologii výroby se připravuje surovinová směs ve formě vodní suspenze označované jako surovinový kal. Ten obsahuje zpravidla 30-40% vody. Při suché technologii výroby spočívá úprava surovinové báze v drcení, mletí a následné homogenizaci v jejím suchém stavu. Výsledkem tohoto úpravnického procesu je surovinová moučka.

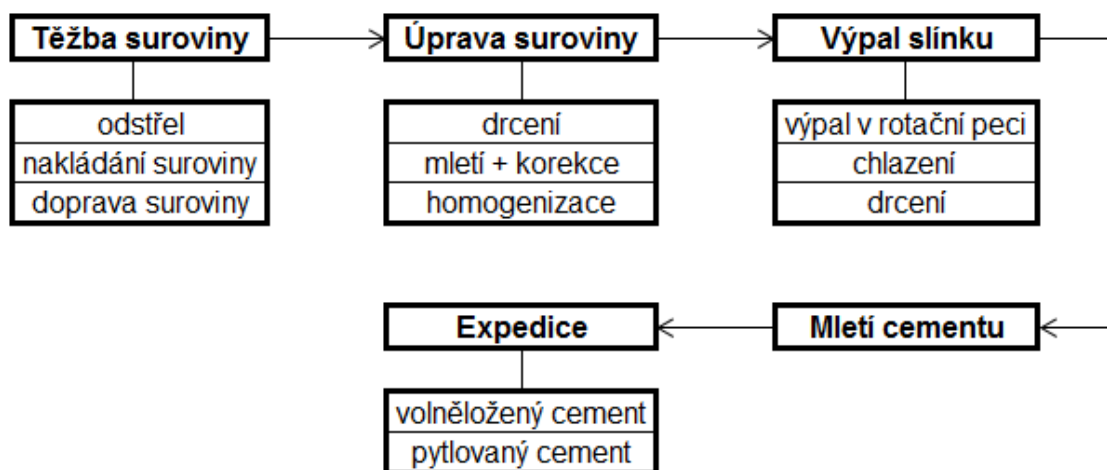
Kromě těchto dvou základních výrobních technologií existuje i třetí technologická alternativa, polosuchý, event. polomokrý výrobní způsob. Principem této výrobní technologie je příprava sbalků ze surovinové moučky a cca 12-14% vody za event. přídatku paliva.

V dnešní době celosvětově převládá suchý způsob výroby nad mokrým. Hlavním důvodem je především ekonomická i ekologická efektivita suchého výrobního způsobu, která spočívá především v tom, že představuje výrazné úspory tepelné energie během pálícího procesu. Dále nevyžaduje potřebu ekologicky i technologicky limitujícího vodního hospodářství.

Na území České republiky je aktuálně provozováno pět cementáren. Jsou jimi cementárny v Hranicích, v Mokré, v Prachovicích, v Čížkovicích a v Radotíně. Ve všech těchto výrobních závodech je výroba cementu realizována suchým způsobem. Vzhledem k těmto skutečnostem bude dále popsán pouze suchý výrobní způsob.

1.8.1 Suchá technologie výroby

Na obrázku 4 jsou schematicky znázorněny hlavní technologické uzly suchého výrobního způsobu.

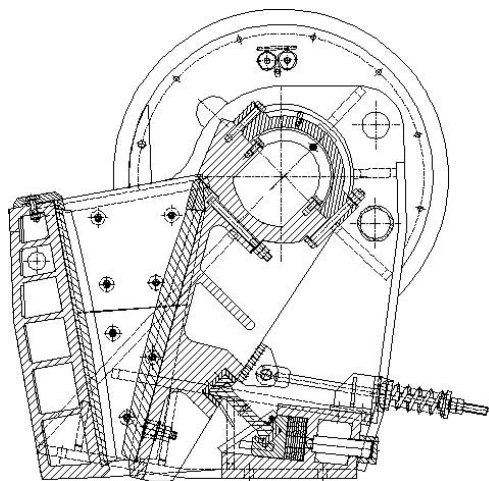


Obrázek 4: Technologické schéma výroby

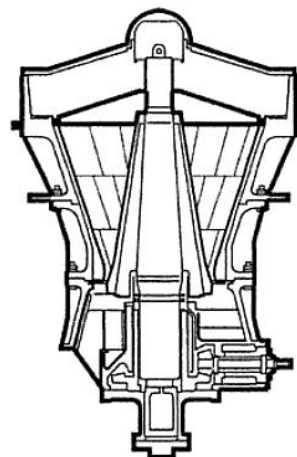
Těžba základních surovin je realizována zpravidla ve vhodných lokalitách poblíž cementárny. Vápenec a zpevněné jíly jsou těženy v povrchových lomech clonovými odstřely. Dobývání nezpevněných hornin je realizováno v hliništích za pomoci pásových rypadel, event. podobných mechanismů.

Z obrázku 4 je patrné, že proces úpravnictví surovinové směsi sestává z drcení, mletí, korekce a homogenizace vstupních surovin.

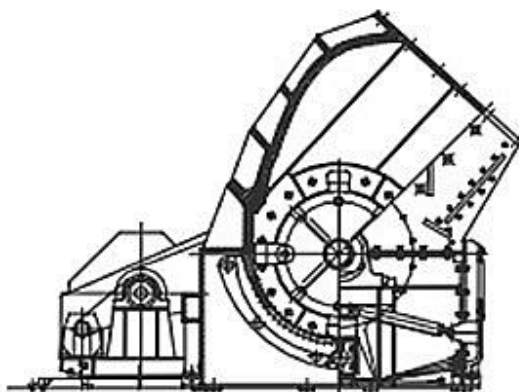
Drcení suroviny probíhá v souvislosti s tvrdostí a abrazivitou suroviny v dané lokalitě. S ohledem na tuto charakteristiku jsou drtírenské linky uspořádány jednostupňově, zpravidla však dvoustupňově, event. v případě extrémně tvrdě a těžce rozdržitelné suroviny může být i trojstupňové uspořádání drtírenské linky. Pro první stupeň drcení tzv. primární, je charakteristické použití čelistových (obrázek 5), a kuželových drtičů (obrázek 6). Ve druhém stupni drcení nacházejí uplatnění nejčastěji kladivoodrazové drtiče (obrázek 7).



Obrázek 5: Čelistový drtič [6]



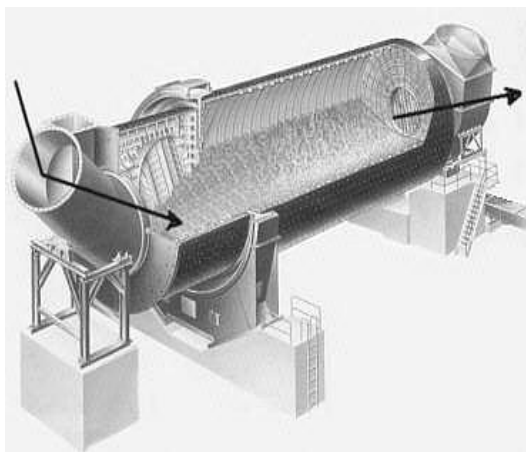
Obrázek 6: Kuželový drtič [7]



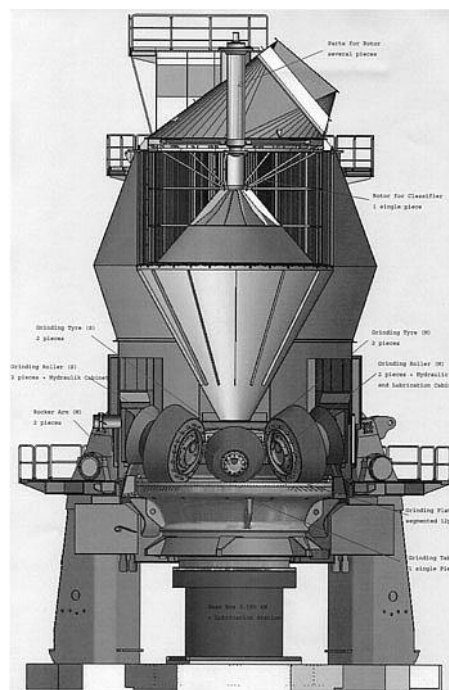
Obrázek 7: Kladivoodrazový drtič [8]

Vzhlede k tomu, že většina cementáren disponuje surovinovou základnou rozličného chemického složení, dochází před samotným mletím k předhomogenizaci na předhomogenizačních skládkách. V principu se jedná o podélné ukládání jednotlivých vrstev podrceného materiálu na sebe pomocí zakladače. Materiál je pak z haldy čelně odebírán pomocí mostového škrabáku. Tím dochází k promísení podélně uložených vrstev a tedy k jejich homogenizaci. Mimo to slouží skládka jako zásoba suroviny. Jestliže je surovinová základna natolik chemicky stejnorodá, není tento proces nutný.

Z předhomogenizační skládky putuje surovina do mlýnice. Mletí patří mezi technologicky i energeticky nejnáročnější procesy při výrobě cementu. Při mletí je chemické složení upravováno dle potřeby korekčními surovinami v závislosti na technologii výpalu. Pro suchý výrobní způsob jsou charakteristické uzavřené mlýnice s trubnatými mlýny (obrázek 8), popřípadě se používají loescheho mlýny (obrázek 9). V mlýnech se surovina nejen rozdružuje, ale zároveň suší. Závěrečnou fází úpravnického procesu je homogenizace surovinové moučky v homogenizačních silech.

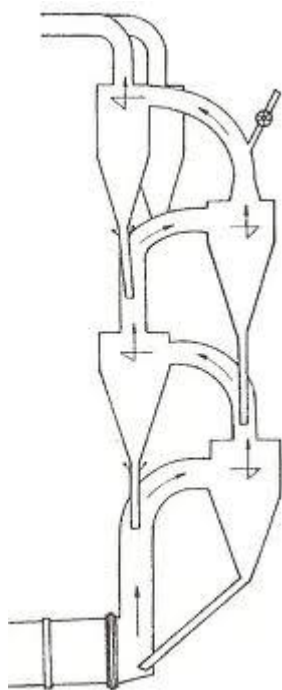


Obrázek 8: Kulový mlýn [9]

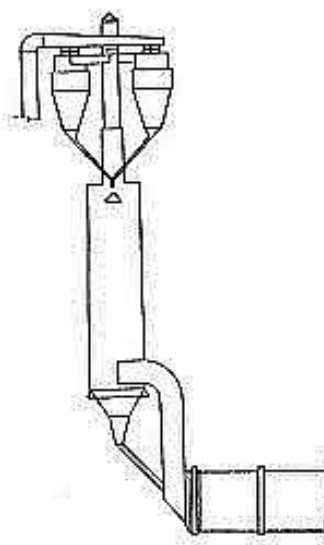


Obrázek 9: Loescheho mlýn [10]

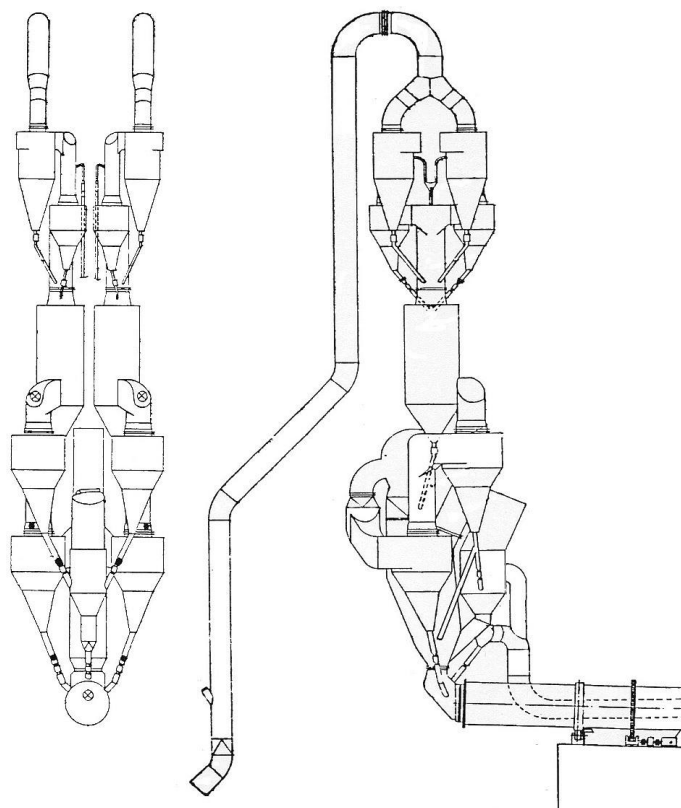
Slínek se vypaluje v krátkých rotačních pecích s tepelným výměníkem. Na území České republiky jsou realizovány tepelné výměníky typu HUMBOLDT (Mokrá, Radotín, viz. obr. 10), dvoustupňový Přerovský výměník (Prachovice, viz obr. 11) a pětistupňový jednovětvý, resp. dvouvětvý Přerovský výměník (Čížkovice, Hranice, viz. obr. 12).



Obrázek 10: Schéma tepelného výměníku HUMBOLDT [11]

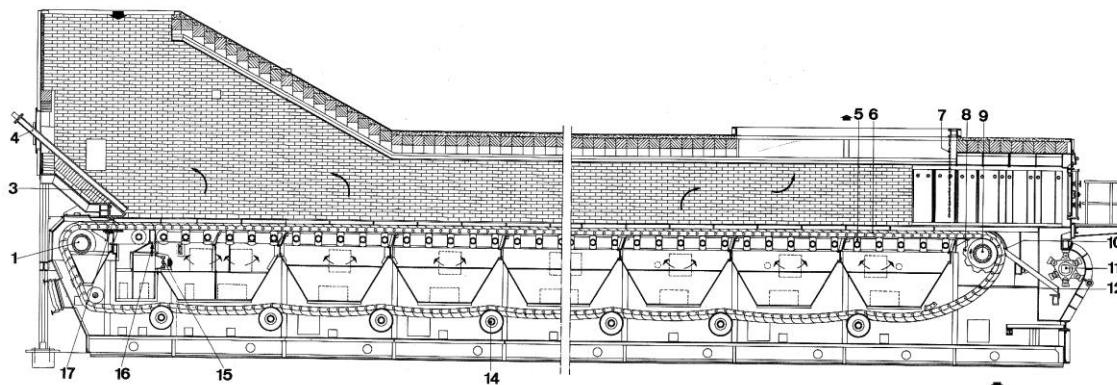


Obrázek 11: Schéma dvoustupňového Přerovského výměníku [11]

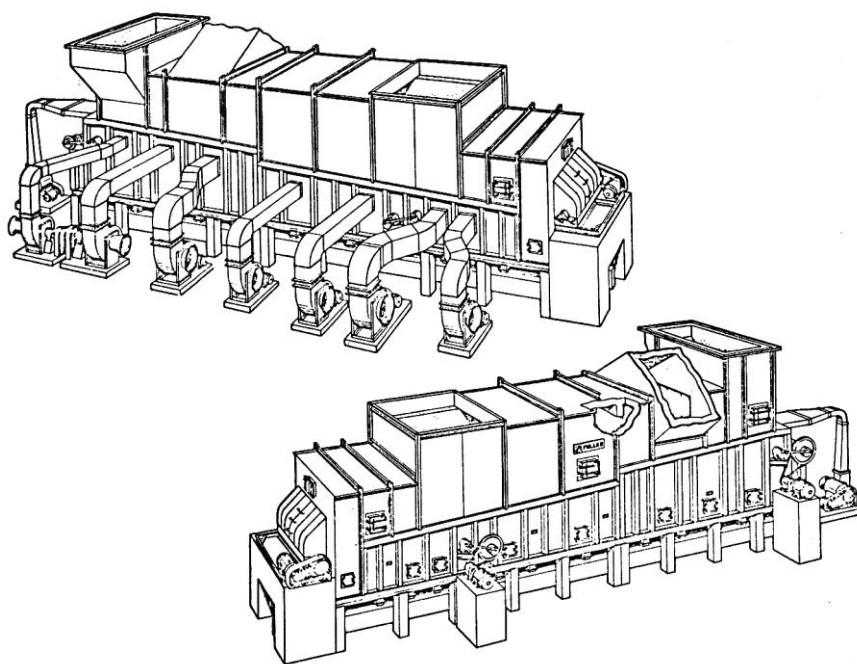


Obrázek 12: Schéma pětistupňového dvouvětového Přerovského výměníku [12]

Po průchodu rotační pecí padá slínek do chladiče, který může být planetový nebo roštový. Tento typ chladiče je v dnešní době nejrozšířenější. Z hlediska konstrukčního řešení těchto chladičů je známo několik typů, např. Rekupol, Fuller (obrázek 12, 13) a Kawasaki. Následně je slínek rozduřován v drtičích, které bývají součástí systému chladiče nebo na něj přímo navazují.



Obrázek 13: Schéma roštového chladiče typu Rekupol [13]

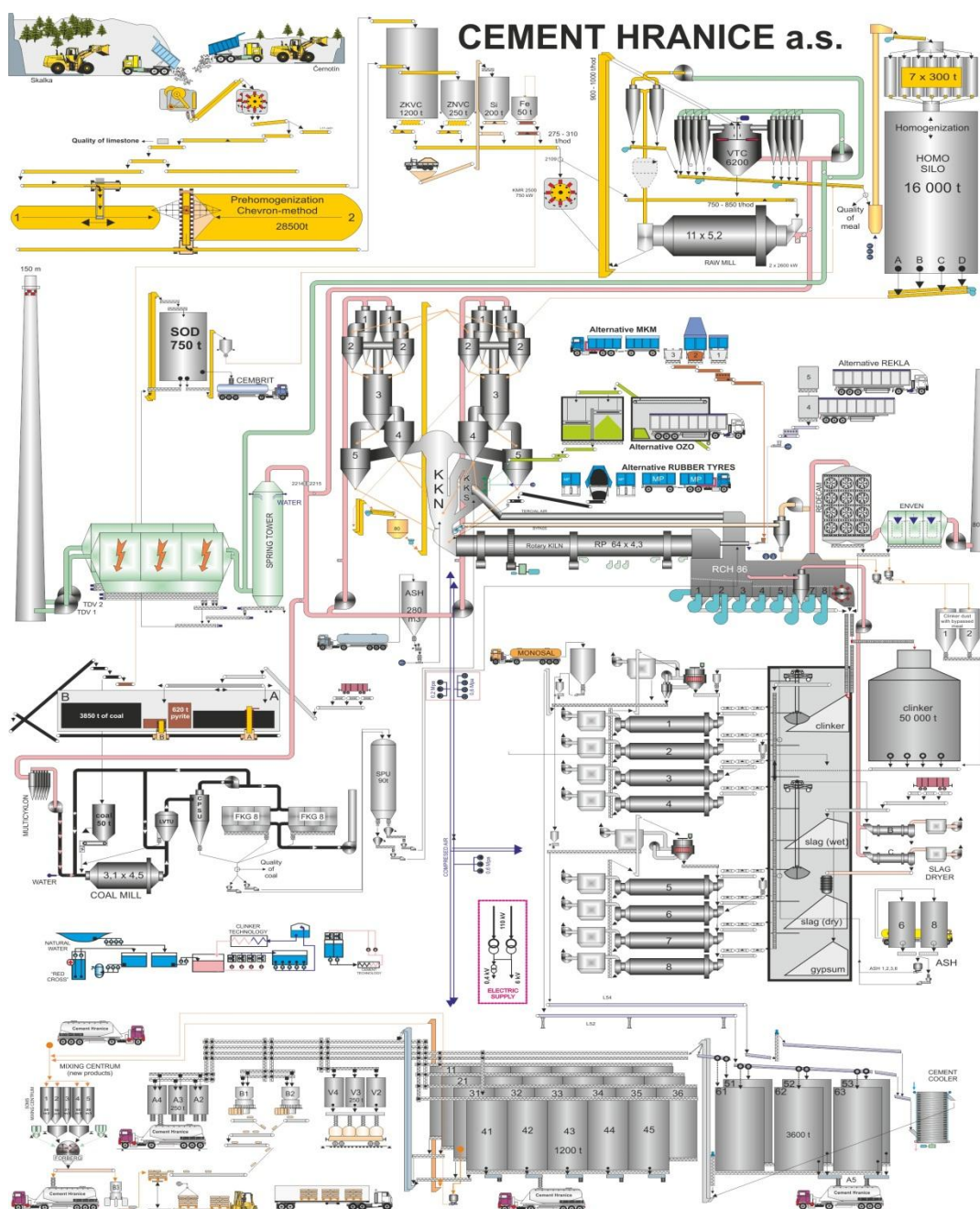


Obrázek 14: Schéma roštového chladiče typu Fuller [13]

Podrcený slínek je dopraven do slínkového sila, které má především zásobní funkci. Z něj je slínek dopraven do surovinové mlýnice, kde je semílán společně se sádrovcem coby regulátorem tuhnutí, event. struskou či pucolány na cement.

Mletí se podobně jako při úpravě surovinové báze odehrává v trubnatých mlýnech s uzavřeným oběhem nebo v loescheho mlýnech.

Podrobně jsou níže popsány technologické poměry Hranické cementárny. Ta je nejmladším cementářským závodem na území České republiky. Výroba cementu se zde započala roku 1954, kdy byl zahájen provoz starého závodu s mokrou technologií. Ke konci osmdesátých let byla ovšem technologie přestavěna a roku 1992 byl zahájen provoz v novém závodě suchou technologií. Stávající technologie je znázorněna na obrázku 15.



Obrázek 15: Schéma výroby cementu v Hranické cementárně

1.8.2 Těžba a úprava suroviny

Těžba suroviny je realizována v povrchovém lomu Skalka a Černotín za pomoci clonových odstřelů. Zdejší surovina je poměrně rozmanitá, proto se těží ze dvou až tří míst najednou.



Obrázek 16: Velkolom Skalka

Natěžená surovina je dopravena nákladními automobily k drtícím linkám. Ty sestávají z primárního čelistového drtiče a sekundárního kladivoodrazového drtiče.



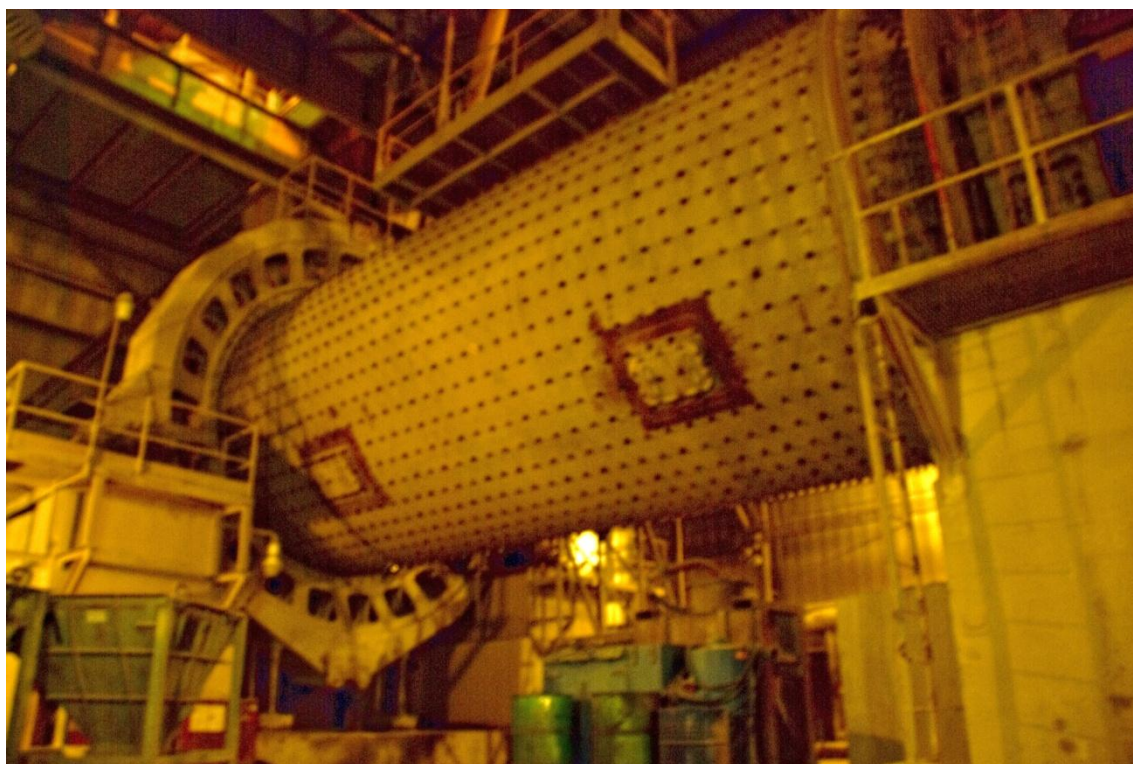
Obrázek 17: Pohled do kladivoodrazového drtiče

Podrcená surovina je pomocí pásových dopravníků transportována na předhomogenizační skládku (PHS). Princip předhomogenizační skládky byl popsán výše. Tato skládka je navržena na dvě haldy, z nichž se jedna zaváží a současně je z druhé odebírán materiál.



Obrázek 18: PHS - mostový škrabák

Z haldy odebraná surovina je pásovými dopravníky přepravena do surovinové, mechanicko-pneumatické mlýnice s uzavřeným okruhem. Ta sestává z kladivového mlýna, kulového mlýna, větrného třídiče druhé generace, soustavy pásových dopravníků a korečkových elevátorů. Při mletí dochází k sušení suroviny kouřovými plyny z pecní linky, jejichž teplota se pohybuje kolem 300°C. Pomletá surovina, surovinová moučka je pneumatickou cestou dopravena k homogenizačnímu silu. Zhomogenizovaná surovinová moučka je posléze korečkovým dopravníkem vedena do pecní linky.



Obrázek 19: Surovinový mlýn

1.8.3 Výpal slínku

Pecní linku tvoří pětistupňový dvouvětvový Přerovský výměník s kalcinátorem, obrázek 12 krátká rotační pec a roštový chladič RCH 86 PSP. Součástí pecní linky je i chloridový bypass.

Tento typ tepelného výměníku je konstruován tak, že první dva stupně každé větve jsou tvořeny zdvojenými cyklony, třetí stupeň tvoří šachta, čtvrtý cyklon napojený na kalcinátor. Ten je tvořen kalcinační komorou typu KKS a kalcinačním kanálem KKN. Z něj je surovina vedena do pátého výměníkového stupně, který tvoří horké cyklony. Surovinová moučka má v žárové patě, čili

místu napojení tepelného výměníku na rotační pec teplotu cca 850-900°C a je z 80-85% zkalcinována. [12]

Na žárovou patu pece navazuje chloridový bypass, jehož ústředním prvkem je směšovací komora, která slouží k ochlazení kouřových zplodin. Ochlazené bypassové plyny jsou vedeny do bypassového cyklonu, kde dochází k odloučení téměř veškerého prachu, který je v nich obsažen. [14]



Obrázek 20: Rotační pec s částí tepelného výměníku

Chlazení slínku probíhá v roštovém chladiči typu RCH 86. Jedná se o skříňovou konstrukci, která je horizontálně rozdělena na tři roštové plochy. Pod roštovými plochami je umístěno osm komor, které jsou mezi sebou odděleny přepážkami. Komorami je do chladiče vháněn chladicí vzduch. První roštovou plochu tvoří šterbinové a děrované roštnice. Druhou a třetí roštovou plochu tvoří pohyblivé děrované roštnice. Rotační pec a roštový chladič jsou propojeny prostřednictvím žárové hlavy. Z první roštové plochy, z bezprostřední blízkosti žárové hlavy, je do pece veden tzv. sekundární vzduch, jehož teplota přesahuje 1000°C. Dále od žárové hlavy je z první roštové plochy odváděn tzv. terciární

vzduch, který je veden terciárním potrubím do kalcinátoru. Teplota tohoto vzduchu přesahuje 800°C. Z rozmezí první a druhé roštové plochy je odvádět teplý vzduch do sušárny strusky. Na konci třetí roštové plochy, čili na konci chladiče, je odváděn teplý odpadní vzduch. Součástí roštového chladiče je odrazový drtič. Ten je instalován na výpadu z chladiče a rozdružuje spečený slínek. Následně je slínek dopraven korečkovými dopravníky k uskladnění ve slínkovém síle.

1.8.4 Mletí cementu

Ze slínkového síla je slínek dopraven do cementové mlýnice. Jedná se o mechanicko-pneumatickou mlýnici s uzavřeným oběhem. Spolu s regulátorem tuhnutí a dalšími příměsemi je zde cement semílán v osmi trubnatých mlýnech. Jemnost mletí zde produkovaných cementů se pohybuje v rozmezí 300-480 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$. Jemnost mletí je stanovována *laserovou granulometrií* a permeabilní metodou podle *Blaina*.



Obrázek 21: Cementová mlýnice

1.8.5 Skladování a expedice cementu

Vyprodukovaný cement požadované kvality je pneumaticky nebo mechanicky dopraven do zásobních železobetonových sil, z nichž je pak cement expedován jako volně ložený, prostřednictvím autocisteren nebo železničních vozů typu *raj*, a nebo se cement balí do pytlů a následně ukládá do skladů. Z nich je expedován nákladními automobily.

1.9 Rozdělení cementů

Cementy se dělí dle chemického složení, směsnosti nebo podle pevnosti po 28 dnech a rychlosti jejího nabývání. Rozdělení, které je uvedeno v normě ČSN EN 197-1 – Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití je následující:

Podle chemického složení:

- křemičitanové (portlandské) cementy
- hlinitanové cementy
- cementy jiné

Podle směsnosti:

- CEM I – portlandský cement
- CEM II – portlandský směsný cement
- CEM III – vysokopecní (strusko-portlandský) cement
- CEM IV – pucolánový cement
- CEM V – směsný cement

Podle normalizované pevnosti v tlaku po 28 dnech (dle ČSN EN 196-1):

- pevnostní třída 32,5
- pevnostní třída 42,5
- pevnostní třída 52,5

Dále tato norma rozlišuje cementy s vysokými počátečními pevnostmi značené písmenem **R** a cementy s normálním nárůstem pevnosti značené písmenem **N**. Požadavky na jednotlivé pevnostní třídy jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2: Pevnost v tlaku portlandského cementu

Pevnostní třída	pevnost v tlaku MPa				počátek tuhnutí [min]
	počáteční pevnost		normalizovaná pevnost 28 dnů		
	2 dny	7 dnů			
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32,5 R	≥ 10,0	-			
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60
42,5 R	≥ 20,0	-			
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45
52,5 R	≥ 30,0	-			

2. ALTERNATIVNÍ ZDROJE

Trendem nejen v České republice, ale i v celé Evropě je snaha využití odpadních materiálů ve stavebním průmyslu. V této práci je pozornost soustředěna konkrétně na průmysl cementářský. Využití potenciálu využitelných odpadů vede k úspoře primárních zdrojů surovin, úsporám energie a také ke snižování emisí skleníkových plynů.

V cementářském průmyslu je veliký potenciál pro zpracování využitelných odpadů, možno je nazvat jako sekundárními zdroji surovin. Tyto suroviny se mohou stát významnou součástí surovinové báze pro výpal slínku nebo, v případě latentní hydraulicity, jako je tomu u strusky či pucolanity, pozorované např. u vysokoteplotních popílků, mohou být využity tyto materiály jako náhrada slínku při semílání cementu.

Tato diplomová práce je zaměřena na odpady z energetického průmyslu. Do těchto odpadů se řadí popílký a škvára z vysokoteplotního spalování a v posledních letech popely a popílký z fluidního spalování. Z hlediska složení, zneškodňování a možnosti využití se tyto odpady naprosto odlišují od odpadů z jiných průmyslových odvětví.

Hlavní zaměření této práce je možné využití fluidního popílku. Tento popílek vzniká při fluidním spalování fosilních paliv při výrobě tepelné či elektrické energie. Jedná se o moderní, velmi účinný a ekologicky šetrný způsob výroby energií. Od klasického spalování se fluidní spalování liší především nižšími teplotami, při kterých dochází ke spalování uhlí. U klasického vysokoteplotního

spalování se teploty pohybují kolem 1200-1700°C, kdežto u fluidního spalování je jemně mleté uhlí spalováno za teplot kolem 850°C. [13]

2.1 Fluidní popílek

2.1.1 Fluidní spalování

Ve většině závodů používající fluidní technologii spalování se spalují tuhá paliva, hnědé či černé mleté uhlí. Je možné spalovat i jiná tuhá paliva jako např. dřevní štěpku, biomasu a další. K palivu se přidává vápence jakožto odsiřovací činidlo (sorbent).

Směs paliva a sorbertu se spaluje v cirkulující vrstvě při teplotách 800-850°C. V průběhu disociačního procesu se SO_2 uvolněné z paliva váže na CaSO_4 . Výsledným produktem je pak směs popela z původního paliva, nezreagovaného odsiřovacího činidla, síranu vápenatého, produktů reakce popelovin s CaO a nespáleného paliva. V důsledku nižší spalovací teploty než je u klasického spalování je nezreagovaný CaO přítomen ve formě měkce páleného vápna. Dalším charakteristickým prvkem Fluidních popílků je absence taveniny.

Tah kouřových plynů způsobuje separace jednotlivých frakcí vzniklé popelové směsi. Jemné podíly jsou unášeny spalinami jakožto úlet. Hrubší podíly zůstávají ve spalovacím prostoru. Tuhé částice jsou z kouřových plynů odstraněny pomocí cyklónu či filtrů. Každý fluidní spalovací agregát tak produkuje fluidní popílek dvojího druhu:

- ložový popílek – popílek z prostoru ohniště
- filtrový popílek – popílek získaný z úletu

2.1.2 Vlastnosti fluidních popílků

Filtrový i ložový popílek se navzájem výrazně odlišují, jak z hlediska fyzikálních vlastností (sytná hmotnost, hustota, měrný povrch, granulometrie), tak i z hlediska chemického a mineralogického složení. Obdobně jako u vysokoteplotního popílku se i u fluidních popílků projevuje kolísavost jejich vlastností, především chemického složení a fyzikálních vlastností. Toto kolísání je způsobeno nestabilitou spalovacího procesu a odvíjí se také od vlastností vstupních komponent, čili paliva a odsiřovacího činidla.

2.1.3 Využití fluidních popílků

V cementářském průmyslu se používá klasických vysokoteplotních popílků při výrobě portlandských cementů skupiny CEM II, CEM IV a CEM V. S fluidními popílky však nejsou v českém cementářském průmyslovém významnější zkušenosti. Žádná z českých cementáren nevyužívá fluidních popílků ve významném množství.

Nejen v České republice, ale i v ostatních členských státech Evropské unie je využívání fluidního popílků ve fázi vývoje. Zatím jsou tyto popílků používány k při rekultivacích, pro podkladní vrstvy staveb pozemních komunikací, při výrobě pórobetonových tvárnic, event. jsou skladovány poblíž závodů.

Dosavadní výzkum na THD, VUT v Brně prokázal, že fluidní popílků mají vlastnosti, které mohou vést k využívání těchto popílků jako surovinové báze pro výpal portlandského cementu. Avšak vzhledem k nízkému obsahu CaO mohou fluidní popílků tvořit jen jednu složku surovinové směsi, jako druhá složka musí být použit vápenec. [13]

3. METODY SNIŽOVÁNÍ EMISÍ

Trendem dnešní doby, napříč vyspělými zeměmi a všemi odvětvími průmyslu, je snaha o zajištění ekonomického a ekologického provozu výrobních závodů. Ochrana životního prostředí, používání ekologicky šetrných technologií a také velice diskutované téma snižování emisí skleníkových plynů se staly nedílnou součástí veškerého průmyslového rozvoje.

Od roku 1990 se celosvětově mluví o potřebě snižování emisí skleníkových plynů. Roku 1997 došlo k dojednání tzv. Kjótského protokolu. Jedná se o protokol k rámcové úmluvě OSN o klimatických změnách. V něm se průmyslové země zavázali snížit emise skleníkových plynů o 5,2% v letech 2008-2012. Mezi dotyčné plyny patří oxid uhličitý (CO_2), metan (CH_4), oxid dusný (N_2O), jejichž emise jsou srovnávány s rokem 1990, a dále hydrogenované fluorovodíky (HFCs), polyfluorovodíky (PFCs) a fluorid síry (SF_6), jejichž emise mohou být srovnávány s rokem 1990 nebo 1995.

Roku 2007 předložila EU nový návrh pro snižování emisí, tzv. energeticko- - klimatický balíček. V tomto dokumentu jsou obsaženy návrhy kroků, které by měli být učiněny jednotlivými členskými státy pro splnění unijních cílů v boji proti změnám klimatu. Konkrétně jde pak o závazek zvýšit podíl obnovitelných zdrojů na spotřebě energií z 8,5% na 20% do roku 2020. Dále pak snížení emisí skleníkových plynů o pětinu ve srovnání s rokem 1990. [13]

3.1 Škodliviny

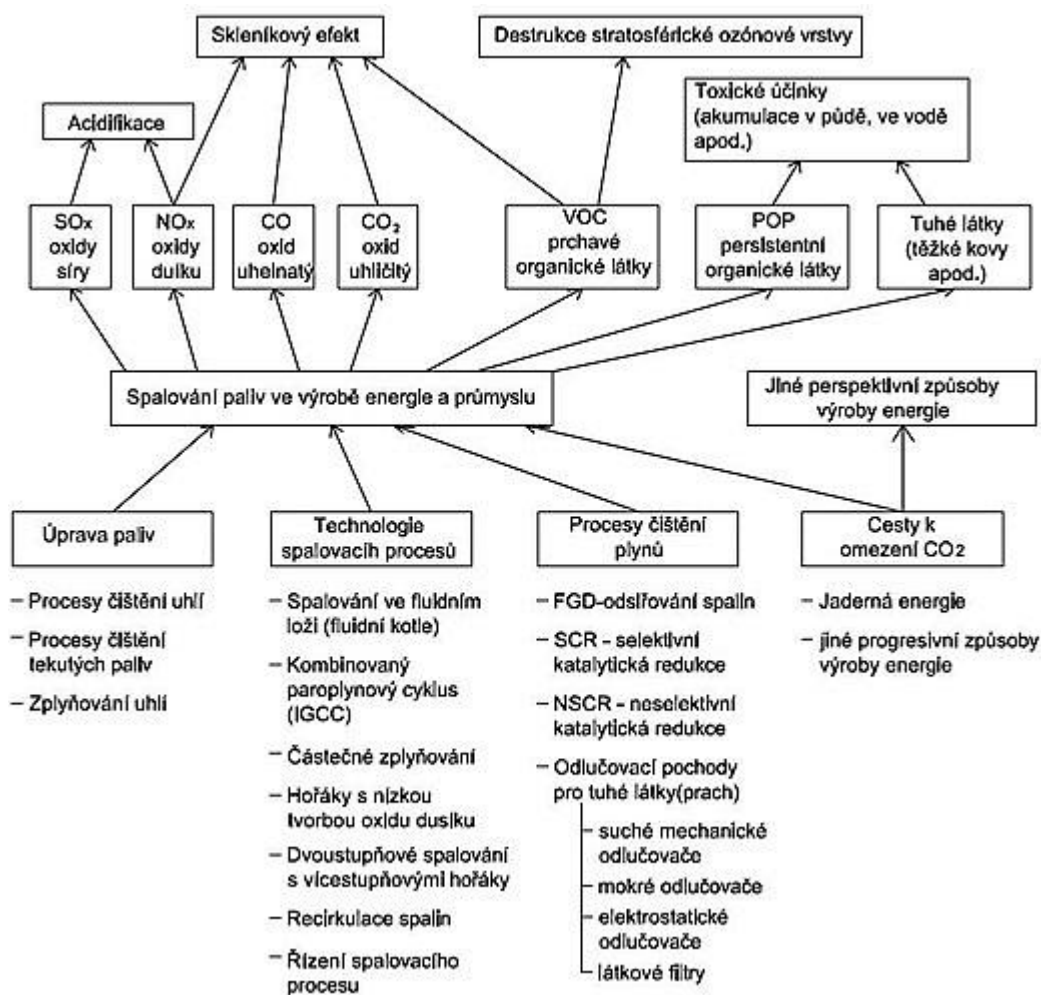
V průmyslových zemích jsou pomocí předpisů a zákonů omezeny emise plyných škodlivin, které jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3: Emisní limity dle NV č. 354/2002 sb

Hodnoty celkových emisních limitů	
Znečišťující látka	C [mg.m ⁻³]
TZL celkem	30
HCl	10
HF	1
NO _x (stávající zařízení)	800
NO _x (nová zařízení)	500
Cd+Ti	0,05
Hg	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,5
Dioxiny a furany	0,1
SO ₂	50
TOC (celkový organický uhlík)	10

3.2 Snižování emisí

Pro snižování emisí agregátů spalujících fosilní paliva existuje několik postupů, které se odlišují vybavením a technikou. Tato postupy se dělí do dvou kategorií, na primární a sekundární. Na obrázku 22 jsou zobrazeny možnosti redukce emisí vznikajících při spalovacím procesu.



Obrázek 22: Možnosti redukce emisí znečišťujících látek ze stacionárního spalovacího procesu [13]

Mezi primární metody snižování emisí patří zejména změna paliva a modifikace spalování. Do sekundárních metod pak patří čištění již vzniklých spalín, které omezuje emise vypouštěné do ovzduší. [13]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4. CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

V návaznosti na výzkumné řešení ÚTHD byla cílem diplomové práce studie možného snížení emisí CO_2 při výpalu slínku portlandského cementu. Vlastní práce byla rozdělena do dvou navazujících etap.

Cílem první etapy byla optimalizace laboratorního výpalu portlandského slínku na bázi vápence a fluidního popílku, která navázala na výsledky dosažené v předchozích částech výzkumného řešení.

Cílem druhé etapy byla realizace poloprovozního výpalu vybraných vzorků na laboratorním modelu rotační pece včetně závěrečných zkoušek cementů připravených z takto vypálených slínku a modifikovaných různou dávkou sádrovce.

5. METODIKA PRÁCE

5.1 Optimalizace laboratorního výpalu slínku na bázi vápence a fluidního popílku

V návaznosti na výsledky dosažené v předchozích etapách řešení byly na základě chemismu vstupních surovin navrženy tři potenciální skladby surovinových směsí. Tyto byly realizovány vždy ve dvou variantách. Jedné s využitím fluidního popílku ložového a druhé s využitím fluidního popílku filtrového.

První z návrhů surovinové směsi respektoval základní požadavek na co nejnížší obsah vápence s přihlédnutím k obvyklým proporcím mezi C_3A a C_4AF a byl převzat z předchozí práce. V uvedené práci byla surovinová směs navržena jako tří anebo čtyřsložková na bázi vápence, fluidního popílku ložového (vzorek S1) či filtrového (vzorek S2), křemičitého písku a Fe-korekce.

Druhý návrh vyšel z požadavku na takovou skladbu surovinové směsi, jejímž výpalem se získá slínek obvyklého mineralogického složení. Surovinová směs byla navržena jako čtyřsložková na bázi vápence, fluidního popílku ložového (vzorek S3) či filtrového (vzorek S4), křemičitého písku a Fe-korekce.

Třetí návrh byl stejně jako návrh první orientován na minimalizaci obsahu vápence v surovinové směsi, ovšem bez ohledu na běžné proporce mezi C_3A a C_4AF . Surovinová směs byla navržena jako dvousložková na bázi vápence a fluidního popílku ložového (vzorek S6) či filtrového (vzorek S8).

Všechny navržené vzorky surovinových směsí byly vypáleny v laboratorní superkantlové peci. Samotnému velkému laboratornímu výpalu předcházely malé dva kontrolní výpaly na rovnovážný a nerovnovážný stav za účelem předběžného ověření fázového složení slínek. Vzorky slínek z velkého výpalu byly nejprve podrobeny stanovení fázového složení a po převedení na cement základním zkouškám technologických vlastností a sledování hydratačního procesu.

Na základě získaných výsledků byly pro další etapu poloprovozních zkoušek na modelové rotační peci vybrány dva návrhy surovinového složení, na jejichž základě připravené slínky, resp. cementy se vyznačovaly nejen přijatelnými technologickými vlastnostmi, ale i vysokým podílem popílku v surovinové směsi, příznivě ovlivňujícím konečnou výši emisí CO_2 .

5.2 Poloprovozní výpal na modelové rotační peci a modifikace cementů sádrovcem

Vzorky surovinových směsí S6 a S8 vybrané na základě vyhodnocení výsledků z první etapy prací byly v průběhu této části vypáleny poloprovozně na laboratorní modelové rotační peci. Po stanovení fázového složení byly ze slínek semletím na konstantní měrný povrch připraveny cementy. Vzhledem k obsahu C_3A ve vypálených vzorcích, který až násobně převyšoval hodnotu obvyklou v běžných průmyslových slíncích, bylo dávkování sádrovce ke slínkům modifikováno, a to na tři různé hodnoty 5, 7 a 9% (vzorky S6-5, S6-7, S6-9, S8-5, S8-7 a S8-9).

Takto připravené vzorky cementů byly v dalším podrobeny technologickým zkouškám a sledování hydratačního procesu.

6. POSTUP PRACÍ

6.1 Optimalizace výpalu portlandského slínku na bázi vápence a fluidního popílku

Jak bylo uvedeno výše, experimentální práce byly zahájeny výpočtem složení jednotlivých surovinových směsí. Na základě chemického složení vstupních surovin, tj. vápence, fluidního popílku ložového a filtrového, křemičitého písku a Fe-korekce, a s ohledem na nutný počet těchto surovin, (složek) byly příslušné výpočty provedeny na:

- zvolený stupeň sycení (dvousložkový systém),
- stupeň sycení a modul silikátový anebo aluminátový (třísložkový systém)
- stupeň sycení a modul silikátový i aluminátový (čtyřsložkový systém).

Pro navrženou skladbu surovinové směsi bylo kontrolně postupem dle Boguea vypočteno fázové složení slínku, moduly a stupeň sycení.

Pro přípravu surovinových směsí byly jednotlivé složky v odvážených množstvích nejprve společně semlety v laboratorním kulovém mlýně na 10% zbytek na síť 0,090 mm a poté vylisovány tlakem 20 MPa do tablet průměru 40 mm. Množství každé takto připravené surovinové směsi činilo pro malý kontrolní výpal cca 160g (2 tablety á 80 g), pro velký laboratorní výpal 6 kg.

Všechny tři výše popsané typy výpalů byly poté uskutečněny v laboratorní superkantalové peci níže popsanými režimy:

- malý kontrolní výpal rovnovážný: rychlost vzestupu teploty 5°C/min, konečná teplota 1050°C s izotermní výdrží 5 hod, vyjmutí z pece a pomletí kalcinovaných tablet na jemnost pod 0,09 mm, vylisování nové tablety, druhý výpal se vzestupem teploty 10°C/min, konečná teplota 1450°C s izotermní výdrží 5 hod.
- malý kontrolní výpal nerovnovážný: rychlost vzestupu teploty 10°C/min, konečná teplota 1450°C s izotermní výdrží 5 hod.

- velký laboratorní výpal: rychlost vzestupu teploty 10°C/min, konečná teplota 1450°C s izotermní výdrží 5 hod.

U všech vypálených slínek bylo nejprve stanoveno fázové složení metodou mikroskopické bodové integrace.

Slínky z velkého laboratorního výpalu byly následně semlety v laboratorním kulovém mlýně s 5% sádrovce na měrný povrch cca 440 m².kg⁻¹. Vzniklé cementy byly podrobeny normovým zkouškám technologických vlastností a sledování hydratačního procesu.

Normové zkoušky technologických vlastností byly následující:

- stanovení měrného povrchu dle Blaina
- stanovení normální konzistence, počátku a doby tuhnutí
- stanovení objemové stálosti dle Le Chateliera
- stanovení pevnosti v tlaku a tahu za ohybu na normových maltách, zaformovaných do zkušebních těles normových rozměrů 40x40x160 mm, po 2, 7, a 28 dnech hydratace v normovém uložení
- stanovení objemové hmotnosti normových malt po 2, 7, a 28 dnech hydratace v normovém uložení

Hydratační proces byl studován na základě stanovení mineralogického složení cementových past. Mineralogické složení bylo sledováno metodou RTG-difrakční analýzy a rovněž metodou termické analýzy po 1, 2, 3, 7, 14 a 28 dnech expozice v prostředí nasycené vodní páry.

6.2 Poloprovozní výpal na modelové rotační peci a modifikace cementů sádrovcem

Vzorky dvou surovinových směsí, které byly vybrány na základě výsledků předchozí etapy jako nejvhodnější, byly nadávkovány v množství 20 kg a semlety v laboratorním kulovém mlýně na 10% zbytek na síť 0,09 mm. Poté byly ovlhčeny vodou a na peletizačním talíři převedeny na sbalky, které byly následně vypáleny v modelové rotační peci režimem: postupný posun materiálu do žárového pásma s teplotou 1450-1500°C, setrvání v žárovém pásmu 5 až 10 minut, celková doba průchodu pecí cca 1,5 hodiny.

Po stanovení fázového složení byly ze slínek semletím v laboratorním kulovém mlýně na měrný povrch $440 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ připraveny cementy. Vzhledem ke zvýšenému obsahu C_3A bylo oproti běžným hodnotám dávkování sádrovce jako regulátoru tuhnutí modifikováno, a to na tři různé hodnoty: 5, 7 a 9%.

Takto připravené vzorky cementů byly dále podrobeny technologickým zkouškám a sledování hydratačního procesu probíhalo výše popsáním postupem.

7. POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE

7.1 Použité suroviny

Suroviny pro přípravu surovinových mouček byly tyto:

- vápenec Mokrá
- fluidní popílek – ložový, filtrový, Hodonín
- železitá korekce, cementárna Mokrá
- křemičitý písek, Šajdíkové Humence
- sádrovec

Chemické složení těchto surovin jsou uvedeny v tabulce 4.

7.2 Použité stroje a zařízení

Při pracích bylo použito laboratorní vybavení několika organizací. Jejich výčet je uveden níže.

VUMO Praha

- laboratorní kulový mlýn



Obrázek 23: Laboratorná kulový mlýn

VUSTAH Brno

- Superkantlová pec



Obrázek 24: Superkantlová pec

- Modelová rotační pec



**Obrázek 25: Modelová rotační pec:
délka 3,9 m, vnitřní průměr 0,15 m,
výkon 2 kg slínku/hod**

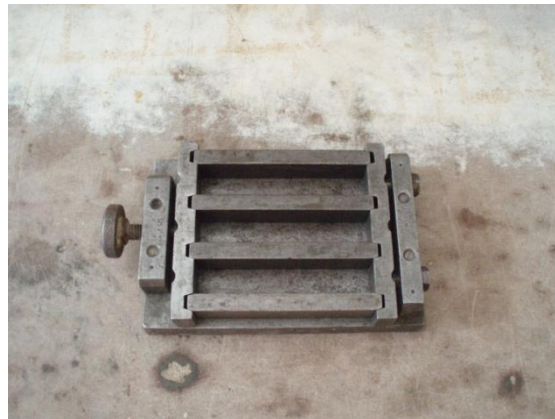
ÚTHD FAST VUT Brno

- Blainův přístroj



Obrázek 26: Blainův přístroj

- Formy na zkušební tělesa



Obrázek 28: Formy na zkušební tělesa

- Laboratorní míchačka



Obrázek 27: Laboratorní míchačka

- Zatěžovací lis obrázek



Obrázek 29: Zatěžovací lis

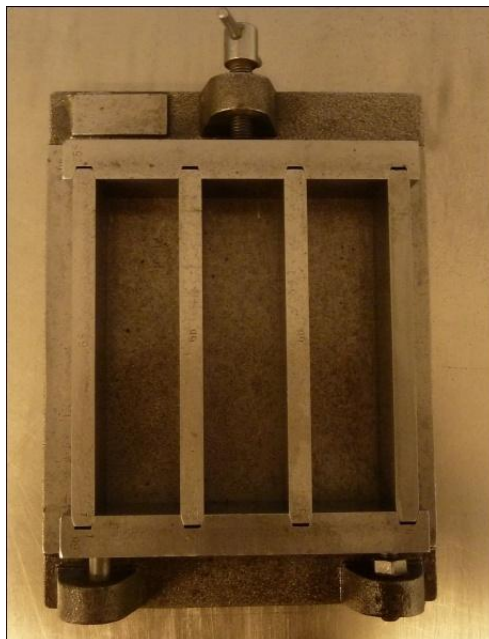
Cement Hranice

- Laboratorní míchačka



Obrázek 30: Laboratorní míchačka

- Formy na zkušební tělesa



Obrázek 31: Formy na zkušební tělesa

- Automatický Vicat



Obrázek 32: Automatický Vicat

- Zatěžovací lis



Obrázek 33: Zatěžovací lis

8. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

8.1 Optimalizace výpalu portlandského slínku na bázi vápence a fluidního popílku

8.1.1 Chemické a fázové složení vstupních surovin

Jak bylo uvedeno výše, byly k přípravě surovinových mouček použity fluidní popílky z elektrárny Hodonín, a to ložový a filtrový, dále vysokoprocentní vápenec Mokrá, Fe-korekce Mokrá a křemičitý písek Šajdíkové Humence. Chemické analýzy uvedených surovin uvádí tabulka 4:

Tab. 4: Chemické složení vstupních surovin v [%]

Složka	Fluidní popílek Hodonín		Vápenec Mokrá	Písek Šajdíkové Humence	Fe-korekce Mokrá
	filtr	lože			
SiO ₂	44,22	46,30	0,99	96,0	4,46
TiO ₂	1,23	0,97	0,04	<0,01	0,80
Al ₂ O ₃	19,43	17,66	0,66	1,8	0,87
Fe ₂ O ₃	5,65	5,09	0,23	0,18	39,16
FeO					30,40 ¹
P ₂ O ₅	0,45	0,19	0,01 ⁺	<0,01	0,29
MnO	0,092	0,060	0,012	<0,01	1,05
MgO	1,25	0,98	0,29	<0,05	1,31
CaO	15,56	16,05	54,45	<0,05	8,21
Na ₂ O	0,56	0,32	0,055	<0,05	0,32
K ₂ O	2,15	1,74	0,12	<0,05	0,21
ztr. žih.	4,48	1,68	43,06	0,3	4,81
SO ₃ celk.	4,75	8,83	0,03	<0,01	0,50

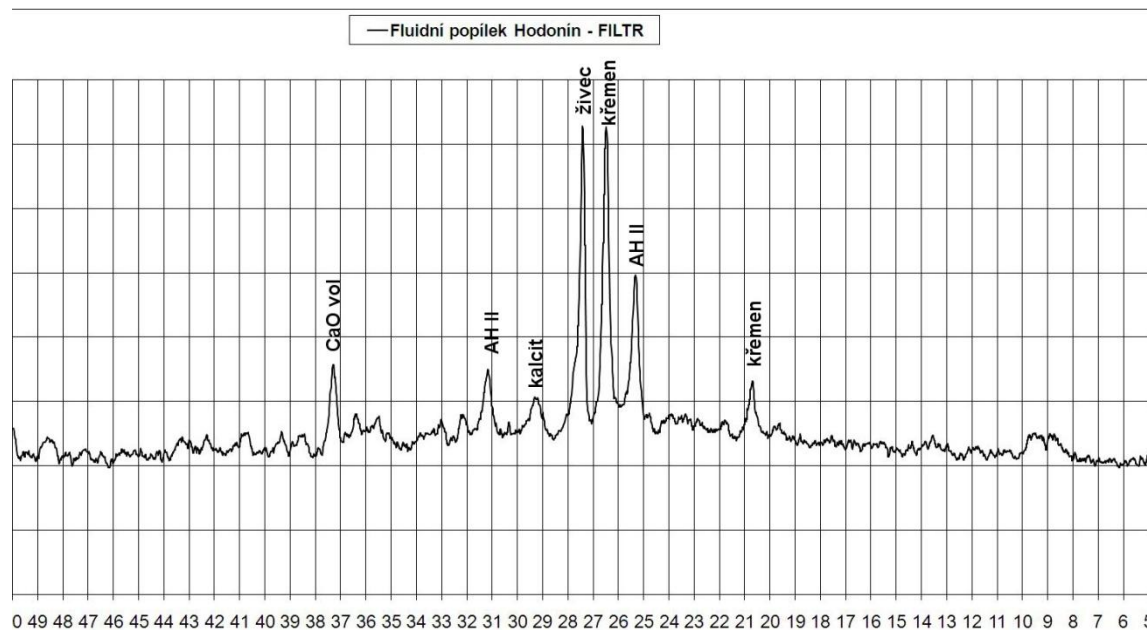
¹ tj. 33,78% jako Fe₂O₃

CELKEM	99,82	99,87	99,95		
SO ₃ síran.	4,70	8,81	0,01 ⁺	<0,01	0,29
Ztr. suš.	0,06	⁺	0,10	<0,2	0,53

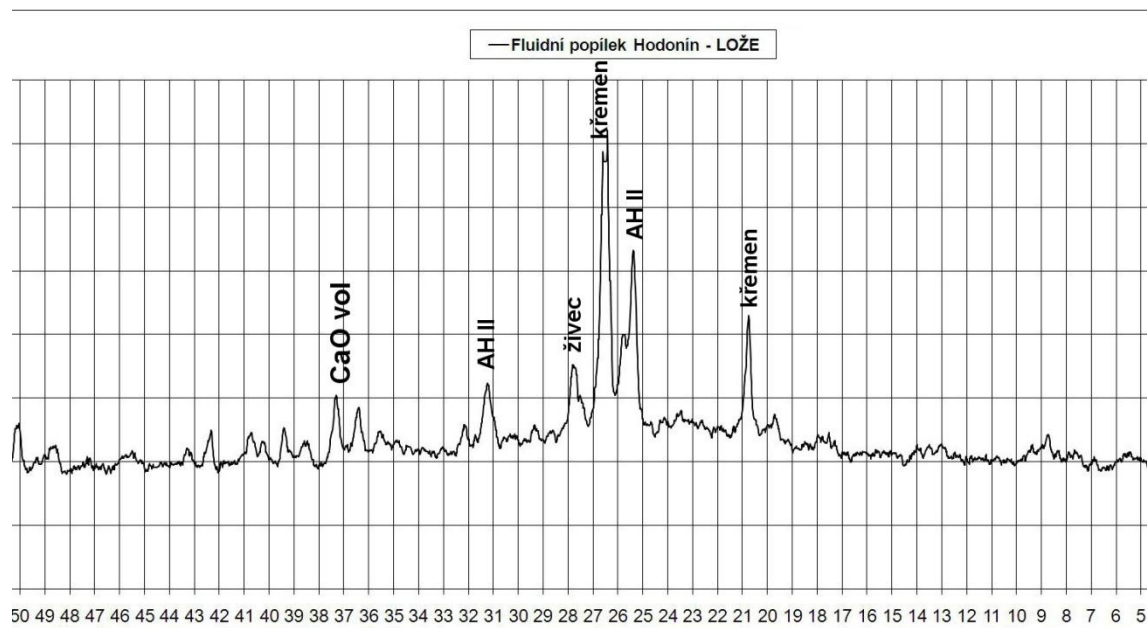
Z tabulky je patrné, že jak vápenec, tak i křemičitý písek se vyznačují vysokou čistotou. Oba fluidní popílky se významně liší obsahem SO₃ a ztrátou žíháním. Na základě stechiometrického výpočtu, provedeného ze známých obsahů SO₃, ztráty žíháním a mineralogické analýzy, viz rentgenogramy na obr. 34,35, dle které se vápenaté ionty v obou popílcích nacházejí pouze v anhydritu II, CaSO₄, vápenci, CaCO₃, a volném vápnu, CaO, byl kvantifikován obsah posledně jmenovaných fází v jednotlivých popílcích:

- popílek filtrový: obsah CaSO₄ = 8,1%, obsah CaCO₃ = 10,2%, obsah vol. CaO = 6,5%
- popílek ložový: obsah CaSO₄ = 15%, obsah CaCO₃ = 3,8%, obsah vol. CaO = 7,7%

Jak z provedené kvantifikace vyplývá, bude i přes přibližně stejný celkový obsah CaO pro výpal surovinové směsi vhodnější popílek filtrový, ve kterém jsou vápenaté ionty obsaženy převážně ve vápenci a volném vápnu. Složení popílku ložového naopak více přispěje ke snížení emisí CO₂. Chemické složení Fe-korekce lze považovat za standardní.



Obrázek 34: Rentgenogram filtrového fluidního popílku



Obrázek 35: Rentgenogram ložového fluidního popílku

8.1.2 Návrh skladby surovinových směsí

Na základě výše uvedené chemické analýzy vstupních surovin, tj. vápence, fluidního popílku, alternativně ložového a filtrového, Fe-korekce a křemičitého písku jako Si-korekce a předem zvolených hodnot modulu hydraulického, resp. stupně sycení, modulu silikátového a aluminátového byl proveden návrh skladby jednotlivých surovinových směsí.

a) U prvního návrhu surovinové směsi, přihlížejícímu k co nejnižšímu obsahu vápence a obvyklým proporcím mezi C3A a C4AF byly k výpočtu zadány parametry:

vzorek S1: $M_H = 2,25$ $M_A = 2$ SLP = 94%

vzorek S2: $M_H = 2,21$ $M_S = 3,1$ $M_A = 2$ SLP = 94%,

dle nichž byly v předchozí práci vypočteny směšovací poměry:

vzorek S1: 37,73% popílek lože + 62,25% vápenec + 0,02% Fe-korekce

vzorek S2: 16,76% popílek filtr + 75,44% vápenec + 7,20% Si-písek + 0,60% Fe-korekce.

Pro takto navržené surovinové směsi bylo postupem dle Boguea vypočteno fázové složení:

vzorek S1: $C_3S = 64\%$ $C_2S = 18\%$ $C_3A = 8\%$ $C_4AF = 7\%$

vzorek S2: $C_3S = 62\%$ $C_2S = 19\%$ $C_3A = 9\%$ $C_4AF = 7,5\%$.

b) K výpočtu dle druhého návrhu, který respektoval požadavek na obvyklé fázové složení portlandského slínku, byly zadány následující parametry:

vzorek S3: $M_H = 2,23$ $M_S = 2,8$ $M_A = 1,6$ SLP = 96%

vzorek S4: $M_H = 2,23$ $M_S = 2,8$ $M_A = 1,6$ SLP = 96%,

dle nichž byly vypočteny směšovací poměry:

vzorek S3: 14,21% popílek lože + 76,74% vápenec + 7,65% Si-písek + 1,39% Fe-korekce

vzorek S4: 12,77% popílek filtr + 77,22% vápenec + 8,62% Si-písek + 1,39% Fe-korekce.

Pro takto navržené surovinové směsi bylo postupem dle Boguea vypočteno fázové složení:

vzorek S3: $C_3S = 67\%$ $C_2S = 13\%$ $C_3A = 8\%$ $C_4AF = 9\%$

vzorek S4: $C_3S = 67\%$ $C_2S = 13\%$ $C_3A = 8\%$ $C_4AF = 9\%$.

c) K výpočtu, uskutečněnému v souladu se třetím návrhem, zaměřeným na minimalizaci obsahu vápence a nezohledňujícím běžné proporce mezi C_3A a C_4AF , byly zadány následující parametry:

vzorek S6: $M_H = 2,16$ SLP = 97%

vzorek S8: $M_H = 2,14$ SLP = 99%,

dle nichž byly vypočteny směšovací poměry:

vzorek S6: 27,50% popílek lože + 72,50% vápenec

vzorek S8: 27,50% popílek filtr + 72,50% vápenec.

Pro takto navržené surovinové směsi bylo postupem dle Boguea vypočteno fázové složení:

vzorek S6: $C_3S = 58\%$ $C_2S = 15\%$ $C_3A = 17\%$ $C_4AF = 7\%$

vzorek S8: $C_3S = 58\%$ $C_2S = 12\%$ $C_3A = 19\%$ $C_4AF = 8\%$.

Pro přehlednost je vypočtená skladba surovinových směsí včetně výpočtu příslušných modulů, stupně sycení a fázového složení dle Boguea souhrnně uvedena v tab. 5.

Tab. 5: Skladba surovinových směsí, vypočtené moduly, stupeň sycení a fázové složení

Obsah dané suroviny ve směsi [%]	Označení vzorku					
	S1	S2	S3	S4	S6	S8

Vápenec Mokrá	62,25	75,44	76,74	77,22	72,50	72,50
Fluidní popílek Hodonín - filtr	-	16,76	-	12,77	-	27,50
Fluidní popílek Hodonín - lože	37,73	-	14,21	-	27,50	-
Křemičitý písek Šajd. Humence	-	7,20	7,65	8,62	-	-
Fe-korekce Mokrá	0,02	0,60	1,39	1,39	-	-
Stupeň sycení	94%	94%	96%	96%	97%	99%
Modul hydraulický	2,25	2,21	2,23	2,23	2,16	2,14
Modul silikátový	3,4	3,1	2,8	2,8	1,95	1,91
Modul aluminátový	2,0	2,0	1,6	1,6	3,40	3,38
C ₃ S	64%	62%	67%	67%	58%	58%
C ₂ S	18%	19%	13%	13%	15%	12%
C ₃ A	8%	9%	8%	8%	17%	19%
C ₄ AF	7%	7,5%	9%	9%	7%	8%

8.1.3 Fázové složení vypálených slínek

Fázové složení slínek, vypálených malým kontrolním výpalem jednak do rovnovážného a dále do nerovnovážného stavu, stanovené metodou mikroskopické bodové integrace uvádí tab.6.

Tab. 6: Fázové složení slínek z malých výpalů (mikroskopické stanovení)

Fázové složení [%]	Označení vzorku					
	S1	S2	S3	S4	S6	S8
Rovnovážný výpal						
C ₃ S	0,2	49,4	76,3	60,3	22,8	57,1
C ₂ S	72,1	35,3	9,8	21,8	60,6	19,0
C ₃ A	2,5	12,1	9,2	7,7	14,2	18,1
C ₄ AF	16,9	3,2	4,6	10,2	2,5	5,8
CaO vol	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
3CaO.3Al ₂ O ₃ .CaSO ₄	8,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Nerovnovážný výpal						
C_3S	0,0	46,6	68,1	63,8	33,4	57,7
C_2S	75,4	36,1	16,7	23,3	50,1	18,5
C_3A	2,7	13,4	8,8	8,5	13,0	18,1
C_4AF	12,3	3,4	5,3	4,0	3,5	5,7
CaO vol	0,0	0,5	1,1	0,3	0,0	0,0
$3CaO.3Al_2O_3.CaSO_4$	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Z výsledků fázového složení slínek, vypálených malým kontrolním rovnovážným i nerovnovážným výpalem, vyplynulo:

- vzorky S1 a S6 na bázi ložového popílku a minimalizovaného obsahu vápence, lze považovat za slínek čistě belitický (vzorek S1) a beliticko alitický (vzorek S6). Vzorek S6 se dále vyznačoval i mimořádně vysokým obsahem C_3A . Naopak velmi nízký podíl této fáze byl určen u vzorku S1, kde došlo, vzhledem k nedostatečnému obsahu CaO v surovinové moučce, k přednostní tvorbě níževápenatých sloučenin, tj. brownmilleritu (C_4AF) a Kleinova komplexu ($3CaO.3Al_2O_3CaSO_4$).
- z obou vzorků S3 a S4, které se měly svým fázovým složením co nejvěrněji podobat komerčně vypalovaným portlandským slínkům, byl jako lepší, a z celého zkoušeného souboru jako vůbec nejlepší, vyhodnocen vzorek S4 na bázi filtrového popílku. Vzorek S3 byl dle přítomnosti zvýšeného obsahu volného CaO vyhodnocen jako převápněný
- slinky S2 a S8 na bázi filtrového popílku a minimalizovaného obsahu vápence, se jeví jako určité kompromisní řešení. Vzorek S2 obsahoval zvýšený obsah belitu a C_3A na úkor obvyklého obsahu alitu a brownmilleritu, vzorek S8 pak při poměrně dobrém zachování obvyklých obsahů alitu a belitu vykázal extrémně zvýšený obsah C_3A .

Fázové složení slínek, vypálených velkým laboratorním výpalem, stanovené metodou mikroskopické bodové integrace, uvádí tab.7.

Tab. 7: Fázové složení slínek z velkého výpalu (mikroskopické stanovení)

Fázové složení [%]	Označení vzorku					
	S1	S2	S3	S4	S6	S8
C_3S	0,0	49,9	72,9	62,1	29,7	51,4
C_2S	74,8	35,2	11,9	23,1	54,5	19,9
C_3A	3,1	11,2	9,5	10,1	12,9	21,1
C_4AF	12,1	3,8	5,3	4,0	2,8	4,9
CaO vol	0,0	0,0	0,4	0,6	0,1	0,0
$3CaO.3Al_2O_3.CaSO_4$	10,0	-	-	-	-	-

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- fázové složení slínek z velkého výpalu se velmi podobalo předešlému složení slínek z malých kontrolních výpalů
- slínek S1 byl obdobně jako při realizaci malých výpalů čistě belitický s vysokým obsahem brownmilleritu a Kleinova komplexu
- vzorek S3 se stejně jako v předchozím jevil vzhledem k vysokému obsahu alitu a též přítomnosti určitého zbytku volného CaO poněkud převápněný
- jako nejvhodnější z hlediska dodržení proporcí obvyklých průmyslově vypalovaných slínek byl vyhodnocen vzorek S4, poměrně velmi dobré bylo i složení vzorku S2.
- co do obsahu alitu vykázal dobré parametry i slínek S8, který však obsahoval netradičně vysoký podíl C_3A .

8.1.4 Technologické vlastnosti cementů

Hodnoty normou sledovaných technologických vlastností cementů, připravených z výše uvedených slínek jejich semletím s 5% sádrovce na měrný povrch cca $440 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a stanovených v laboratořích ÚTHD VUT Brno, jsou souhrnně uvedeny v tab. 8.

Tab. 8: Technologické vlastnosti cementů ze slínek z velkého výpalu, laboratoře ÚTHD

Sledovaná vlastnost	Označení vzorku						
	Refer.	S1 ²	S2	S3	S4	S6	S8
Měr. povrch Blaine [m ² .kg ⁻¹]	470	432	446	446	444	430	440
Tuhnutí							
Normální konzistence [%]	31	28	29	28	28	29	35
Počátek [h:min]	2:09	0:07	2:00	1:00	1:24	1:18	2:12
Doba [h:min]	3:05	0:20	2:40	1:30	3:00	2:18	3:12
Objem. stálost LeChat [mm]	1,5	1	0	0	0	0	0
Pevnosti [MPa]							
V tlaku							
2 dny	36,1	6,0	14,7	19,5	16,4	9,3	18,4
7 dnů	-	9,6	19,5	23,7	23,1	16,9	24,5
28 dnů	61,0	10,31	26,5	31,0	26,9	23,9	24,7
V tahu za ohybu							
2dny	6,9	2,0	2,6	4,8	4,0	2,7	3,9
7dnů	-	3,1	4,3	5,9	6,4	4,4	4,7
28 dnů	9,0	2,9	5,7	6,4	6,8	4,9	5,9

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- při prakticky stejném měrném povrchu vykázaly kromě vzorku S8 všechny ostatní cementy téměř stejnou normální konzistenci. U vzorku S8, výjimečného enormně vysokým obsahem C₃A, bylo během rozmíchávání s vodou pozorováno výrazné hrudkovatění. Toto souviselo s okamžitou reakcí kalciumaluminátového systému, a následně vedlo ke zvýšené spotřebě záměsové vody na dodržení normální konzistence cementové pasty.
- u parametrů tuhnutí cementových past nebylo možné nalézt žádnou příčinnou souvislost s fázovým složením příslušných slínek. Lze pouze

² Vlastnosti referenčního cementu CEM I 52,5 R a pevnosti vzorku S1 byly stanoveny v laboratořích cementárny Hranice

konstatovat, že stanovené hodnoty počátku a doby tuhnutí nijak zvlášť nevybočovaly z obvyklých parametrů portlandských cementů. Výjimkou byl vzorek cementu S1, jehož doba tuhnutí byla v důsledku přítomnosti Kleinova komplexu, hydratujícího bezprostředně na ettringit o vysoké nukleační schopnosti, velmi krátká

- nejvyšší, a přibližně stejné hodnoty krátkodobých pevností vykázaly vzorky S3, S4 a S8, naopak nejnižší pevnosti byly stanoveny u čistě belitického vzorku S1 a jen o málo vyšší u vzorku S6 s nejnižším obsahem alitu. Odhlédne-li se od zřejmých subjektivních chyb měření (vzorek S8 v době hydratace 28 dnů), lze konstatovat, že i ve stáří 28 dnů byly pevnosti normových vzorků úměrné obsahu alitu v daném cementu. Zároveň však bylo v této době pozorováno zvýšení hydratační rychlosti vzorku S1 na bázi belitického cementu a zejména vzorku S6 na bázi beliticko alitického cementu, které je projevilo vyšším přírůstkem pevnosti oproti odpovídající 7 denní hodnotě
- všechny 28 denní pevnosti, stanovené v laboratořích ÚTHD, vykázaly nepřiměřeně nízké absolutní hodnoty. Proto cementy, jejichž zbytek po provedených zkouškách byl postačující na přípravu alespoň několika normových těles (konkrétně vzorky S2, S3, S4), byly kontrolně podrobeny normovému stanovení pevností v laboratořích cementárny Hranice, viz tab. 9
- z porovnání výsledků zkoušek na obou pracovištích je patrné, že fázové složení slínek vykazuje v obou případech stejný vliv na dosahované pevnosti. Rozdíly mezi oběma pracovišti spočívají pouze v absolutní výši naměřených pevností. Hodnoty, stanovené v cementárně Hranice jsou podstatně vyšší, a dle srovnání s referenční pevností průmyslově vyrobeného cementu CEM I 52,5 R pravděpodobnějš.

Tab. 9: Pevnosti cementů ze slínek z velkého výpalu, laboratoře cementárny Hranice

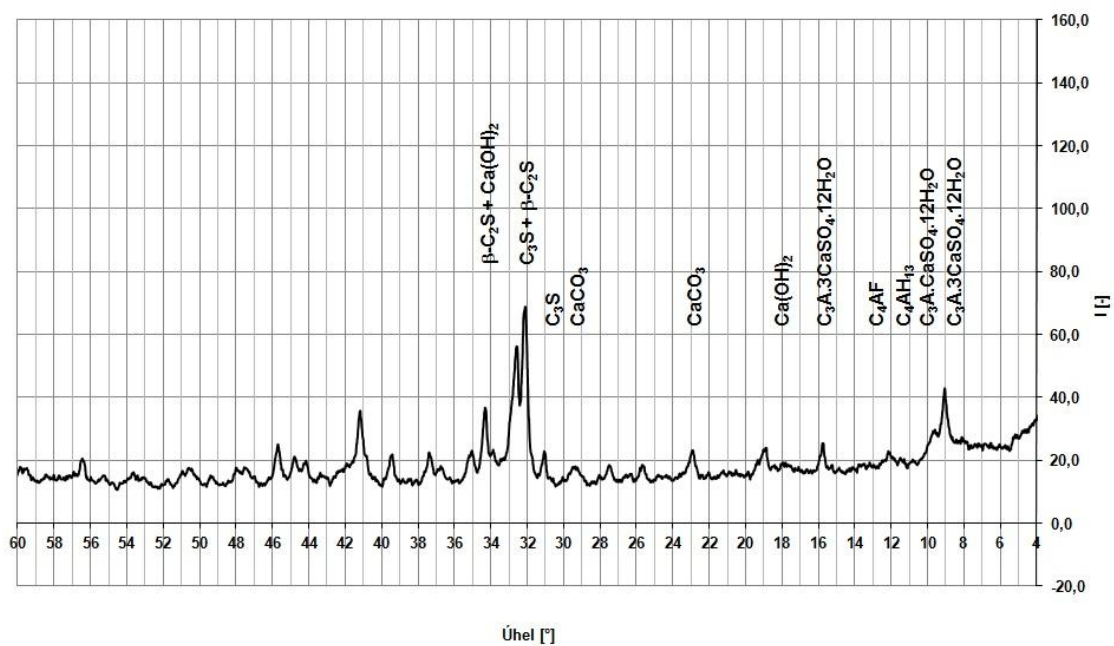
Sledovaná vlastnost	Označení vzorku				
	Refer.	S1	S2	S3	S4
Pevnosti [MPa]					
V tlaku					
2 dny	36,1	6,0	21,5	34,8	27,5
7 dnů	-	9,6	nestanoveno	47,1	45,2
28 dnů	61,0	18,3	55,7	57,8	54,7
V tahu za ohybu					
2dny	6,9	2,0	5,8	6,6	6,4
7dnů	-	3,1	nestanoveno	6,5	7,6
28 dnů	9,0	5,0	6,6	7,7	6,1

8.1.5 Hydratační proces cementů

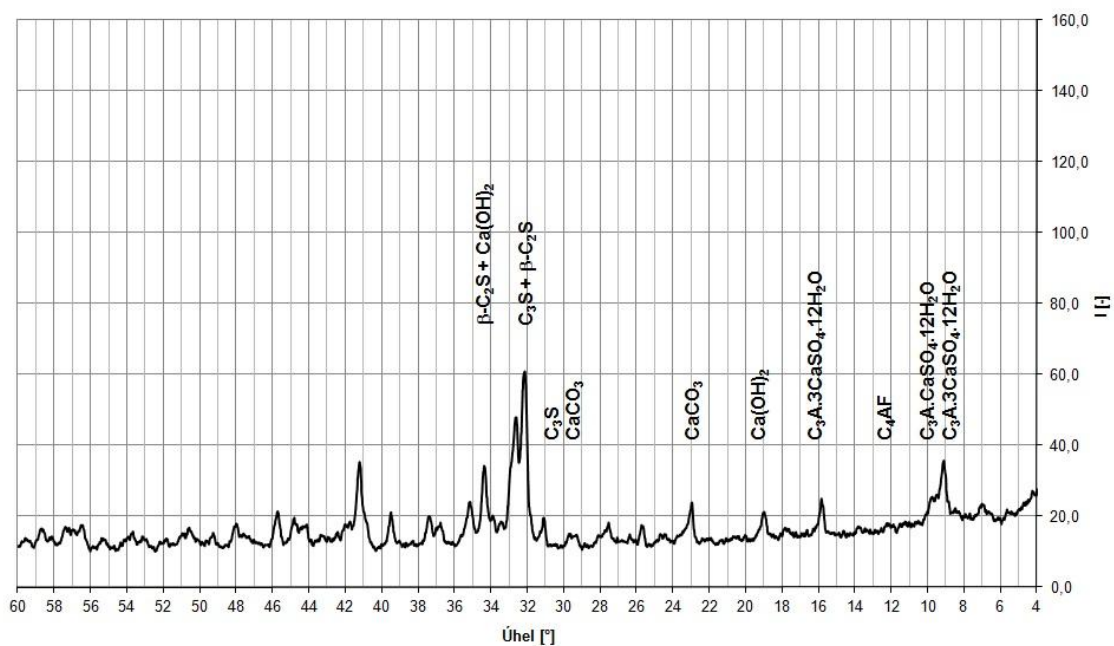
Hydratační proces cementů, připravených z laboratorně vypálených slínek, byl sledován prostřednictvím mineralogického složení hydratovaných cementových past, stanoveného metodou RTG-difrakční analýzy a termické analýzy.

Metodou RTG-difrakční analýzy byly v rentgenogramech hydratovaných cementových past identifikovány následující minerály:

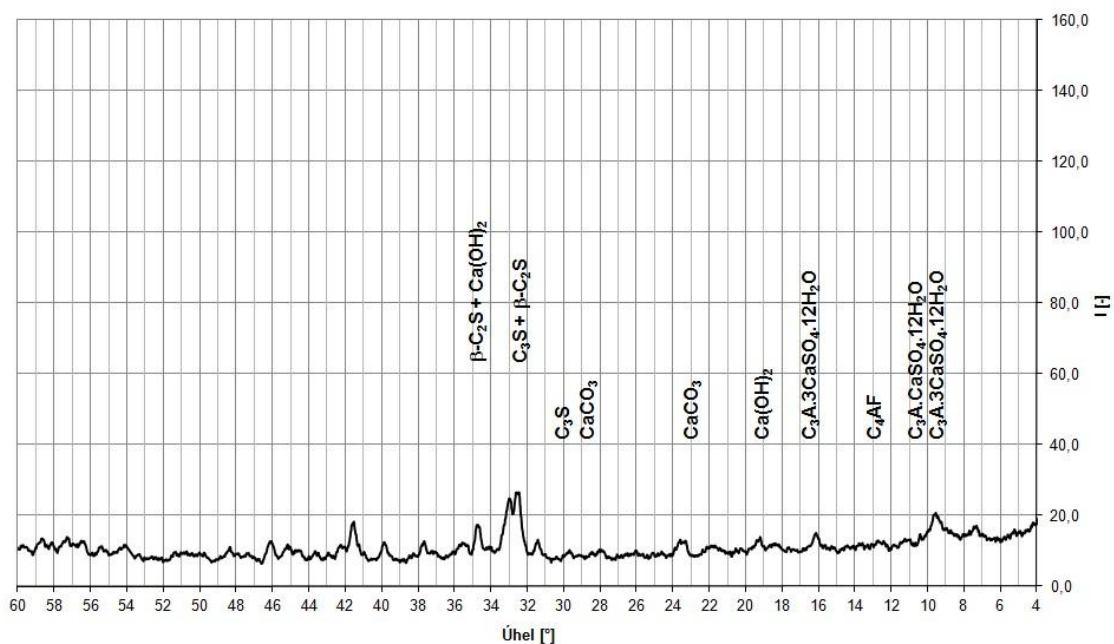
- alit, C_3S ($d_{hkl} = 2,957; 2,78; 2,74 \text{ \AA}$)
- belit, C_2S ($d_{hkl} = 2,78; 2,74; 2,403 \text{ \AA}$)
- trikalciumpuluminát, C_3A ($d_{hkl} = 2,70 \text{ \AA}$)
- brownmillerit, C_4AF ($d_{hkl} = 7,24; 2,63 \text{ \AA}$)
- portlandit, $Ca(OH)_2$ ($d_{hkl} = 4,92; 2,627 \text{ \AA}$)
- kalcit, $CaCO_3$ ($d_{hkl} = 3,86; 3,035 \text{ \AA}$)
- ettringit, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d_{hkl} = 9,8; 5,6 \text{ \AA}$)
- monosulfát, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d_{hkl} = 8,9 \text{ \AA}$)
- tetrakalciumpulumináthydrát, C_4AH_{13} ($d_{hkl} = 8,05 \text{ \AA}$)



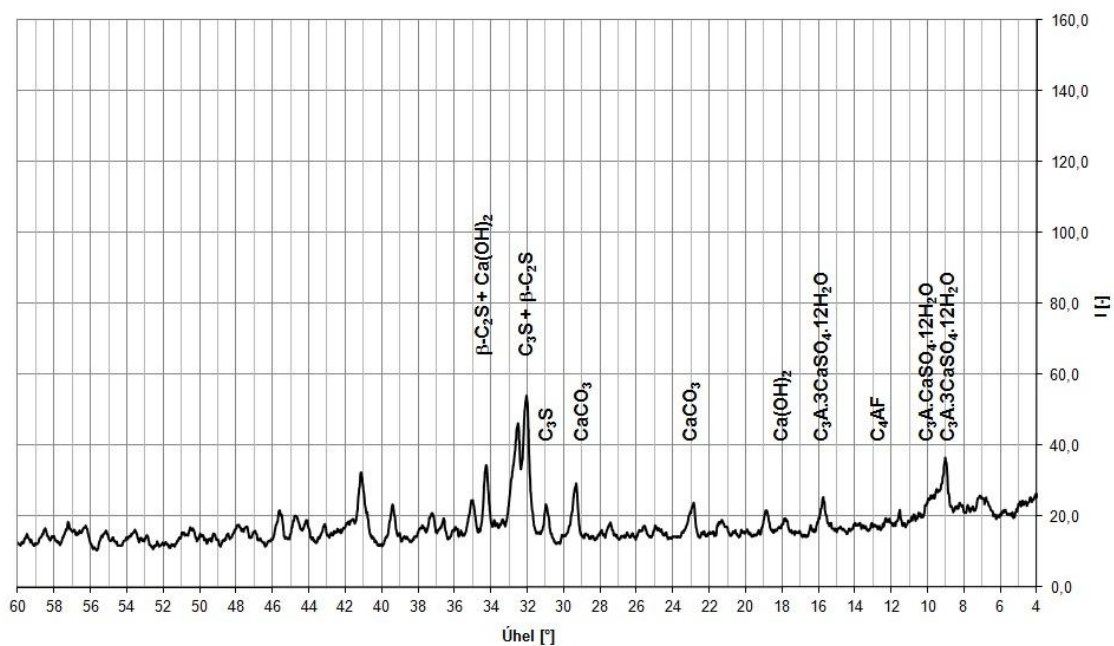
Obrázek 36: Rentgenogram - vzorek S1 - stáří 1 den



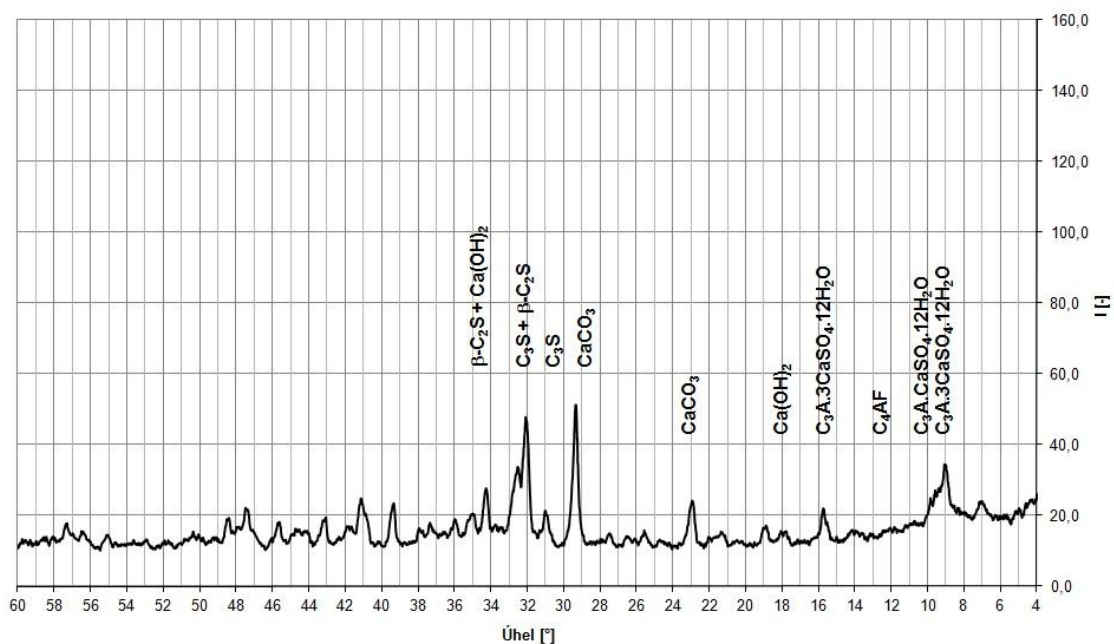
Obrázek 37: Rentgenogram - vzorek S1 - stáří 2 dny



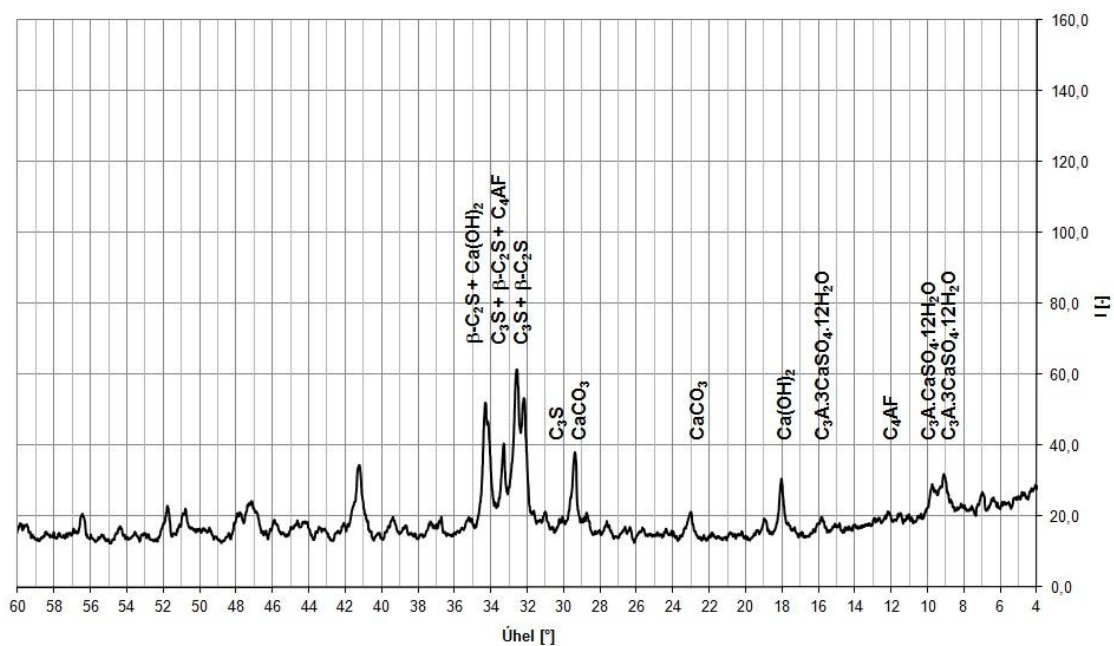
Obrázek 38: Rentgenogram - vzorek S1 - stáří 7 dnů



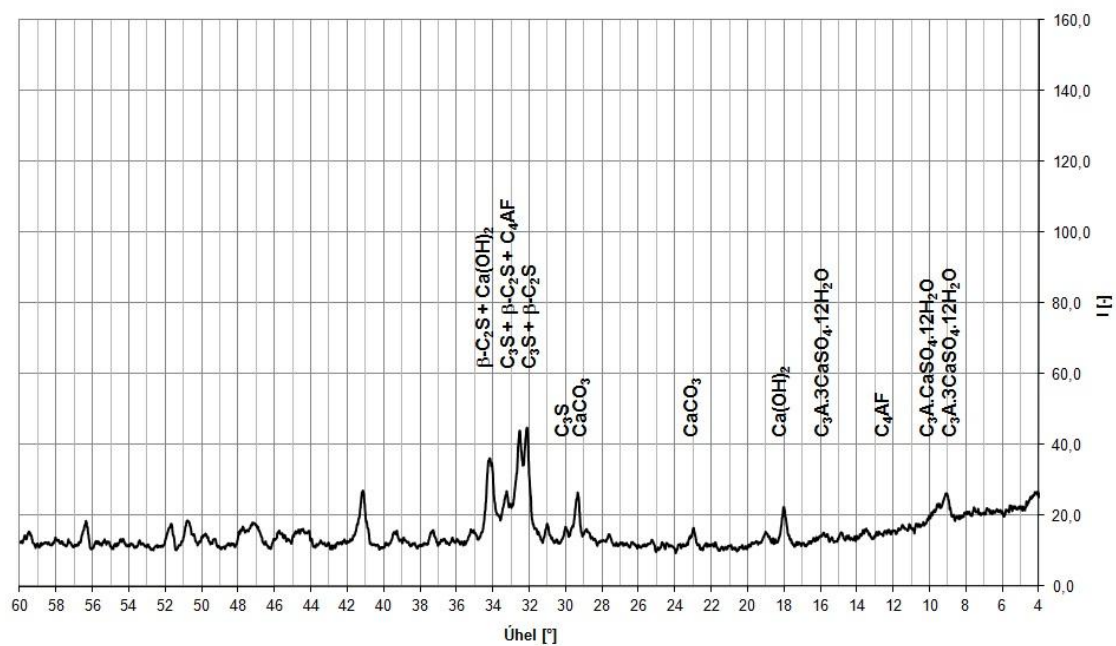
Obrázek 39: Rentgenogram - vzorek S1 - 14 dnů



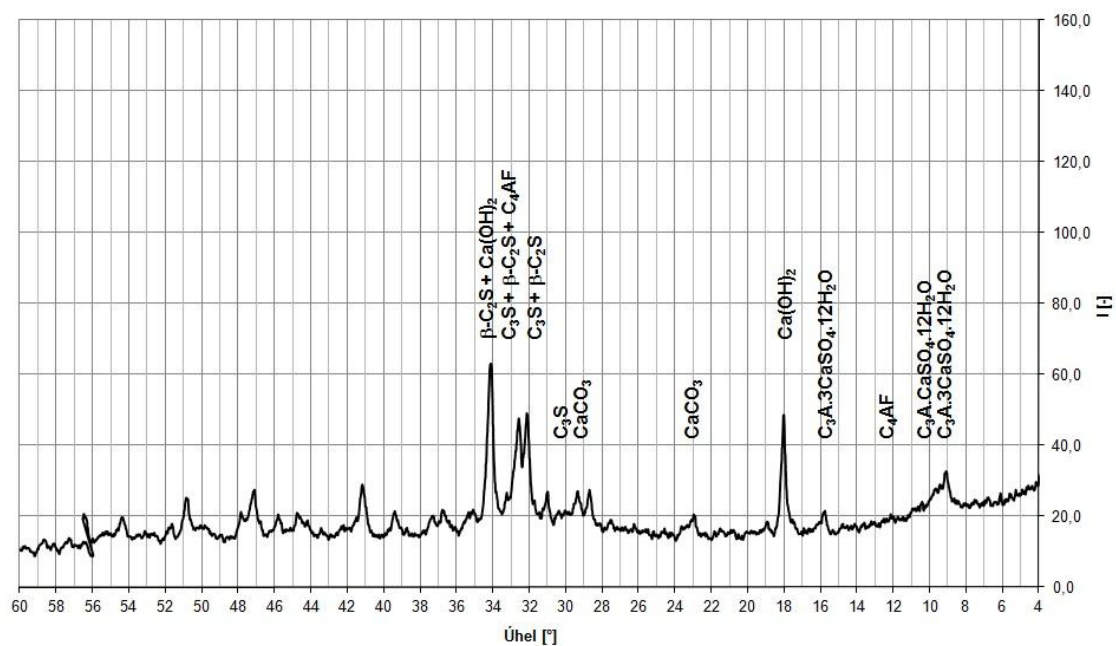
Obrázek 40: Rentgenogram - vzorek S1 - 28 dnů



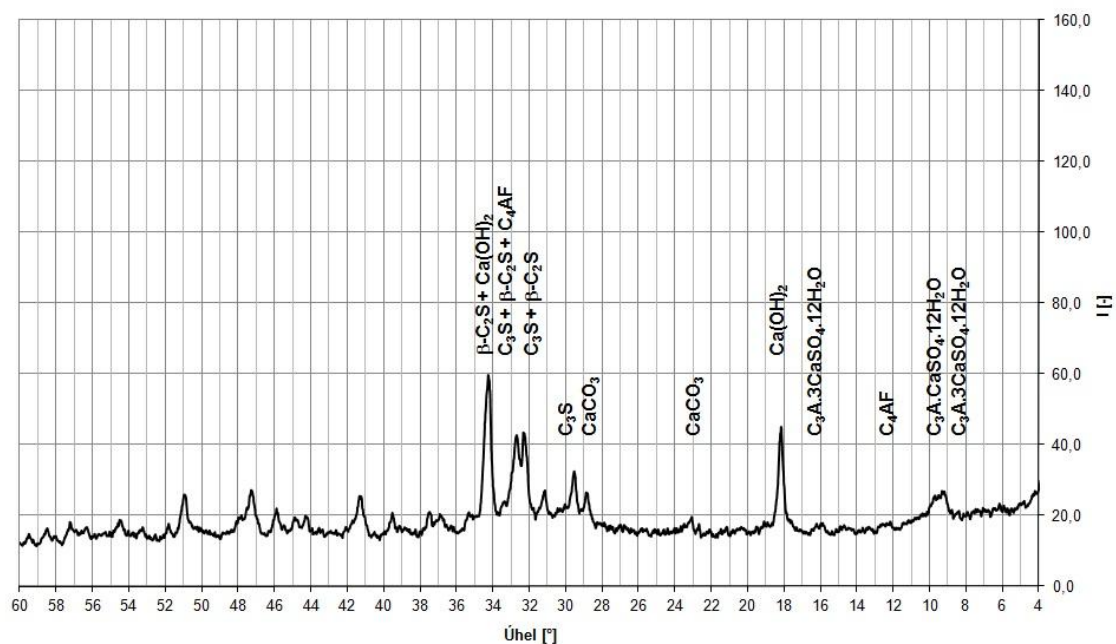
Obrázek 41: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 1 den



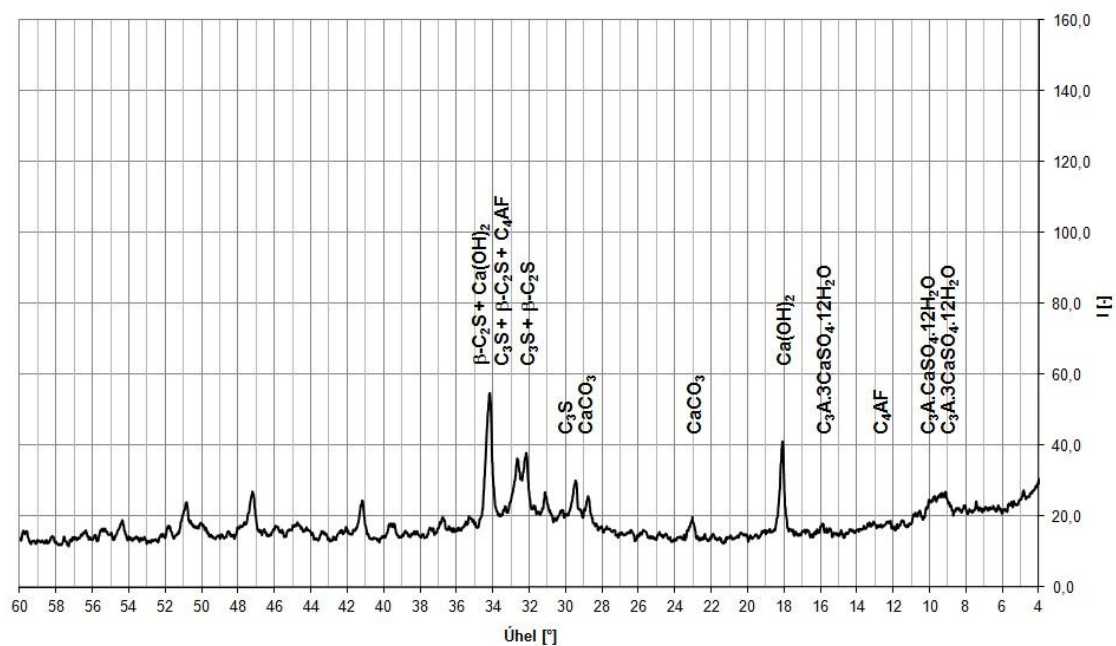
Obrázek 42: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 2 dny



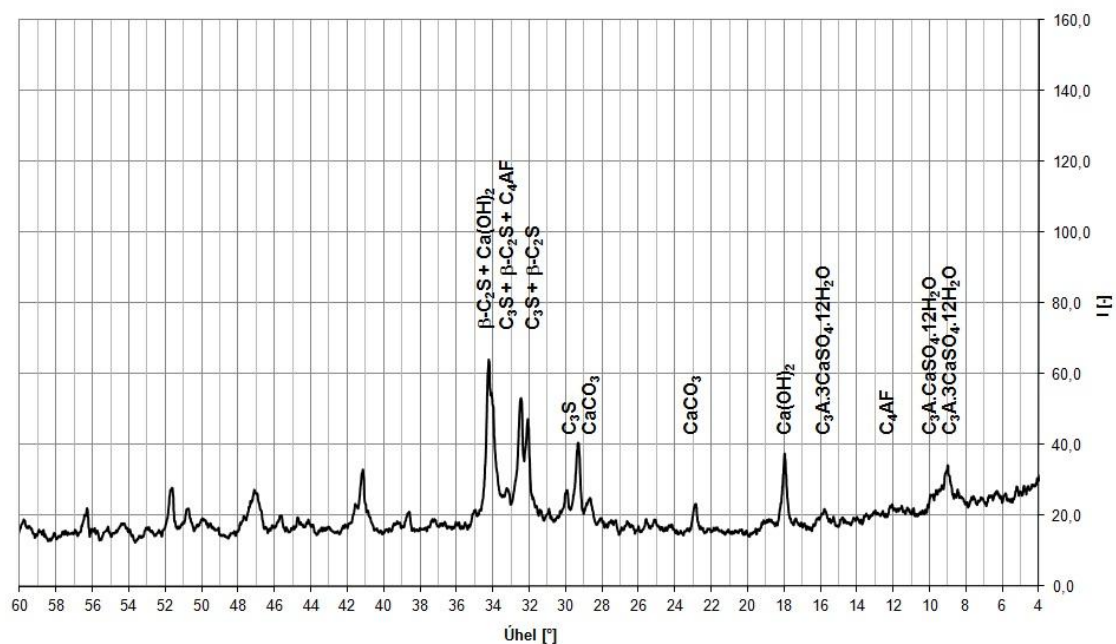
Obrázek 43: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 7 dnů



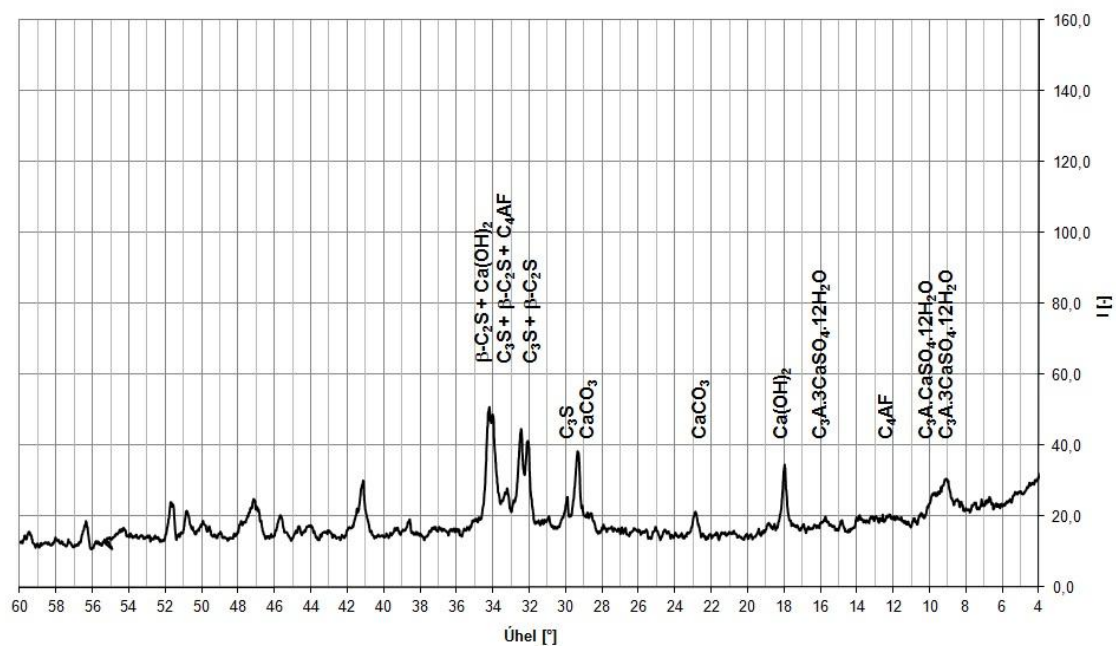
Obrázek 44: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 14 dnů



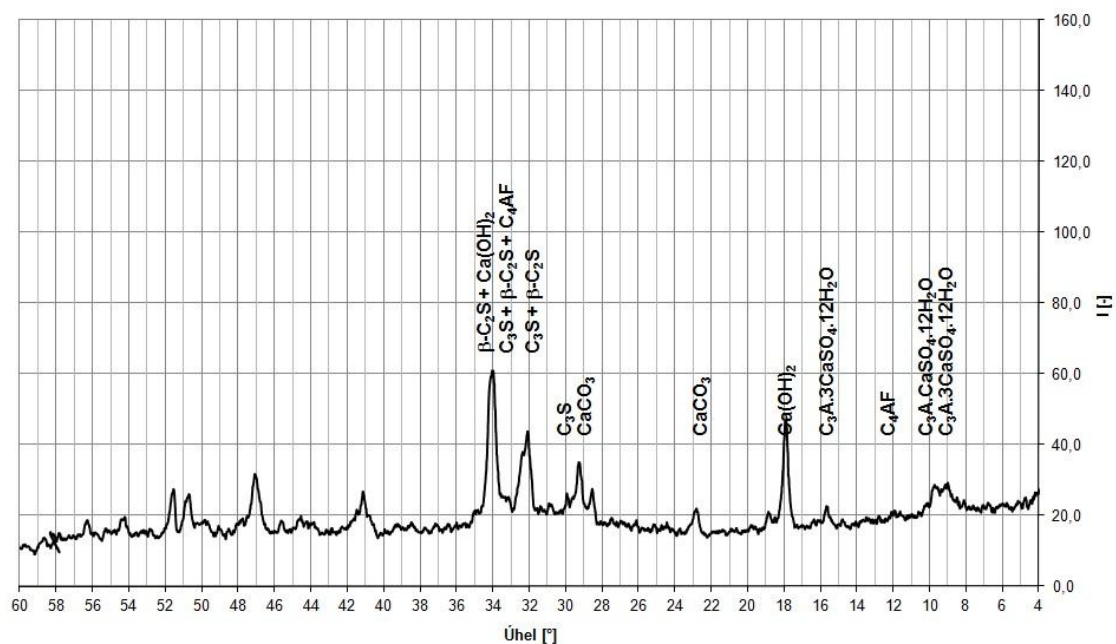
Obrázek 45: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 28 dnů



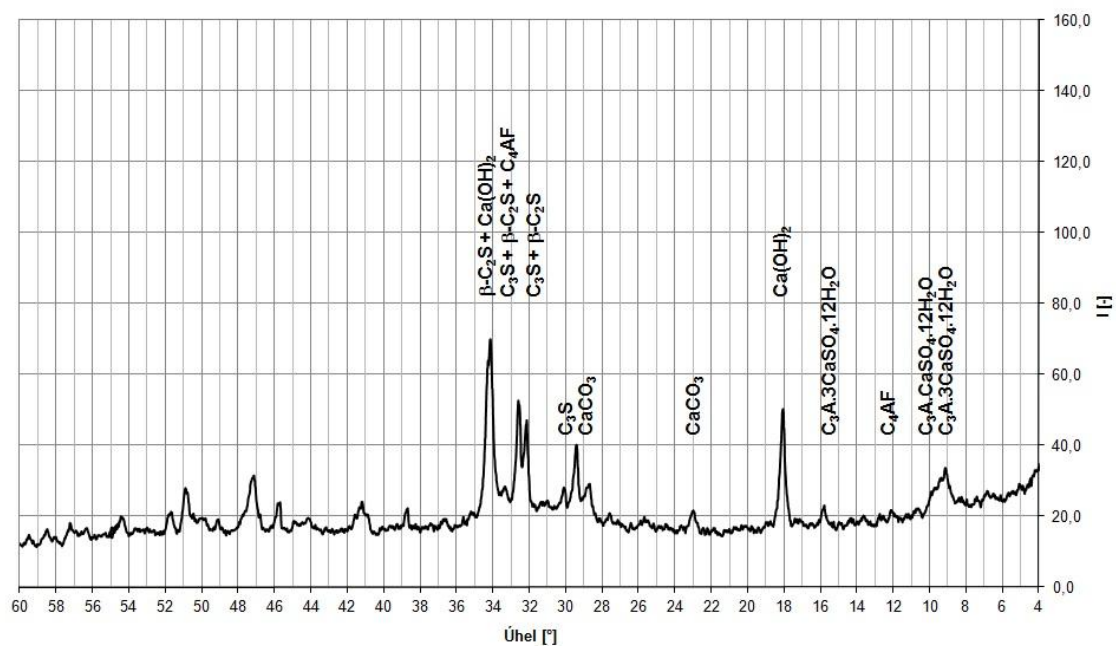
Obrázek 46: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 1 den



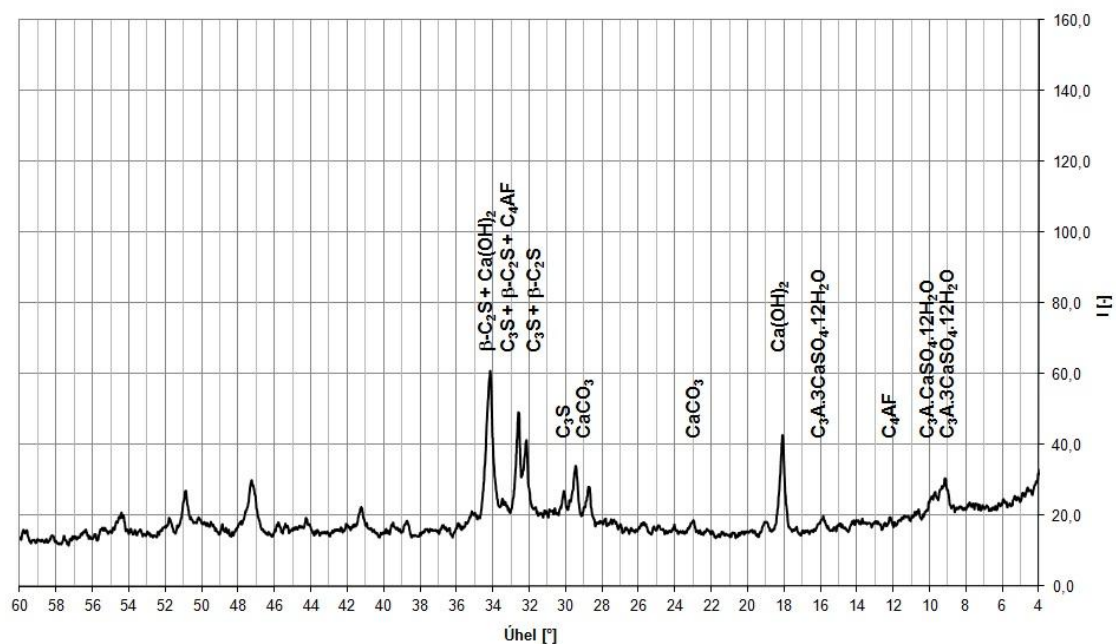
Obrázek 47: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 2 dny



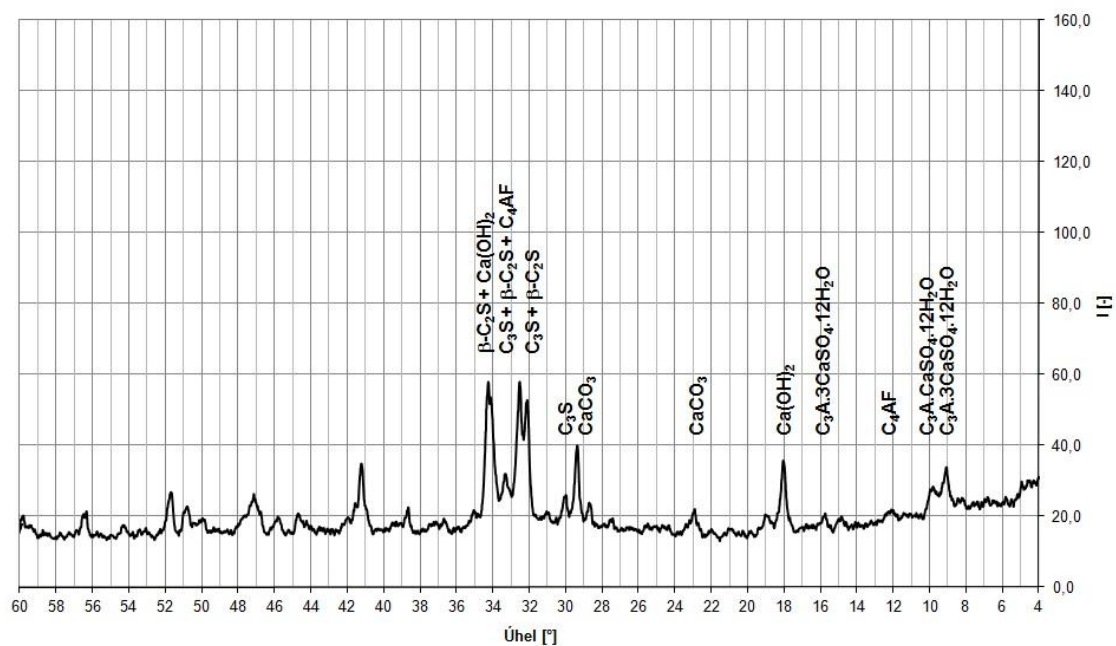
Obrázek 48: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 7 dnů



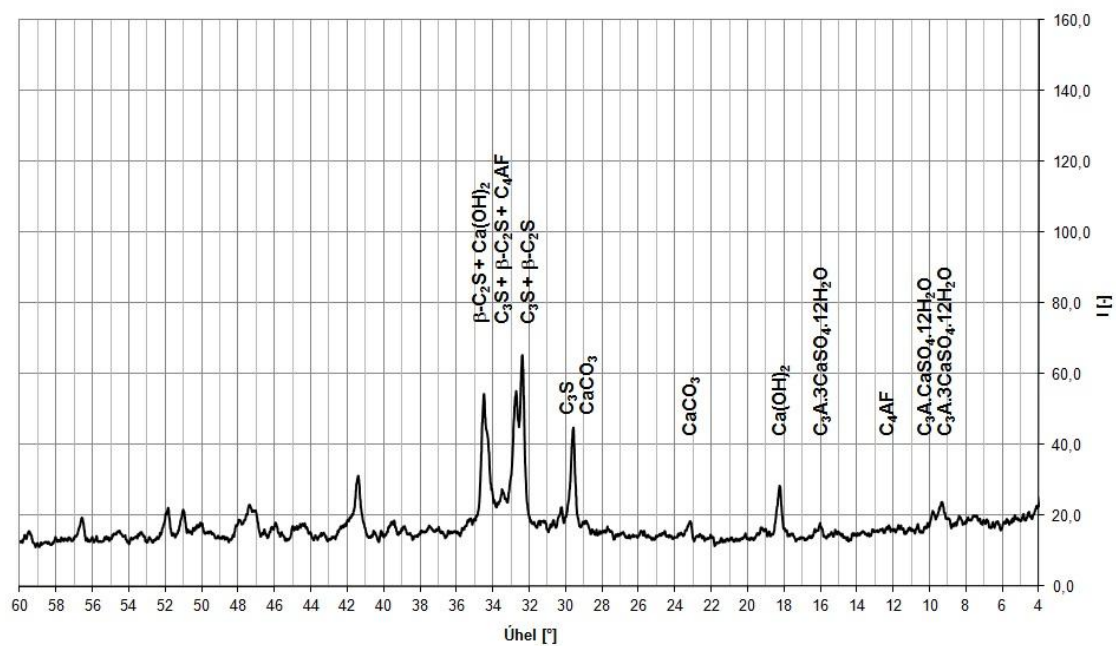
Obrázek 49: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 14 dnů



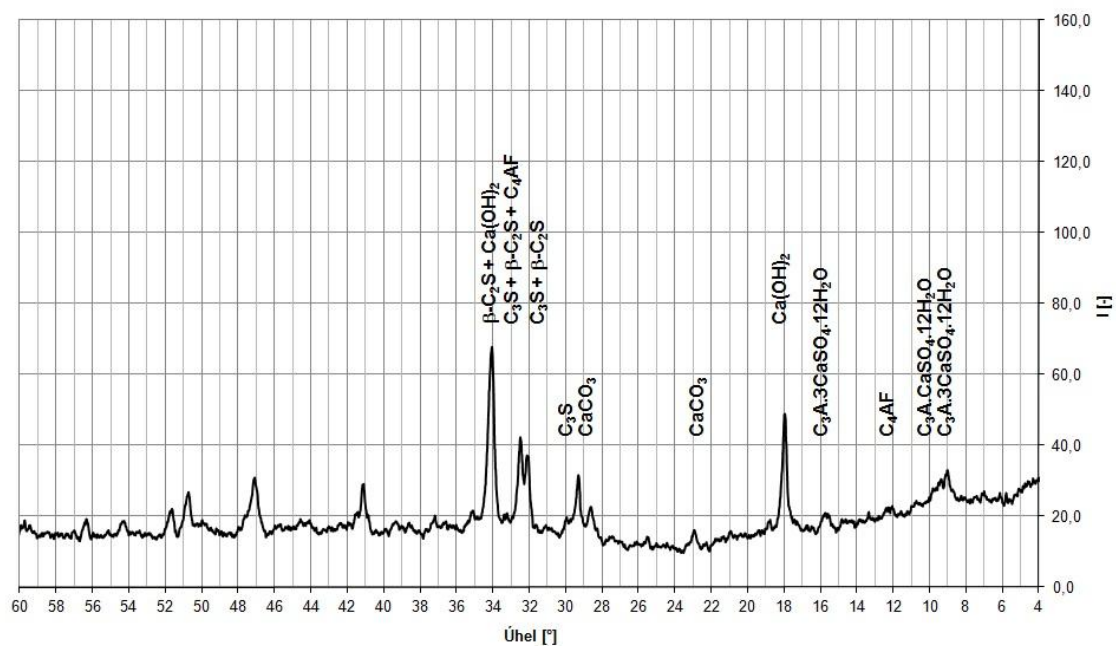
Obrázek 50: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 28 dnů



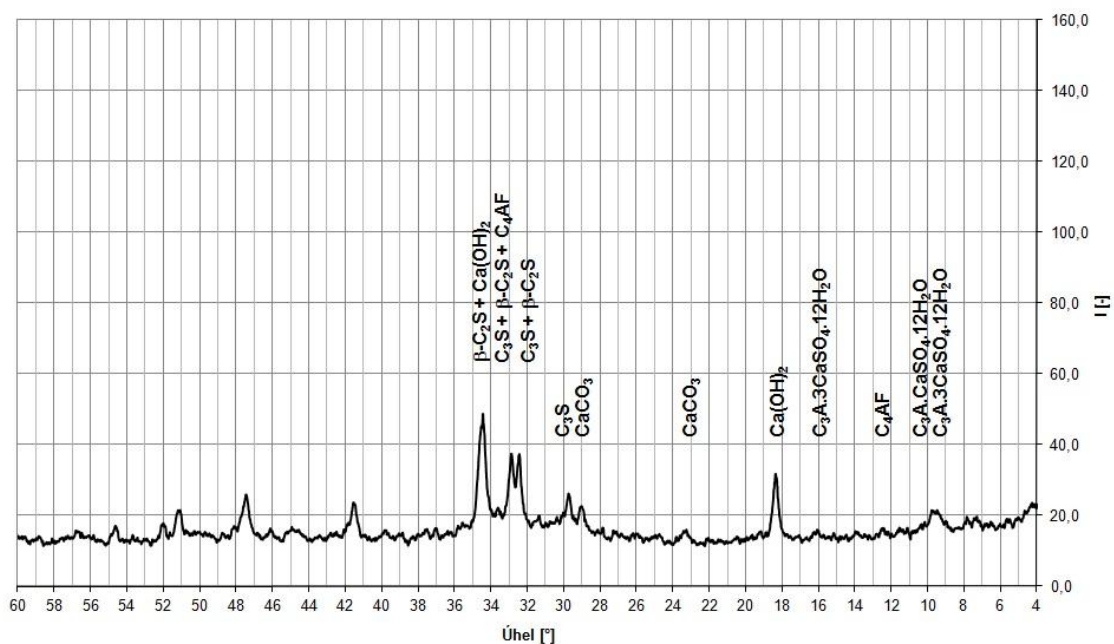
Obrázek 51: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 1 den



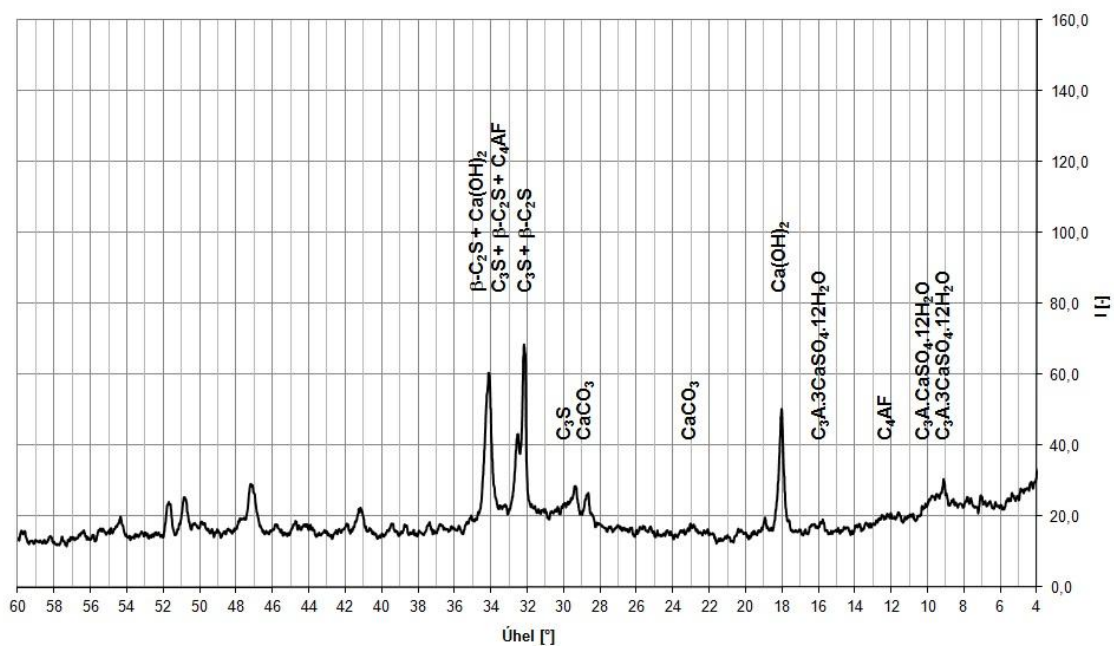
Obrázek 52: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 2 dny



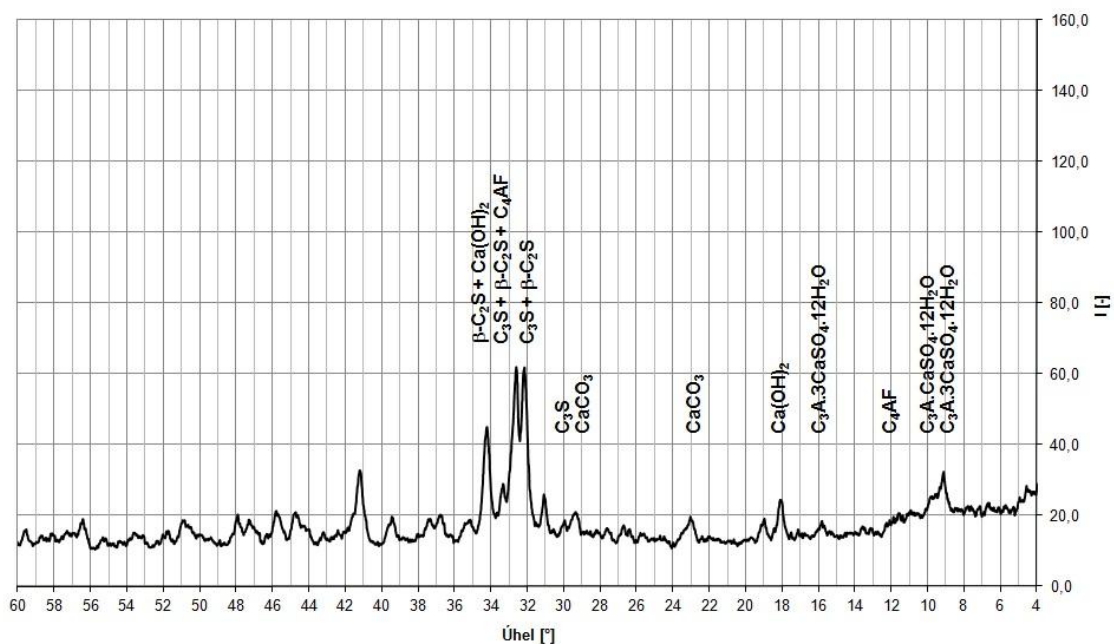
Obrázek 53: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 7 dnů



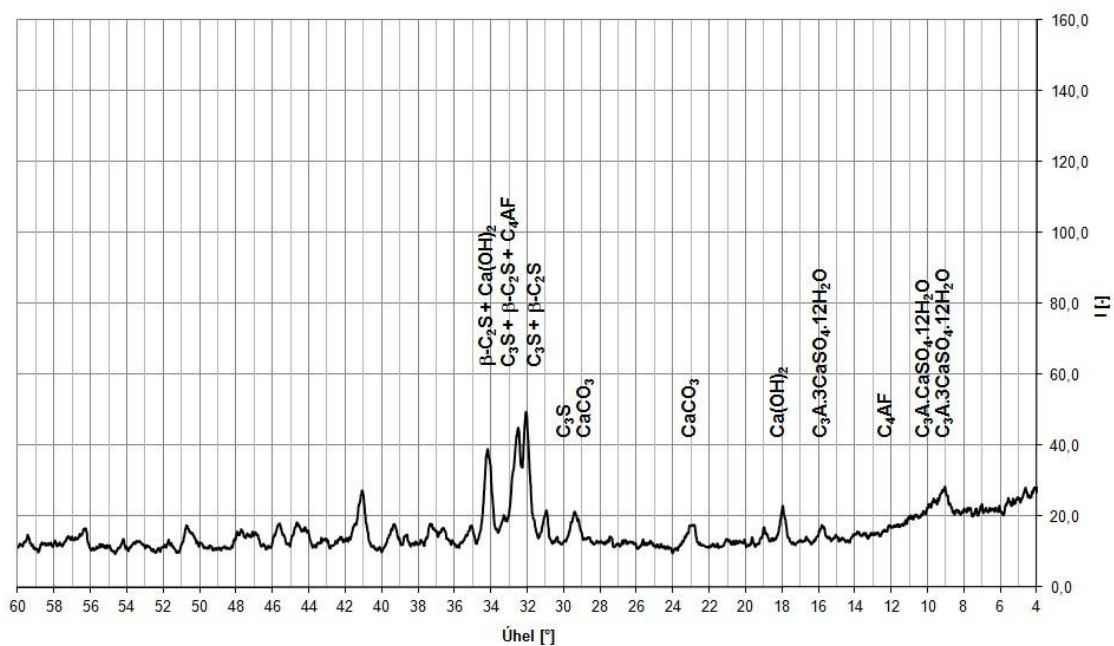
Obrázek 54: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 14 dnů



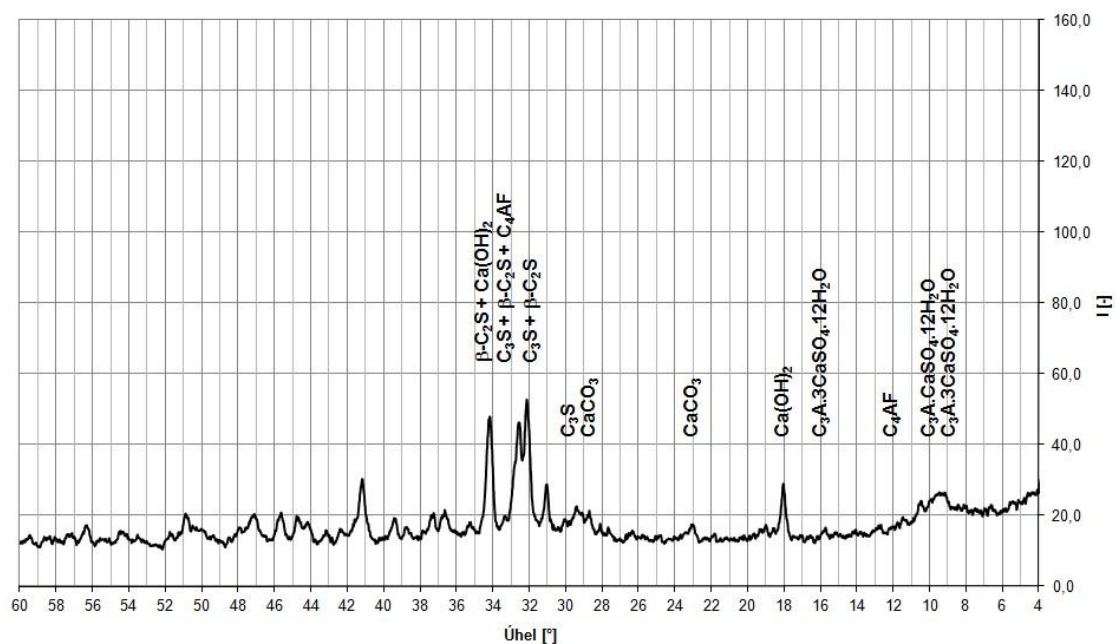
Obrázek 55: Rentgenogram - vzorek S4 – stáří 28 dnů



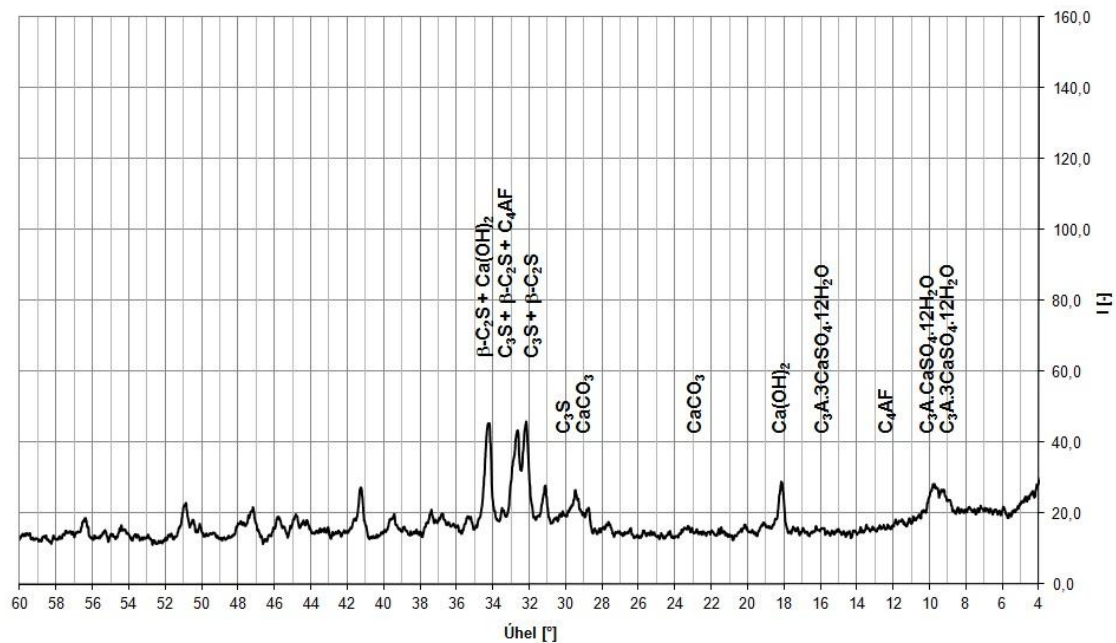
Obrázek 56: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 1 den



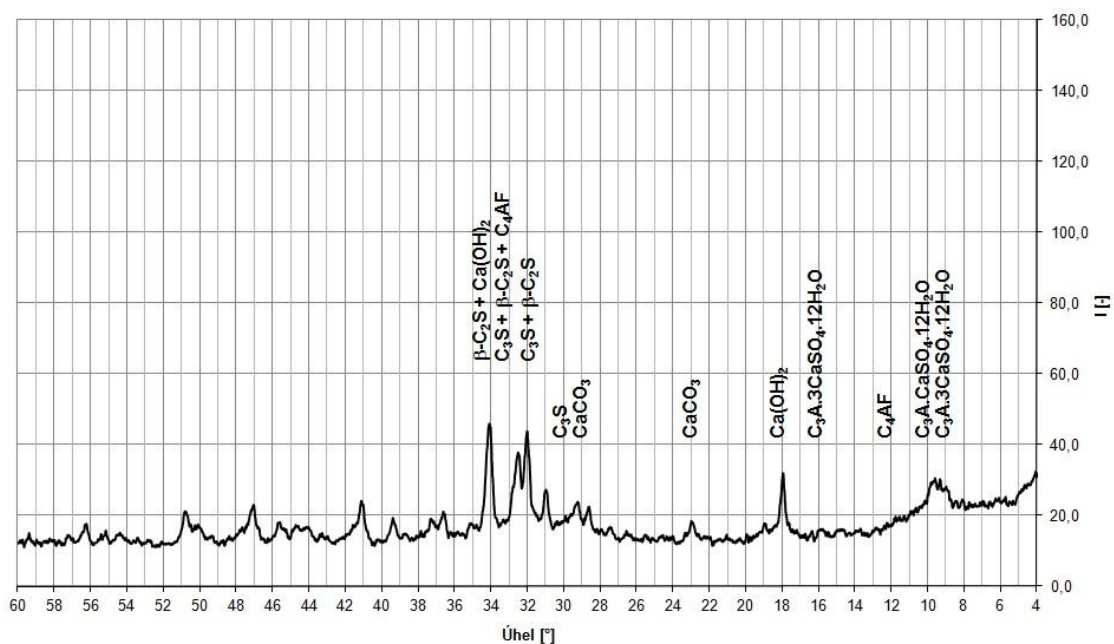
Obrázek 57: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 2 dny



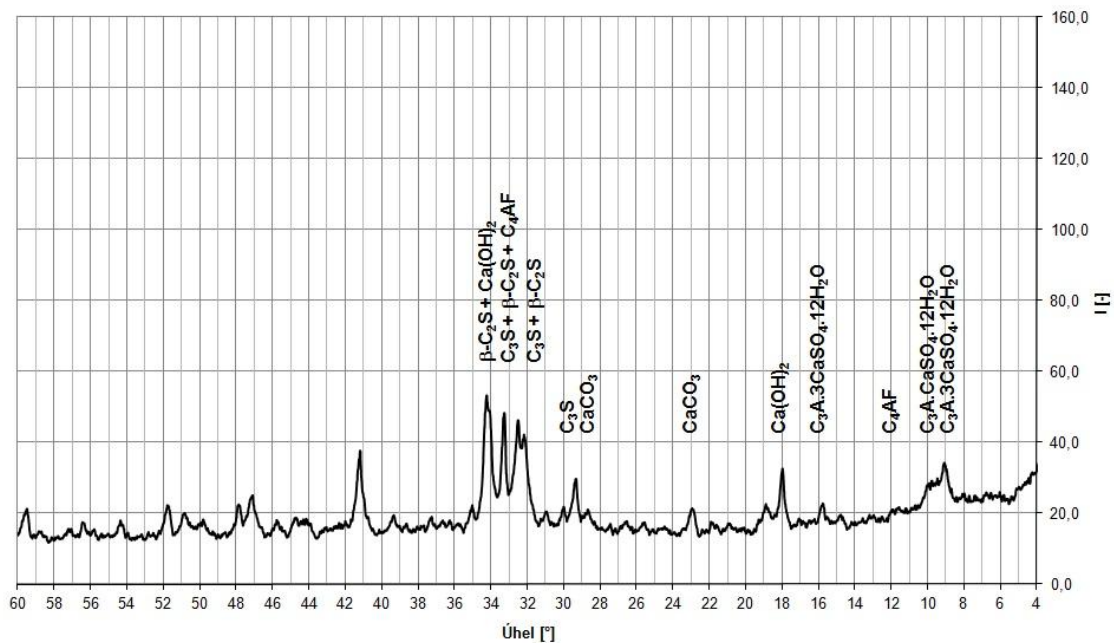
Obrázek 58: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 7 dnů



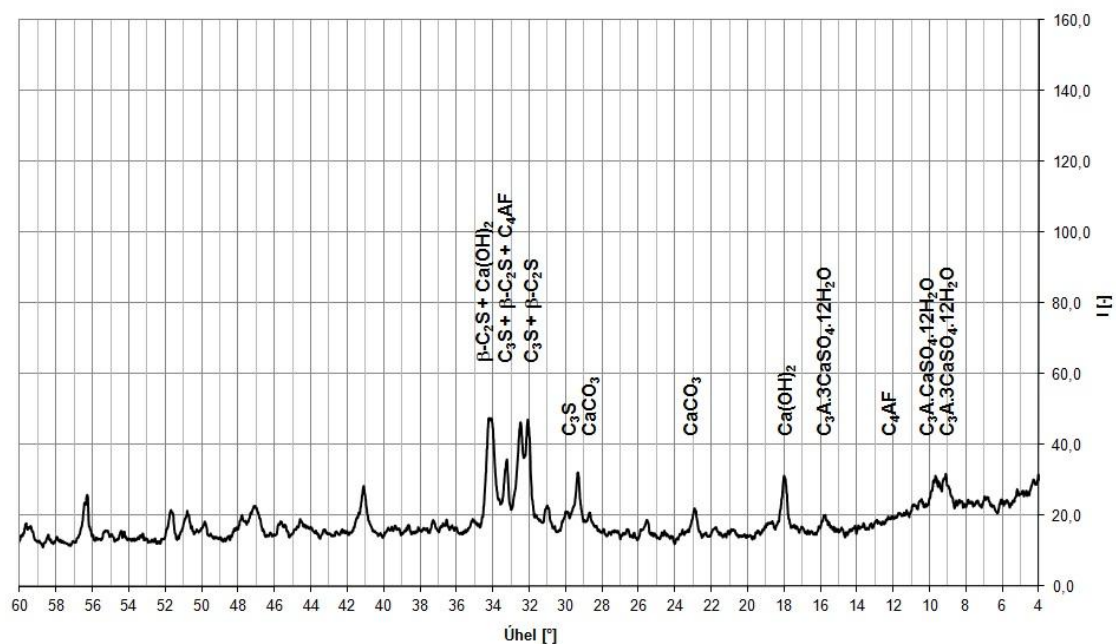
Obrázek 59: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 14 dnů



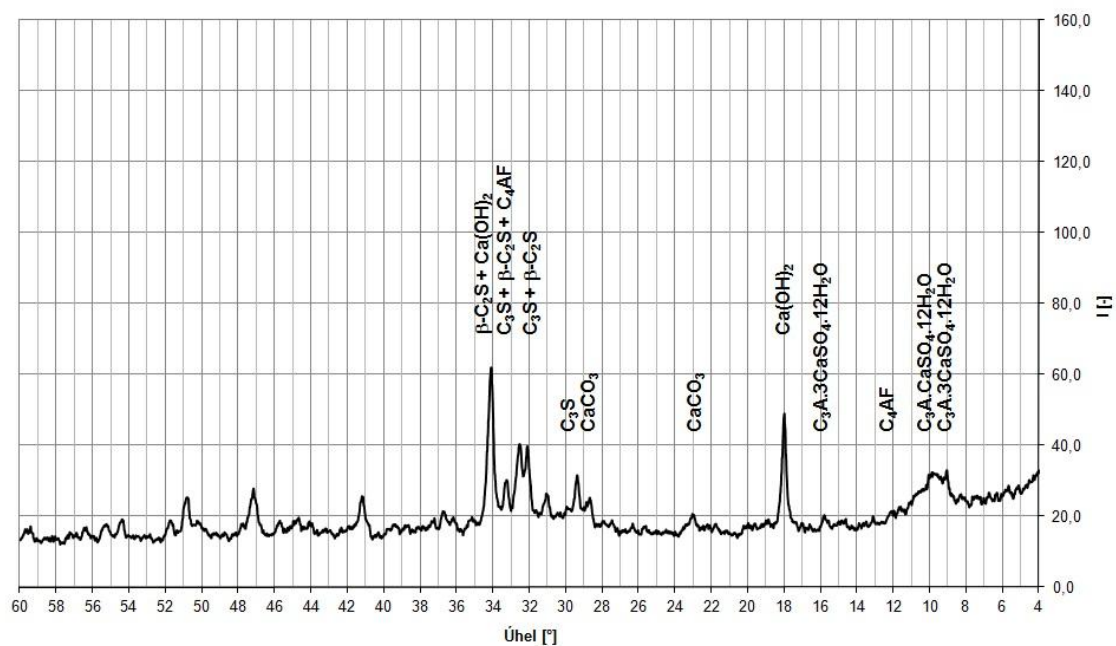
Obrázek 60: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 28 dnů



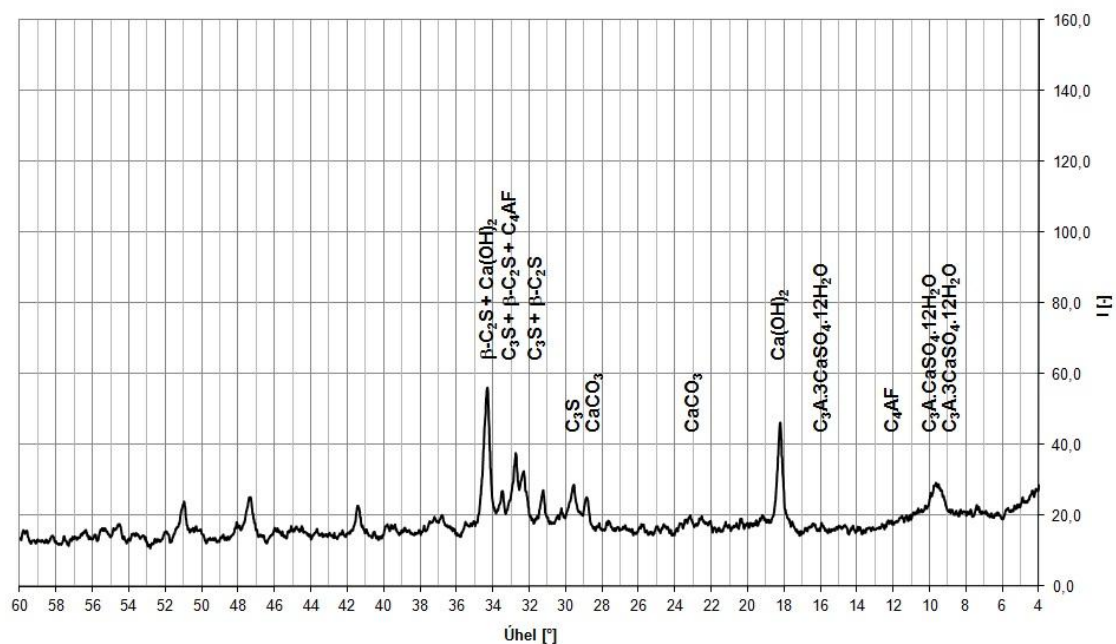
Obrázek 61: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 1 den



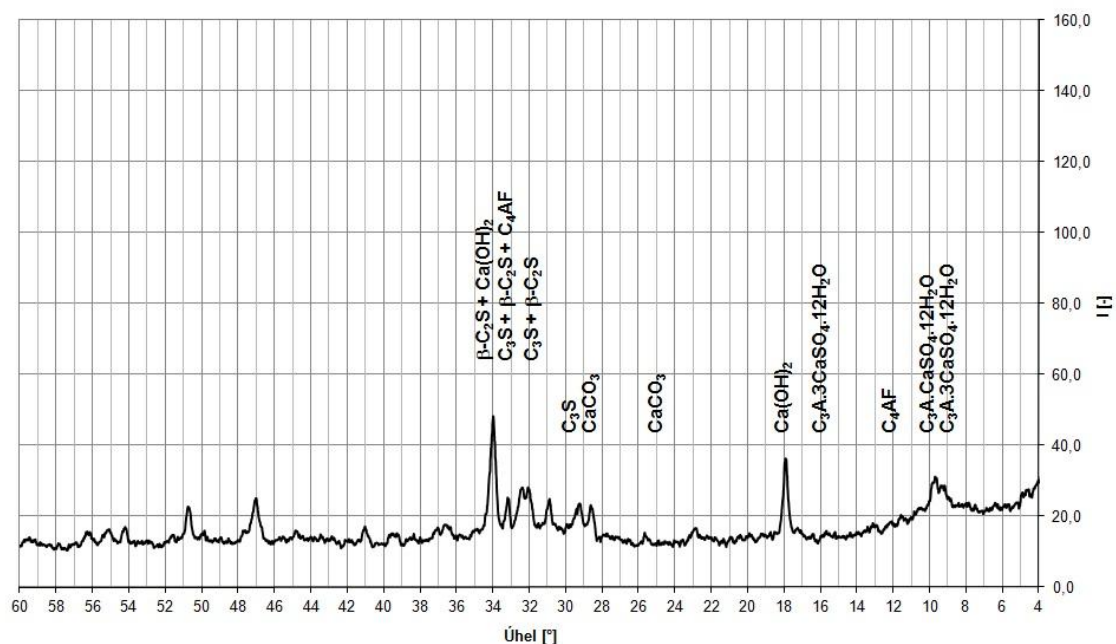
Obrázek 62: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 2 dny



Obrázek 63: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 7 dnů



Obrázek 64: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 14 dnů



Obrázek 65: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 28 dnů

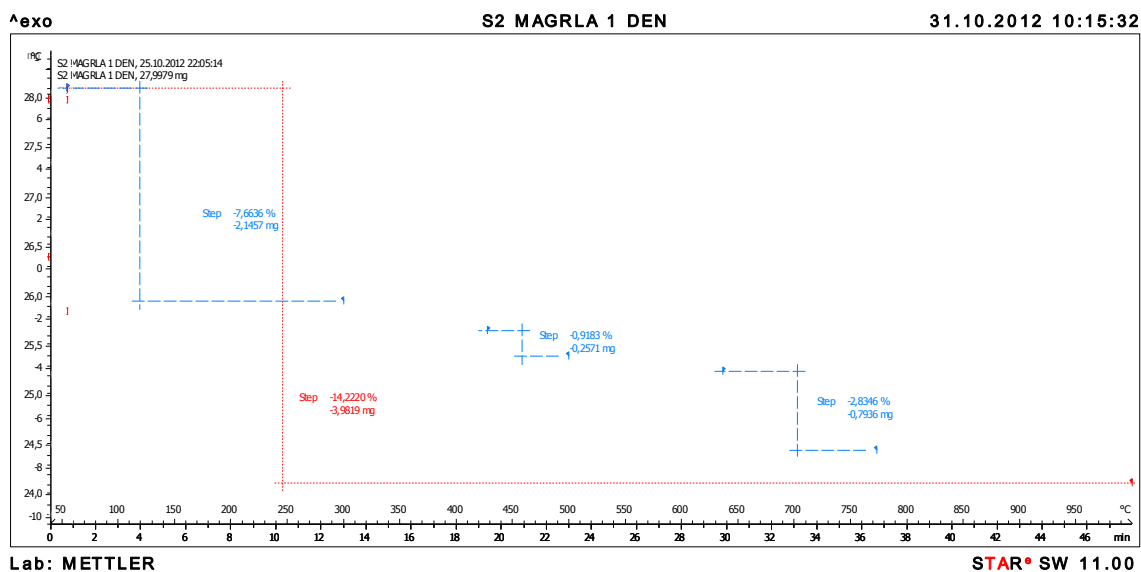
Po kvalitativní stránce byl s výjimkou vzorku S1 průběh hydratace všech ostatních cementových past shodný. Již po jednom dni hydratace vykázaly

cementové pasty přítomnost portlanditu, vzniklého hydratací alitu. Současně byla patrná i přítomnost ettringitu a u vzorků s nejvyššími podíly C_3A rovněž přítomnost této fáze v dosud nehydratované podobě jakož i přítomnost monosulfátu. S dobou hydratace docházelo v důsledku vysokého podílu C_3A a současně nedostatečného množství sádrovce jako regulátoru tuhnutí k postupnému nárůstu obsahu monosulfátu, vznikajícímu dílčí transformací ettringitu, a dále vznikala i kalciumhydroaluminátová fáze C_4AH_{13} .

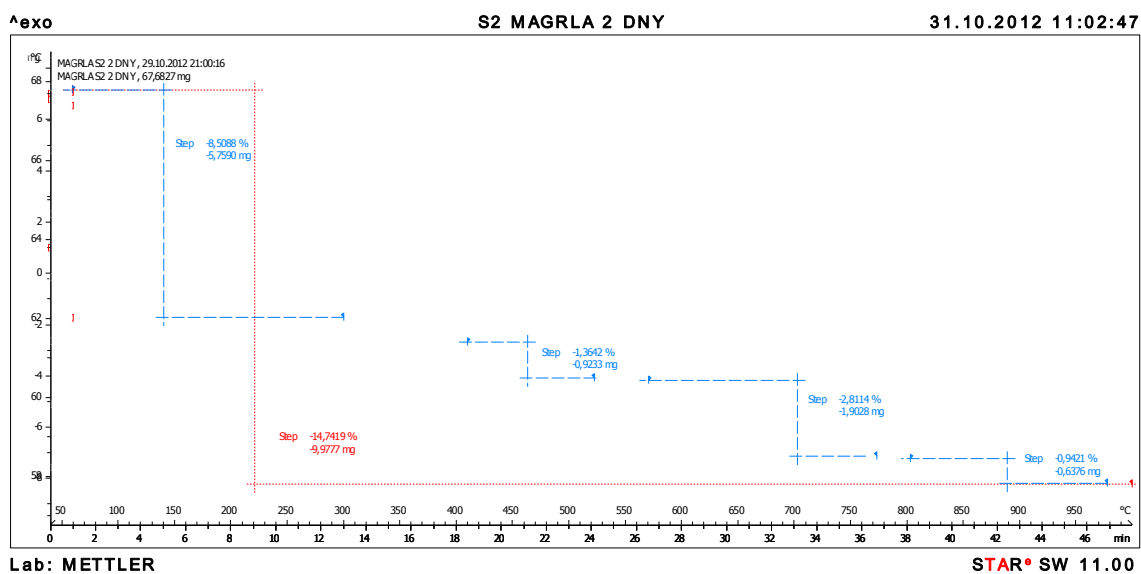
Co do kvantifikace a kinetiky hydratačního procesu lze konstatovat, že vzorky s nejvyšším obsahem C_3A vykazaly po delší dobu přítomnost tohoto minerálu v dosud nehydratované podobě, současně však u nich byla zřejmá ranější a intenzivnější tvorba monosulfátu a C_4AH_{13} .

Zcela odlišný průběh hydratačního procesu byl zaznamenán u belitického cementu S1. Jediným projevem hydratace byla až do třetího dne uložení přítomnost vysokého podílu ettringitu a též přítomnost monosulfátu, který však byl zastoupen podstatně méně. Teprve v době 3 dnů uložení bylo možné identifikovat nepatrnou difrakci portlanditu, signalizující počátek hydratace belitu. S dobou hydratace, a tudíž postupující hydratací belitu, se poněkud zvyšovala intenzita portlanditových linií a dalším, jen obtížně pozorovatelný dějem, byla nevýrazná transformace ettringitu do monosulfátu.

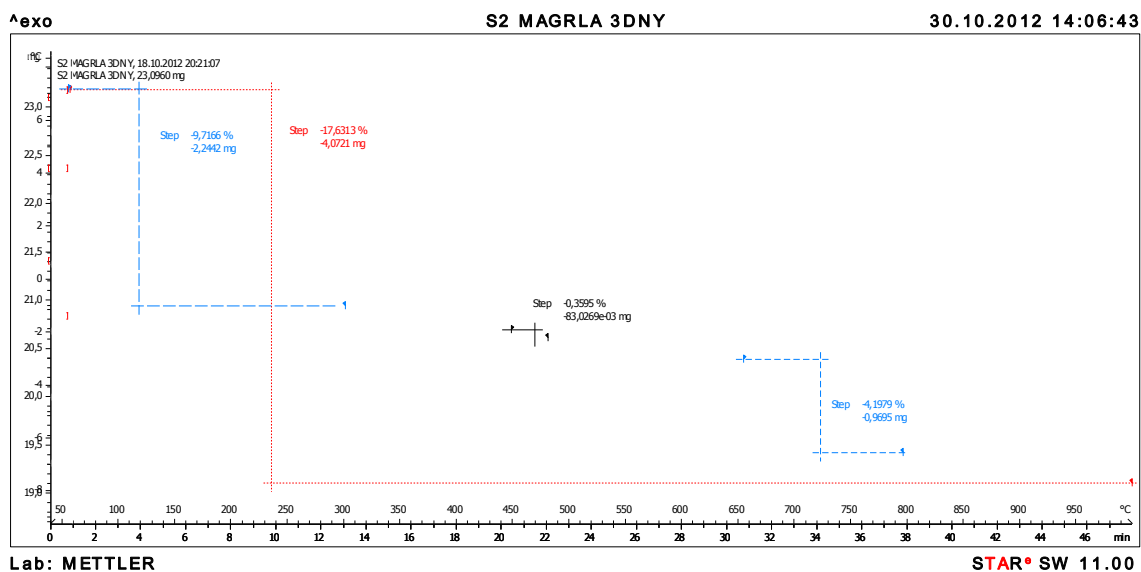
Metodou termické analýzy byl na čáře diferenciálně termické (DT) identifikován první hluboký a částečně zdvojený endoeфекt do cca 240°C, společně náležející dehydrataci kalciumhydrosilikátových fází typu afwillitu ($C_3S_2H_3$), ettringitu, event. monosulfátu a kalciumhydroaluminátové fázi C_4AH_{13} . Po krátkém indiferentním pásmu pokračovala čára DT v rozmezí cca 450°C až 550°C ostrým endotermním efektem rozkladu $Ca(OH)_2$, na který prakticky bezprostředně navázal zdvojený endoeфекt rozkladu $CaCO_3$, viz termogramy na obr. 66 až 94.



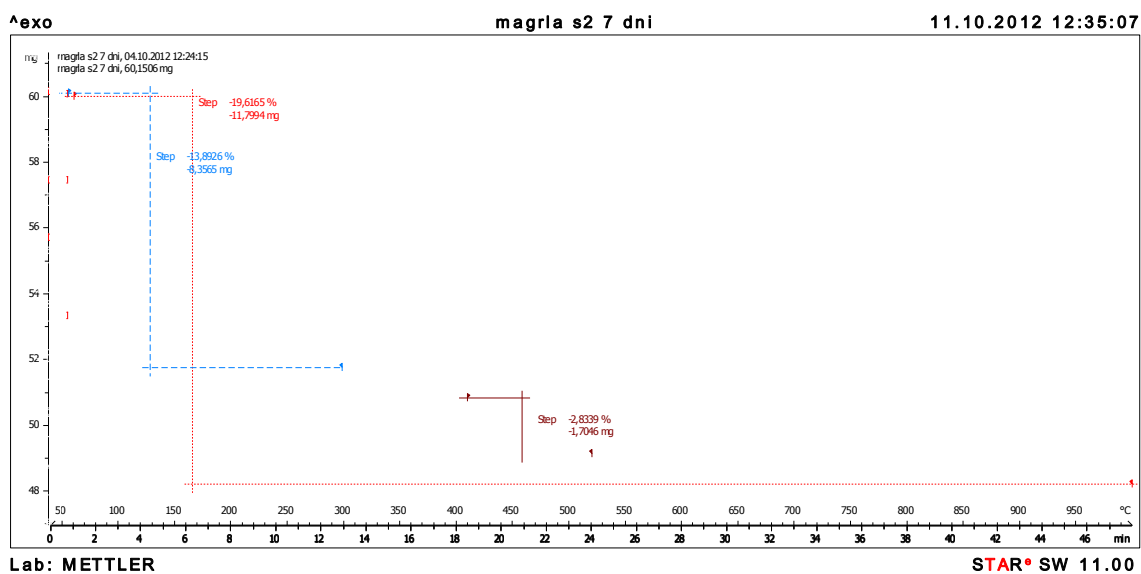
Obrázek 66: Termogram - vzorek S2 - stáří 1 den



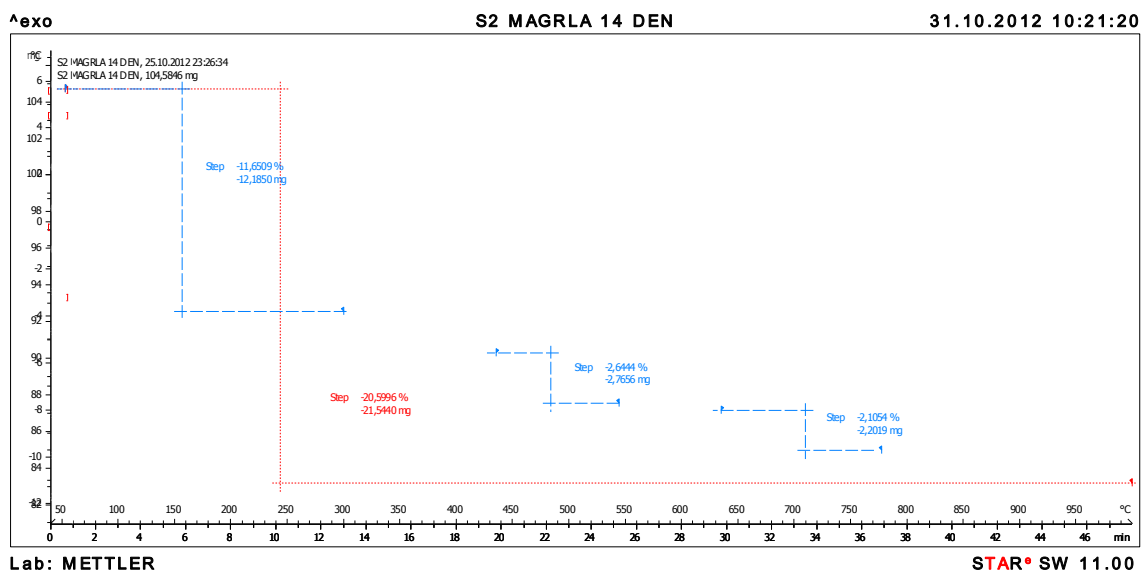
Obrázek 67: Termogram - vzorek S2 - stáří 2 dny



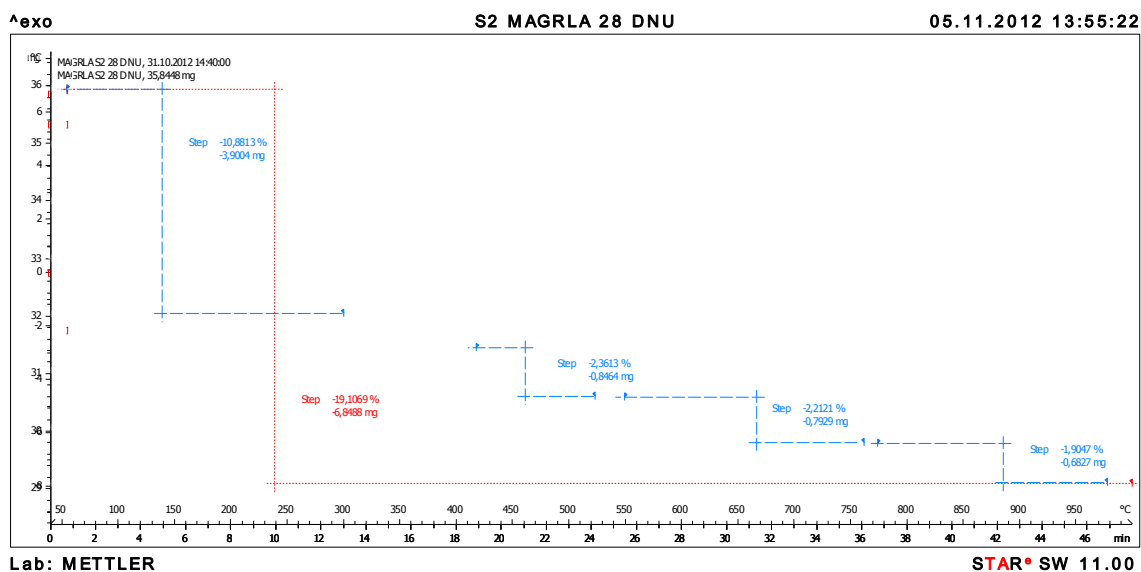
Obrázek 68: Termogram - vzorek S2 - stáří 3 dny



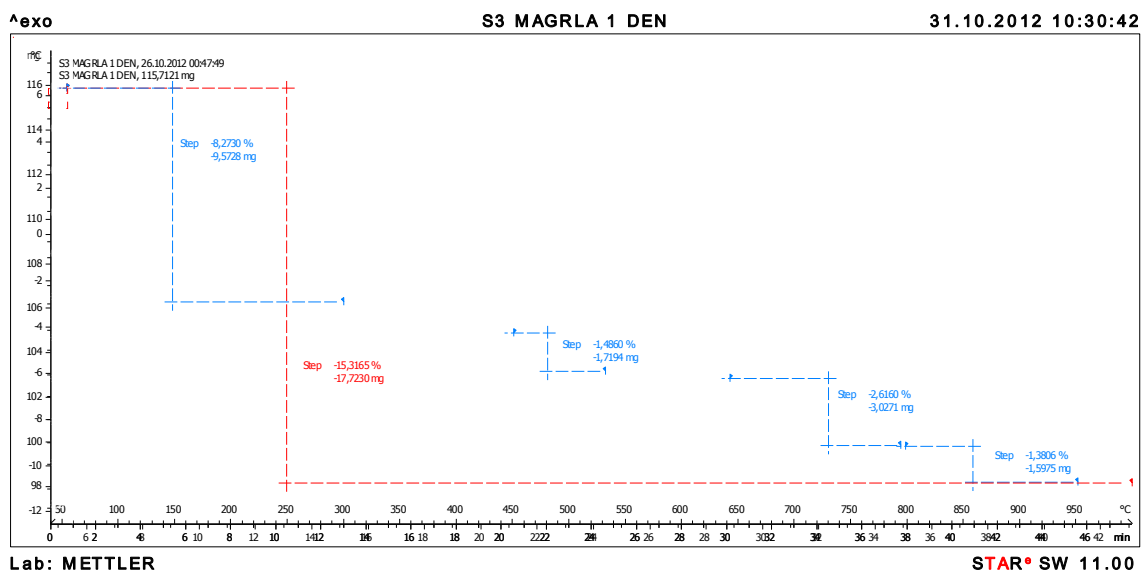
Obrázek 69: Termogram - vzorek S2 - stáří 7 dnů



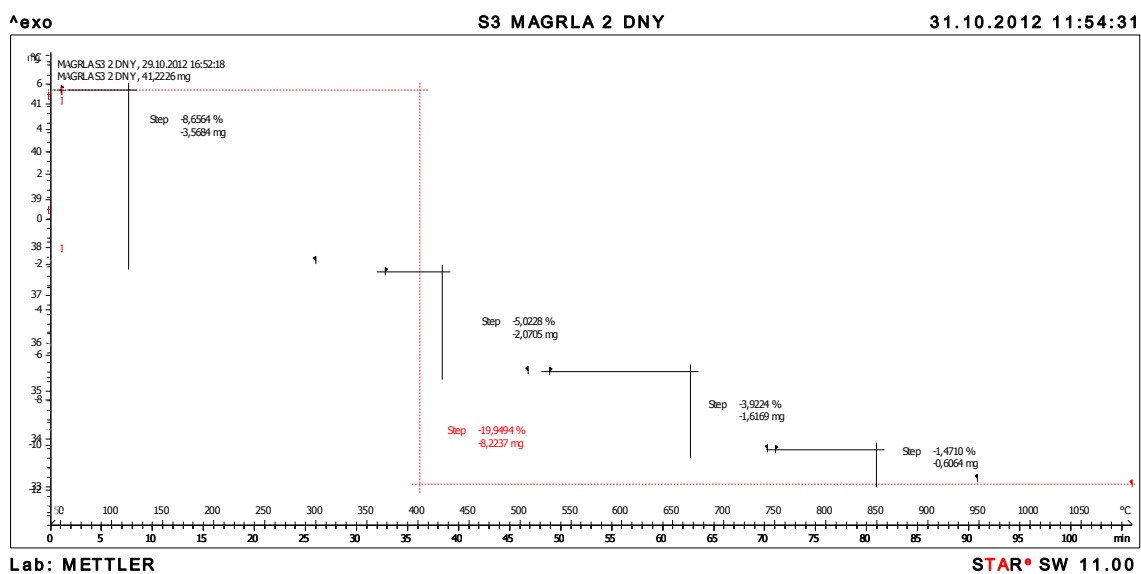
Obrázek 70: Termogram - vzorek S2 - stáří 14 dnů



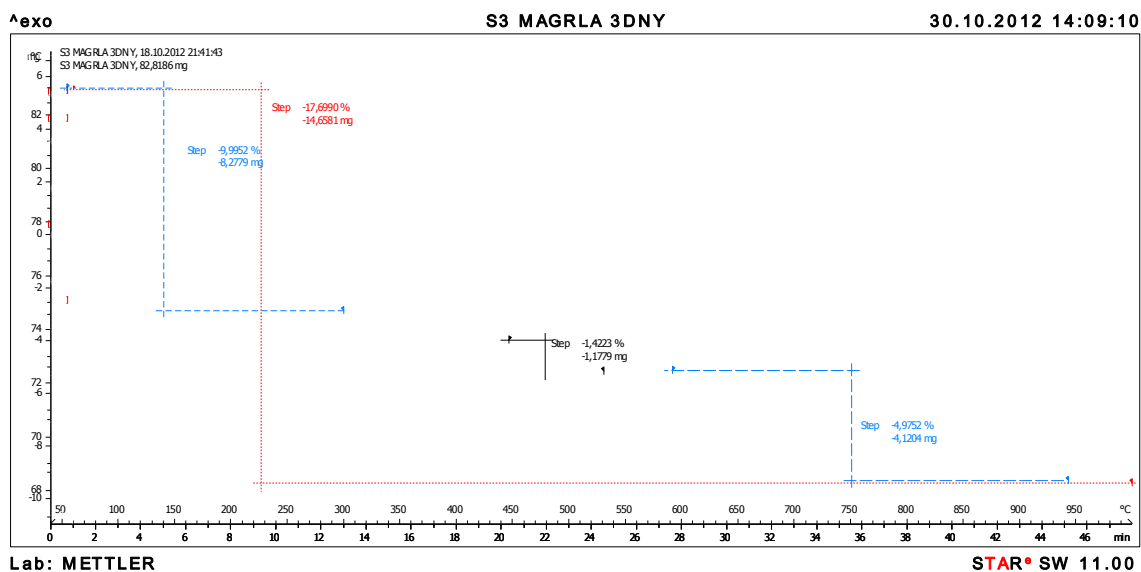
Obrázek 71: Termogram - vzorek S2 - stáří 28 dnů



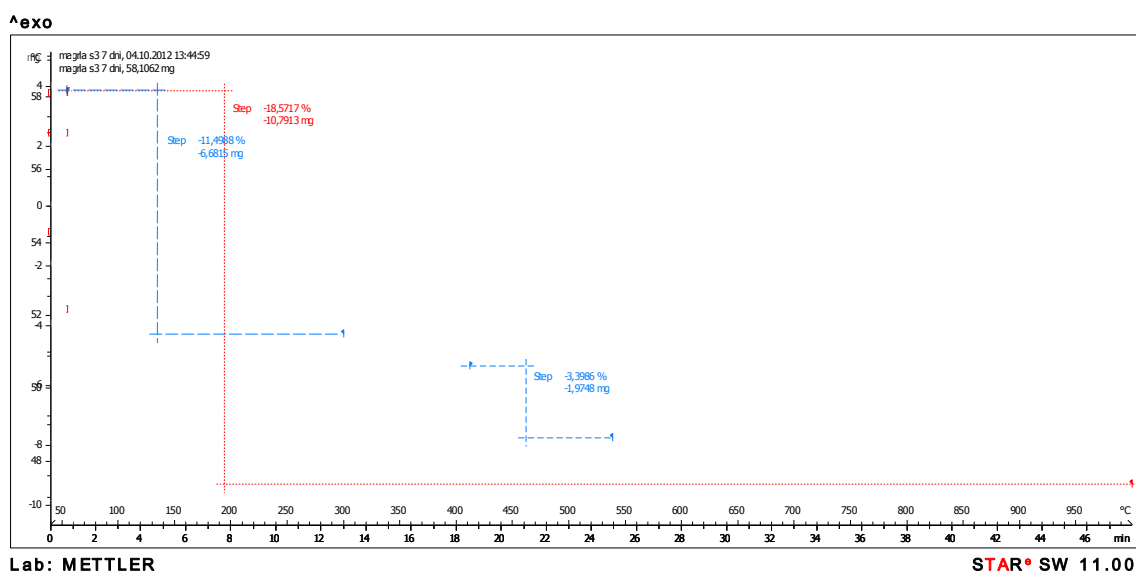
Obrázek 72: Termogram - vzorek S3 - stáří 1 den



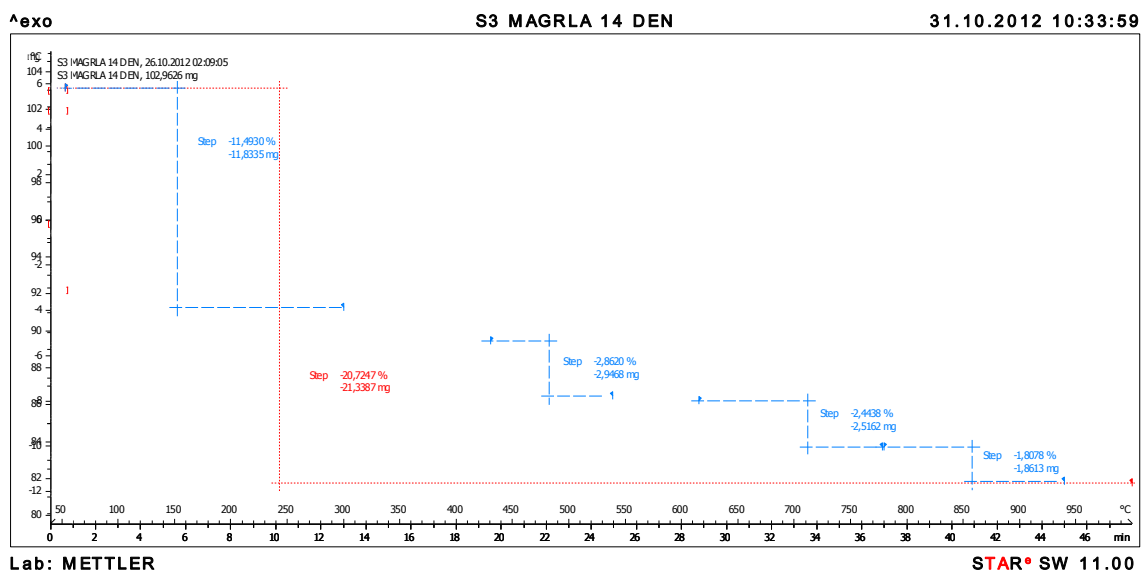
Obrázek 73: Termogram - vzorek S3 - stáří 2 dny



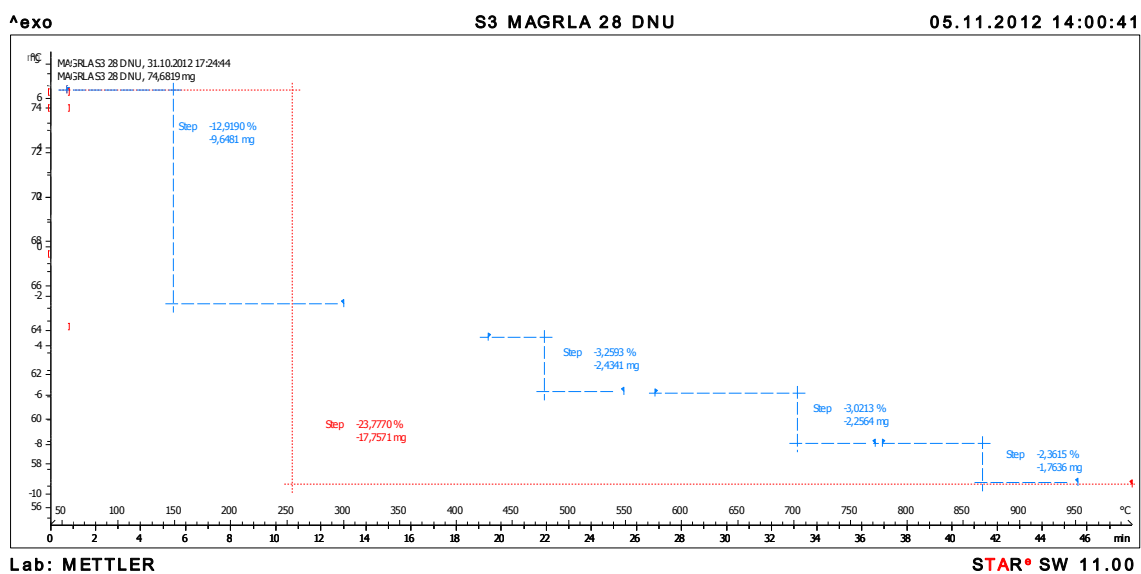
Obrázek 74: Termogram - vzorek S3 - stáří 3 dny



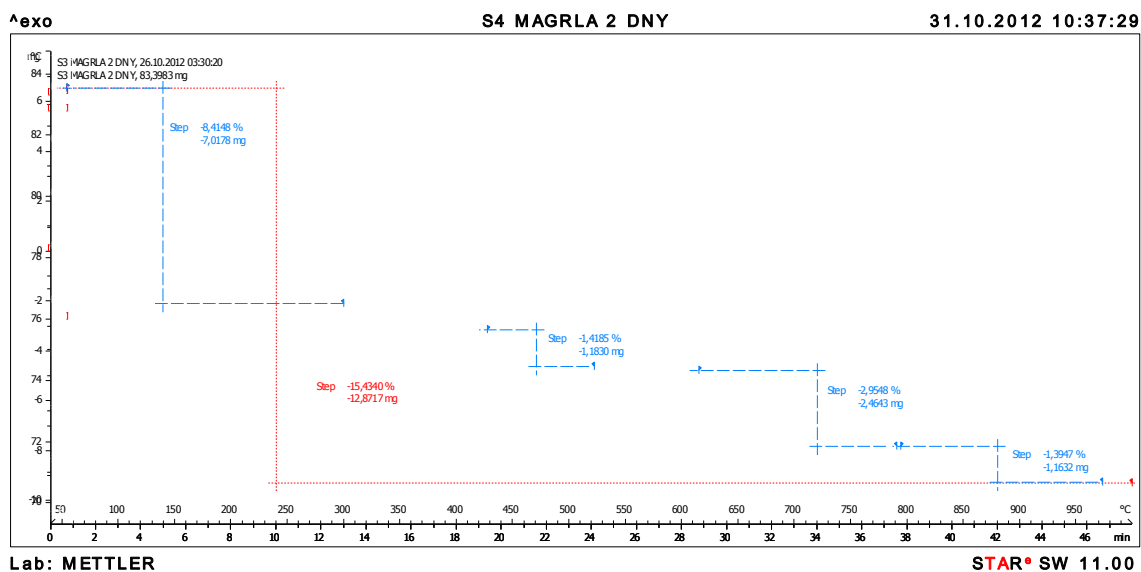
Obrázek 75: Termogram - vzorek S3 - stáří 7 dnů



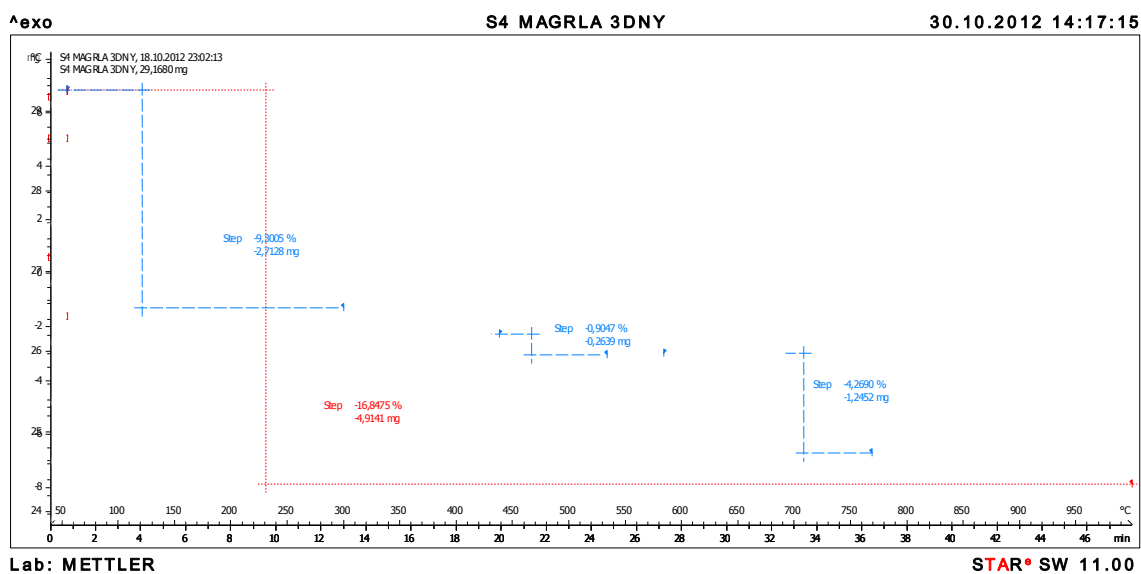
Obrázek 76: Termogram - vzorek S3 - stáří 14 dnů



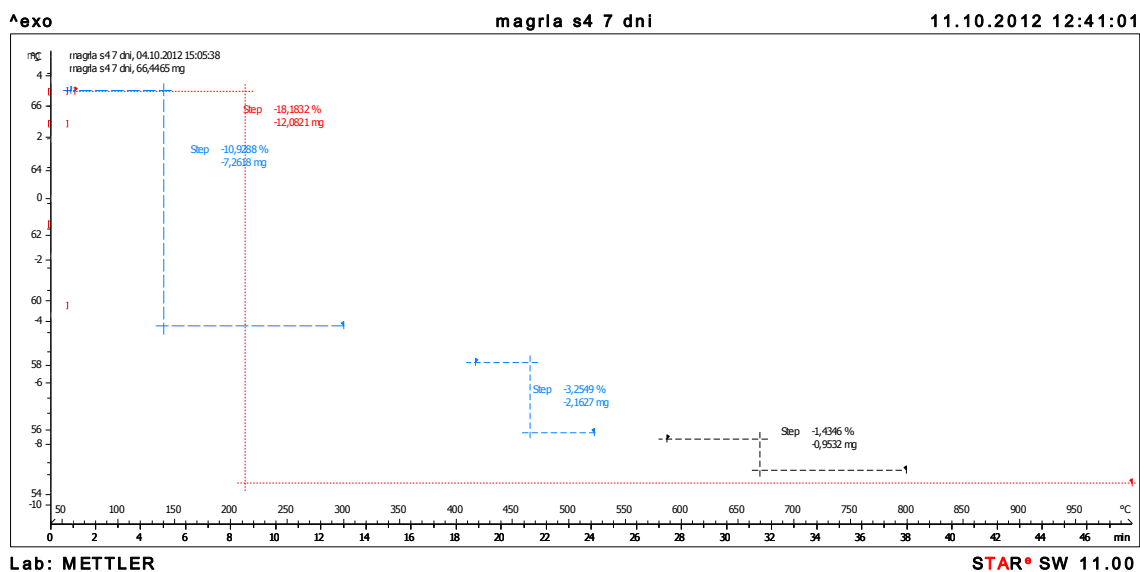
Obrázek 77: Termogram - vzorek S3 - stáří 28 dnů



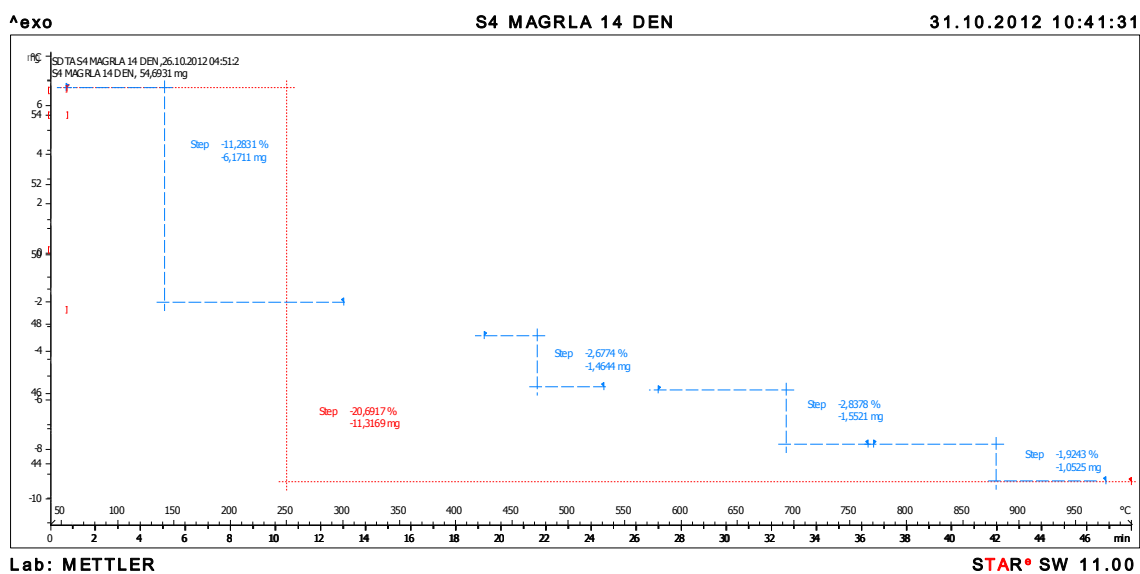
Obrázek 78: Termogram - vzorek S4 - stáří 2 dny



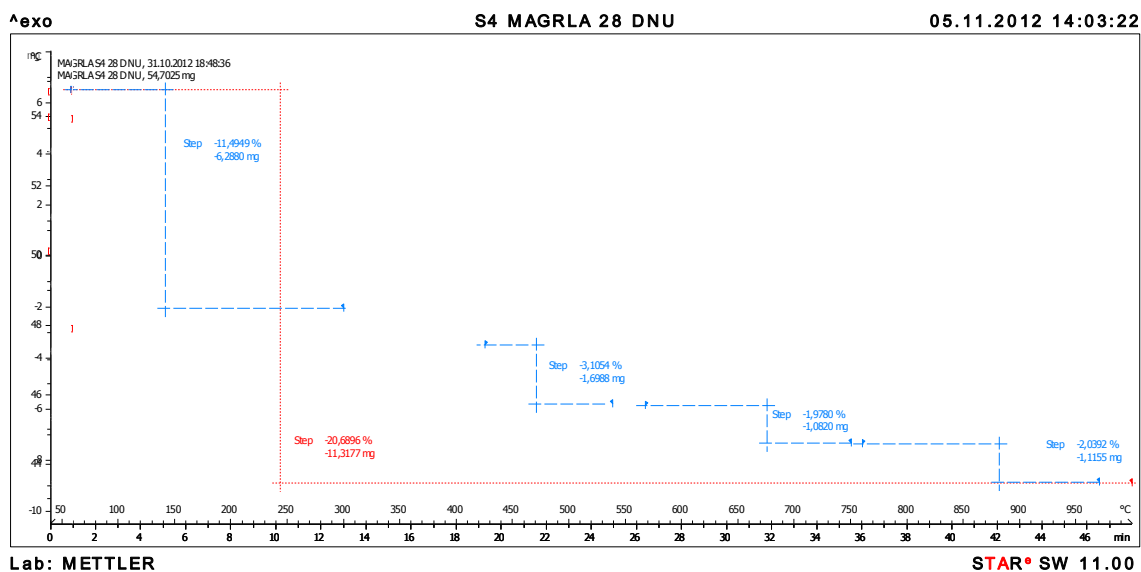
Obrázek 79: Termogram - vzorek S4 - stáří 3 dny



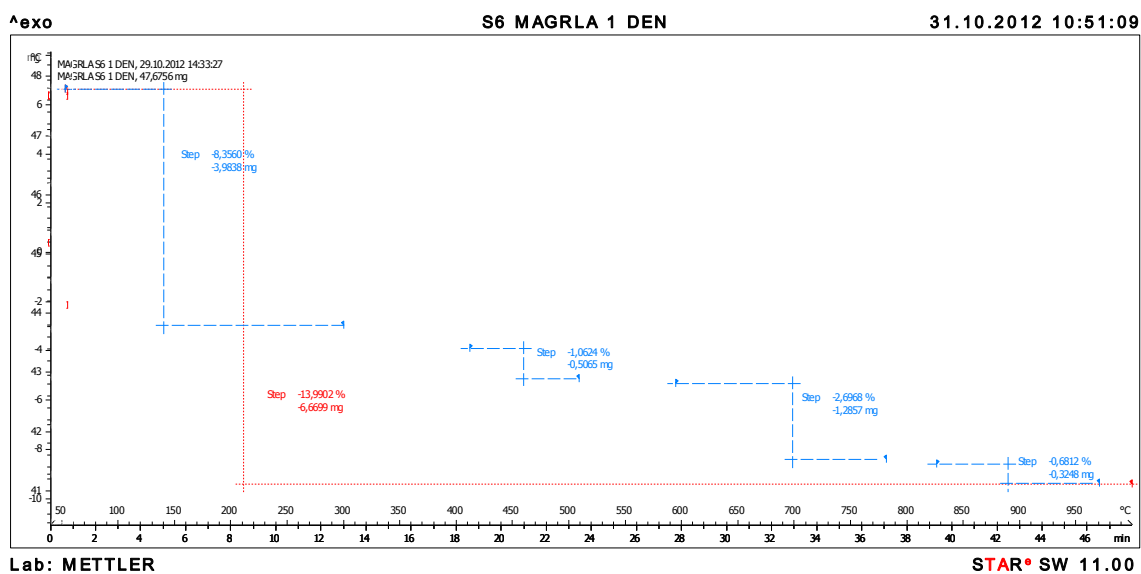
Obrázek 80: Termogram - vzorek S4 - stáří 7 dnů



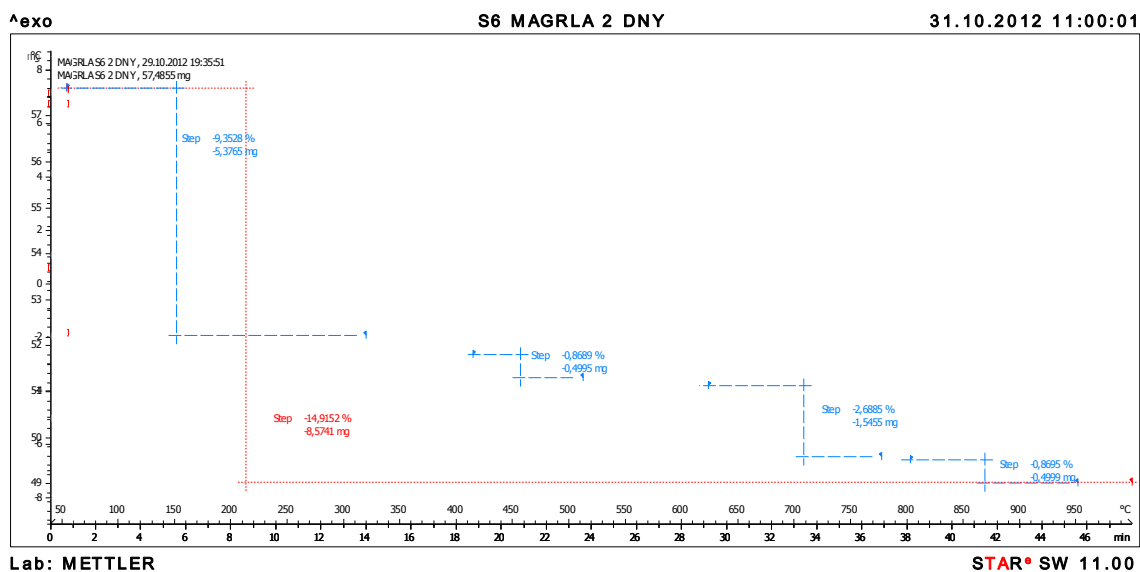
Obrázek 81: Termogram - vzorek S4 - stáří 14 dnů



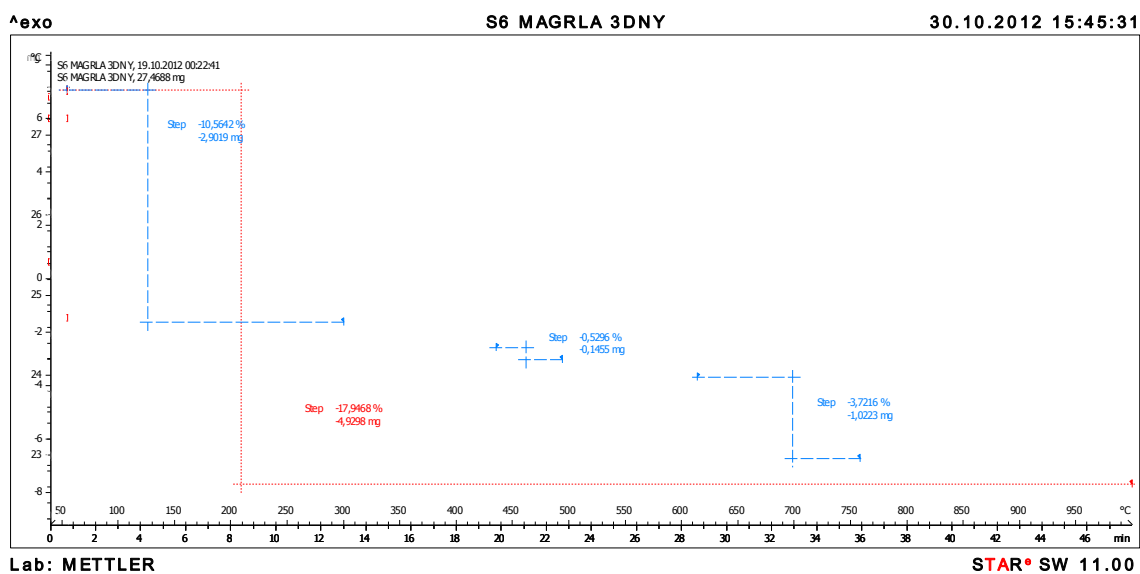
Obrázek 82: Termogram - vzorek S4 - stáří 28 dnů



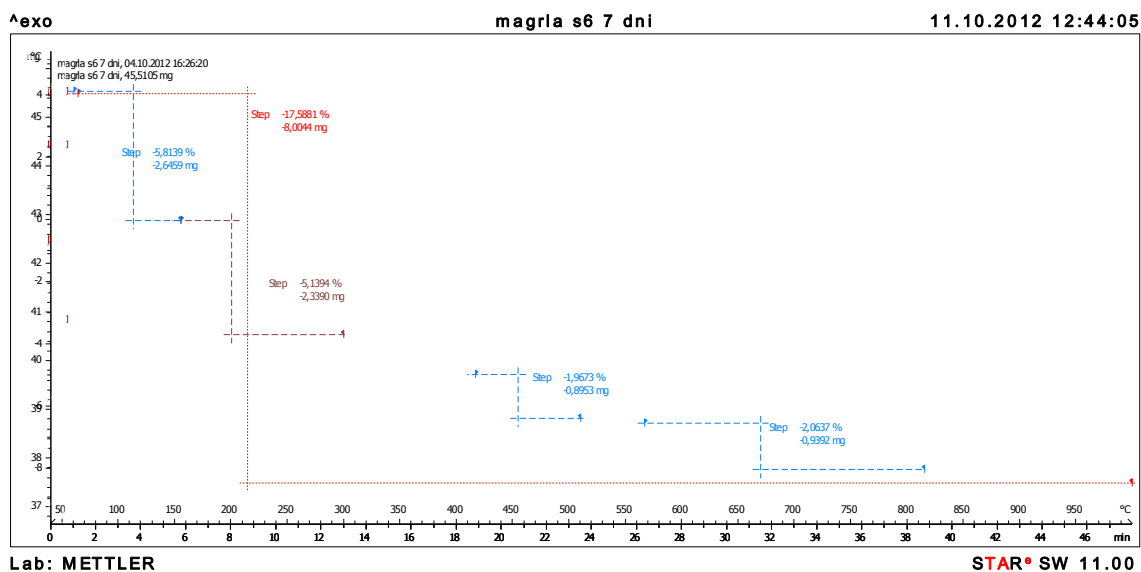
Obrázek 83: Termogram - vzorek S6 - stáří 1 den



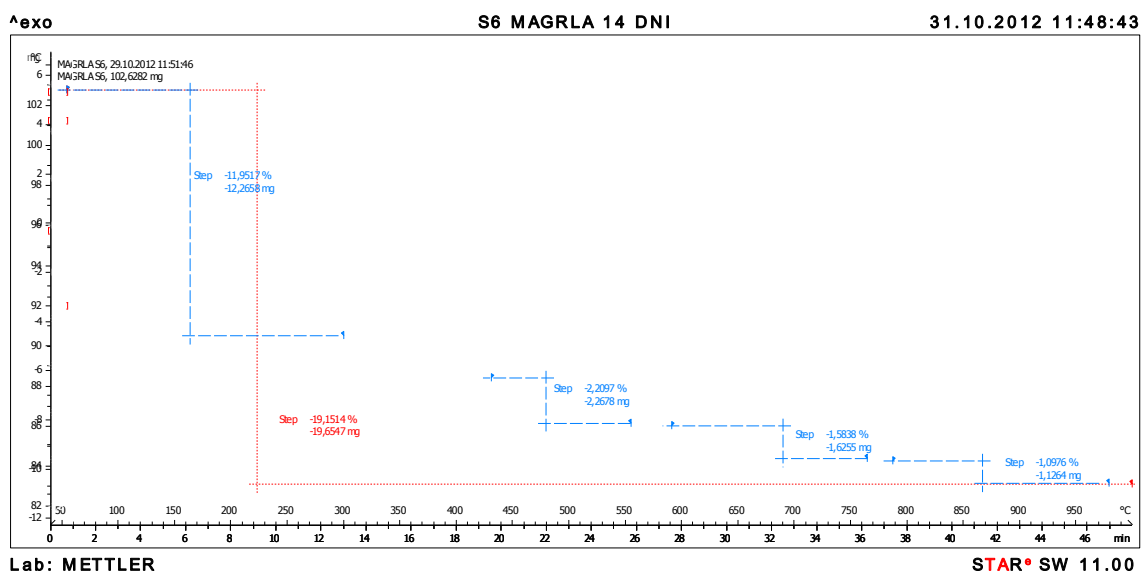
Obrázek 84: Termogram - vzorek S6 - stáří 2 dny



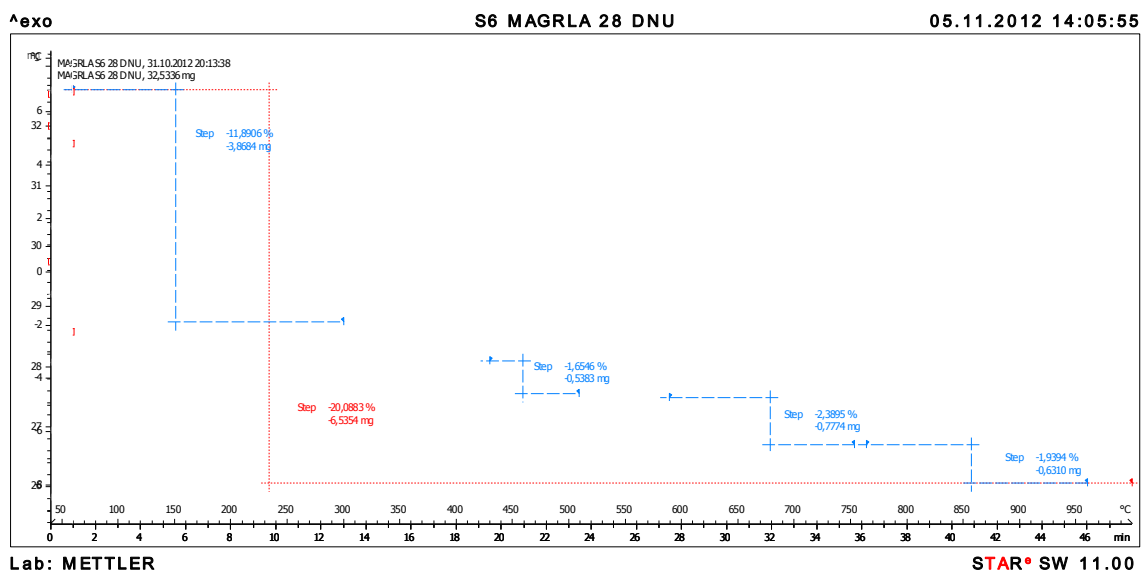
Obrázek 85: Termogram - vzorek S6 - stáří 3 dny



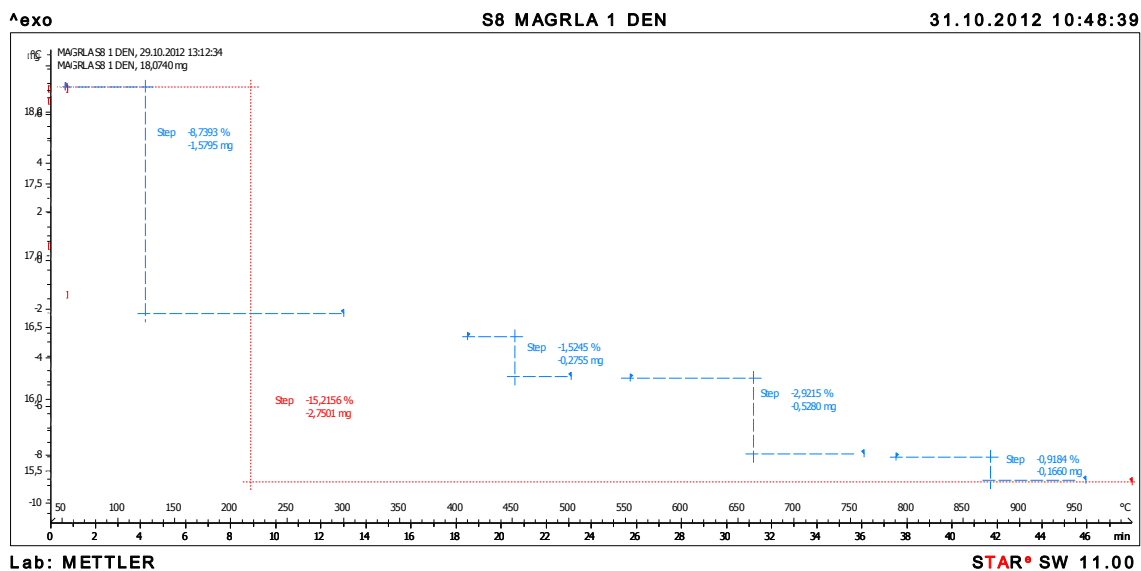
Obrázek 86: Termogram - vzorek S6 - stáří 7 dnů



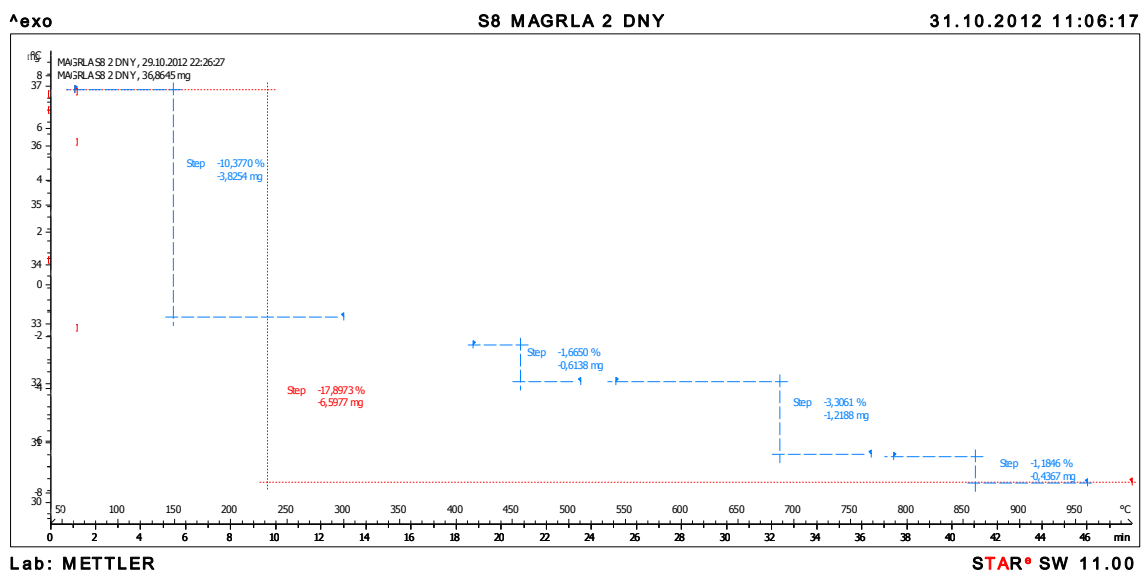
Obrázek 87: Termogram - vzorek S6 - stáří 14 dnů



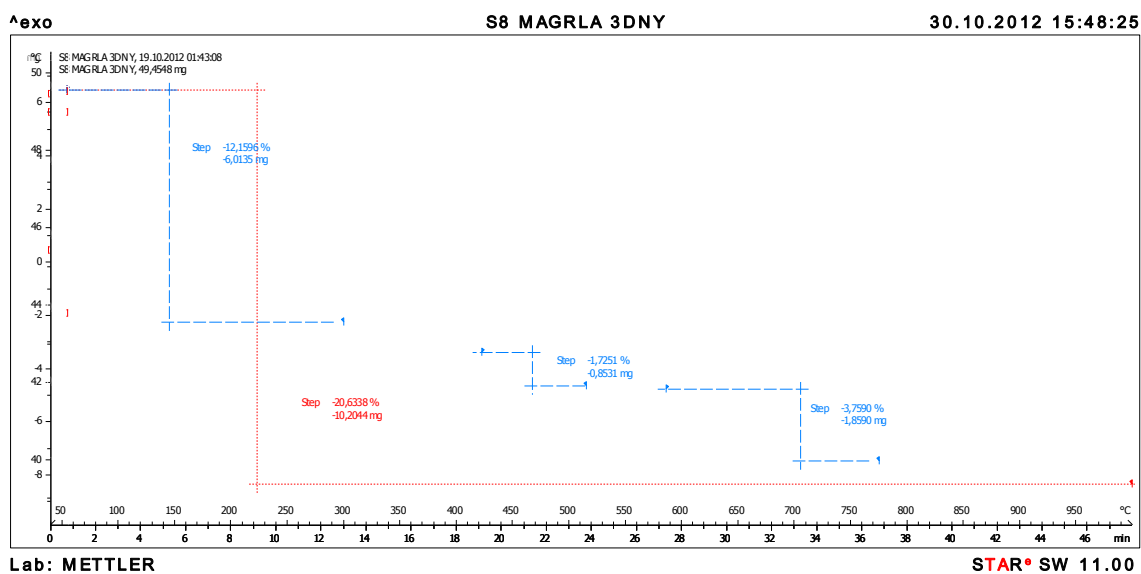
Obrázek 88: Termogram - vzorek S6 - stáří 28 dnů



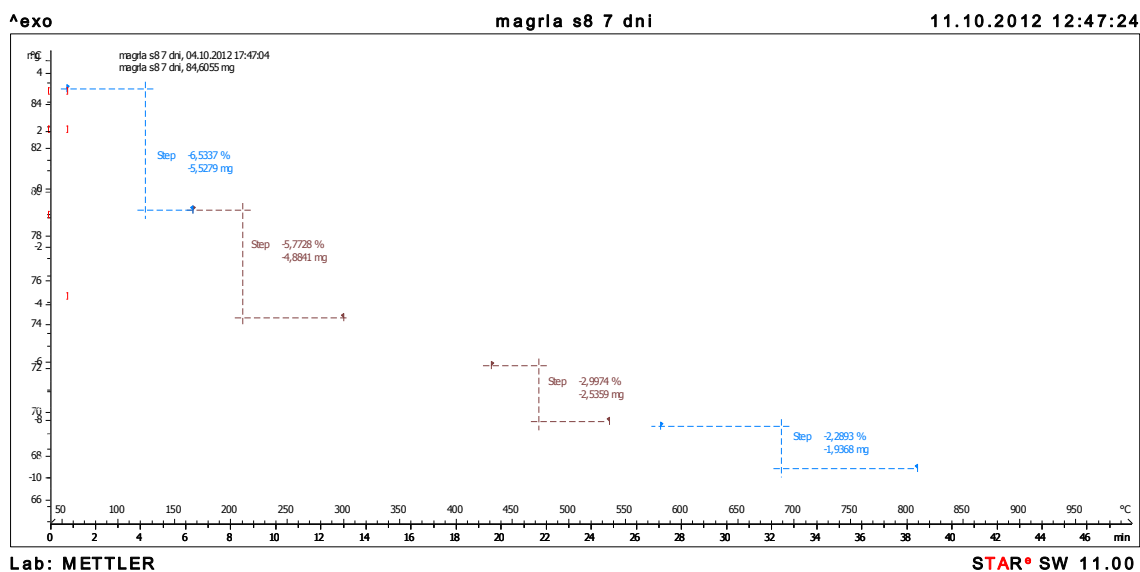
Obrázek 89: Termogram - vzorek S8 - stáří 1 den



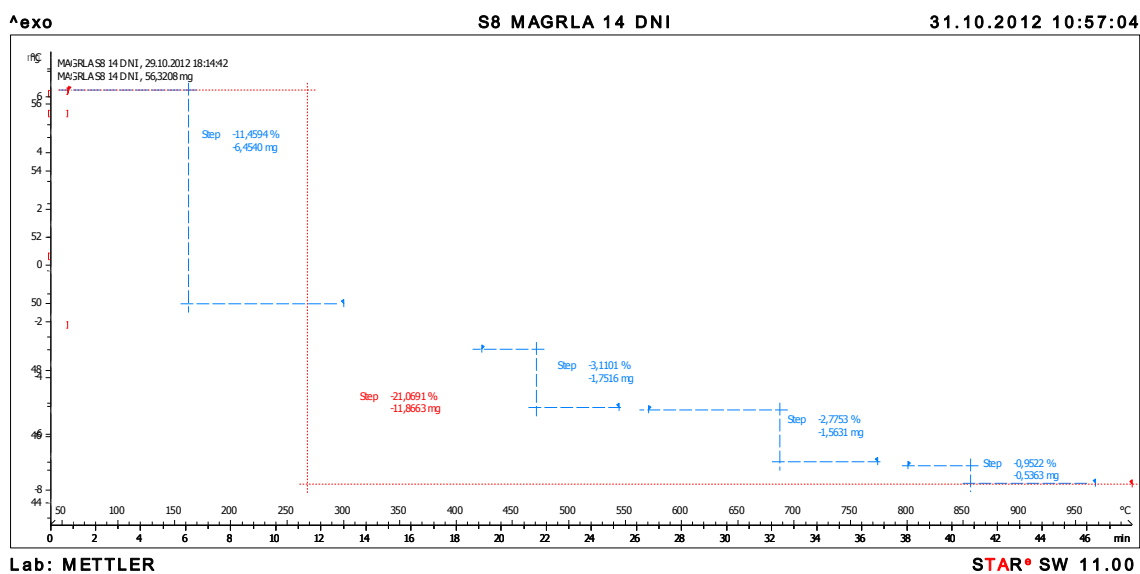
Obrázek 90: Termogram - vzorek S8 - stáří 2 dny



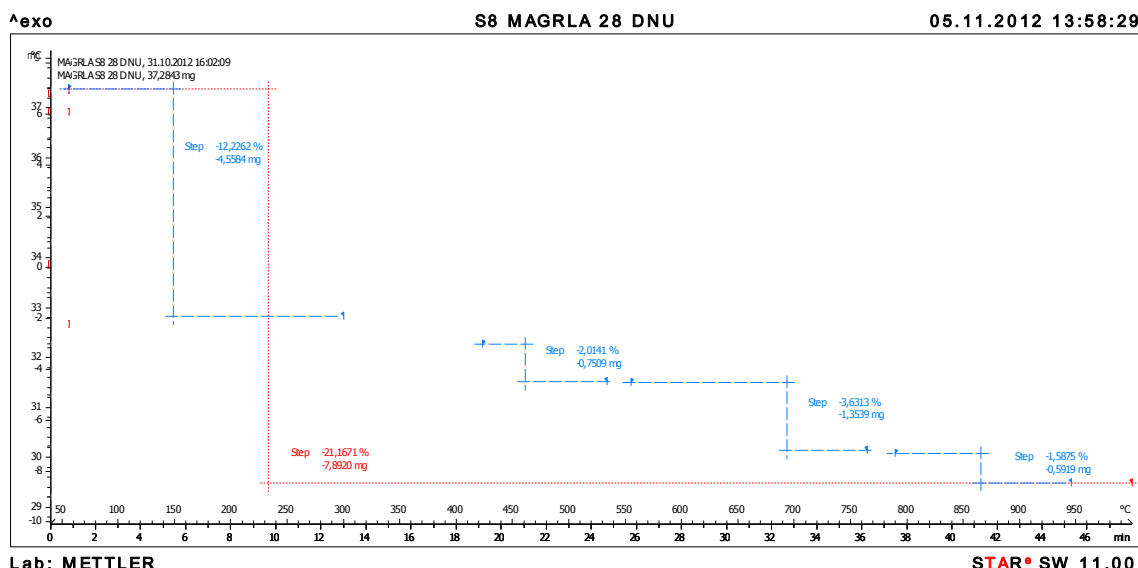
Obrázek 91: Termogram - vzorek S8 - stáří 3 dny



Obrázek 92: Termogram - vzorek S8 - stáří 7 dnů



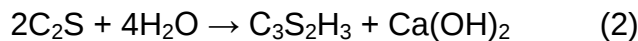
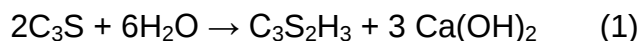
Obrázek 93: Termogram - vzorek S8 - stáří 14 dnů



Obrázek 94: Termogram - vzorek S8 - stáří 28 dnů

Na základě čáry termogravimetrické (TG) byla uskutečněna kvantifikace³:

- obsahu CaO z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a z CaCO_3 dále značeno CaO_{P+K} , který na základě rovnic



odpovídá hydrataci kalciumsilikátových fází. Jelikož kromě vzorku S1 obsahovaly všechny ostatní cementy alit, hydratující podstatně rychleji než belit, lze pro prvních 28 dnů přisoudit prakticky veškeré vápno z hydroxidu a karbonátu vápenatého hydrataci tohoto minerálu

- obsahu H_2O , připadajícímu na dehydrataci ettringitu, monosulfátu a fáze C_4AH_{13} , dále v textu značeno $\text{H}_2\text{O}_{C-A-S-H}$. Tento údaj se získá z celkové ztráty žíháním nad první endotermou po odečtu té části ztráty žíháním, která stechiometricky odpovídá obsahu vody v přítomném afwillitu, viz rov. (1)
- obsahu vody, připadajícímu na dehydrataci fáze C_4AH_{13} , dále v textu značeno $\text{H}_2\text{O}_{C_4\text{AH}_{13}}$. Uvedený výpočet předpokládá malé zjednodušení v tom smyslu, že množství vody, připadající na úplnou hydrataci 5%

³ vzorek S1, na bázi belitického slínků, nebyl vzhledem ke kvalitativně odlišnému fázovému složení kvantifikován a s ostatními vzorky srovnáván

sádrovce v cementu na ettringit a monosulfát, je průměrováno na hodnotu 6%. Toto zjednodušení je možné z toho důvodu, že podíl vody, potřebný na hydrataci uvedeného množství sádrovce na ettringit (5,6%) a na monosulfát (6,2%), je přibližně stejný. Za této podmínky lze od výše specifikované hodnoty $H_2O_{C-A-S-H}$ odečíst průměrnou hodnotu spotřeby vody na hydrataci sádrovce na ettringit a/nebo monosulfát a výsledné číslo považovat za vodu obsaženou v C_4AH_{13} , viz tab. 10 až 14.

Tab. 10: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S2

Doba hydratace	Obsah jednotlivých složek [%]			
	CaO_{P+K}	$H_2O_{C-A-S-H}$	$H_2O_{C_4AH_{13}}$	C_4AH_{13}
1 den	8,08	5,07	0	0
2 dny	9,02	5,61	0	0
3 dny	8,80	6,89	0,89	2,12
14 dnů	12,68	7,57	1,57	3,75
28 dnů	12,69	6,83	0,83	1,98

Tab. 11: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S3

Doba hydratace	Obsah jednotlivých složek [%]			
	CaO_{P+K}	$H_2O_{C-A-S-H}$	$H_2O_{C_4AH_{13}}$	C_4AH_{13}
1 den	9,71	5,15	0	0
2 dny	11,28	5,03	0	0
3 dny	10,75	6,50	0,5	1,19
7 dnů	14,31	7,34	1,34	3,20
14 dnů	13,24	7,24	1,24	3,00
28 dnů	16,9	7,45	1,45	3,46

Tab. 12: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S4

Doba hydratace	Obsah jednotlivých složek [%]			
	CaO_{P+K}	$H_2O_{C-A-S-H}$	$H_2O_{C_4AH_{13}}$	C_4AH_{13}
2 dny	9,94	5,22	0	0
3 dny	10,75	5,84	0	0
7 dnů	12,80	6,81	0,81	1,98
14 dnů	14,39	6,66	0,66	1,58
28 dnů	14,77	6,75	0,75	1,80

Tab. 13: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S6

Doba hydratace	Obsah jednotlivých složek [%]			
	CaO_{P+K}	$H_2O_{C-A-S-H}$	$H_2O_{C_4AH_{13}}$	C_4AH_{13}
1 den	7,61	5,91	0	0
2 dny	7,23	7,03	1,03	2,46
3 dny	8,40	7,86	1,86	4,44
7 dnů	9,68	7,84	1,84	4,40
14 dnů	10,28	8,65	2,65	6,33
28 dnů	10,66	8,46	2,46	5,88

Tab. 14: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S8

Doba hydratace	Obsah jednotlivých složek [%]			
	CaO_{P+K}	$H_2O_{C-A-S-H}$	$H_2O_{C_4AH_{13}}$	C_4AH_{13}
1 den	9,63	5,64	0	0
2 dny	10,90	6,87	0,87	2,08
3 dny	11,99	8,30	2,30	5,5
7 dnů	12,76	8,21	2,21	5,28
14 dnů	14,41	6,83	0,83	6,76
28 dnů	12,91	8,08	2,08	4,97

Kvantifikace termogravimetrické části termické analýzy potvrdila výsledky získané metodou RTG-difrakční analýzy. Konkrétně lze konstatovat, že:

- obsah vápna, připadajícího na hydroxid a karbonát vápenatý, CaO_{P+K} , a tedy stupeň hydratace dané cementové pasty, přesně odpovídal obsahu alitu v příslušném cementu.
- většina vzorků alitických cementů se ve srovnání s průmyslově vyráběnými portlandskými cementy vyznačovala zvýšeným až extrémně vysokým (vzorek S8) obsahem C_3A . Tato skutečnost se projevila tak, že v cementových pastách byl vedle ettringitu a monosulfátu většinou přítomen i minerál C_4AH_{13} . Ten by při kontaktu zatvrdlé cementové pasty s libovolným agresivním prostředím vedl k závažným korozivním účinkům v důsledku dodatečné neboli sekundární tvorby AFt fází. Na základě tohoto zjištění byla pro další experimentální práce navržena modifikace dávky sádrovce do cementů, a to ve výši 5, 7 a 9%.

8.2 Poloprovozní výpal na modelové rotační peci a modifikace cementů sádrovcem

Na základě výsledků, dosažených v předchozí etapě, byly pro navazující poloprovozní zkoušky vybrány dvě navržené skladby surovinových směsí, a to vzorek S6 a S8. Uvedený výběr byl proveden z toho důvodu, že tyto vzorky obsahovaly nejvyšší podíl fluidního popílku a z nich vypálené slínky, resp. následně připravené cementy, se vyznačovaly poměrně dobrými technologickými vlastnostmi. Jejich významným nedostatkem však byl vysoký podíl C_3A ve slínku, který při obvyklé 5% dávce sádrovce jako regulátoru tuhnutí může vyvolat objemovou nestálost z nich připravených cementů. Aby se tomuto negativnímu projevu zabránilo, byla pro přípravu cementů z vypálených slínek navržena zvýšená dávka sádrovce v řadě 5, 7 a 9%, viz výše.

8.2.1 Fázové složení vypálených slínek

Poloprovozně vypálené slínky byly podrobeny chemickému i mineralogickému rozboru. Výsledky stanovení chemického složení včetně jejich

porovnání se složením příslušného slínku, vypočteným z chemismu vstupních surovin, uvádí tab. 15.

Tab. 15: Porovnání vypočteného a skutečného chemismu poloprovozně vypálených slínků

Složka [%]	Označení slínku			
	Vzorek S6		Vzorek S8	
	Vypočtené	Skutečné	Vypočtené	Skutečné
SiO ₂	20,41	19,38	19,45	19,46
TiO ₂		0,44		0,52
Al ₂ O ₃	8,11	8,37	8,79	9,7
Fe ₂ O ₃	2,38	2,68	2,57	2,83
P ₂ O ₅		0,11		0,24
MnO		0,05		0,072
MgO		0,83		1,78
CaO	66,62	66,15	66,08	64,25
Na ₂ O	0,19	0,12	0,29	0,17
K ₂ O	0,83	0,32	1,00	0,28
ztr. žih.		0,87	0,0	0,41
SO ₃ celk.		0,61	0,0	0,19
CELKEM		99,93		99,90
SO ₃ síran.	3,56	0,6	1,94	0,15
CaO vol.		4,27	0,0	1,15
ztr. suš.		0,14		0,10

Při srovnání výsledků chemické analýzy a jim odpovídajících hodnot, získaných výpočtem z chemismu vstupních surovin, je patrná jejich velmi dobrá shoda. Tato potvrzuje, že příprava surovinových směsí obou vypalovaných vzorků proběhla bezchybně. Dále je z porovnání zřejmé, že během výpalu

došlo k odpaření většiny síranových iontů, a to většinou ve formě alkalických síranů. Chemickou analýzou stanovený zbytek SO_3 je natolik nízký, že v dalším prakticky nebude ovlivňovat vlastnosti ze slíneků připravených cementů.

Fázové složení slíneků, poloprovozně vypálených v modelové rotační peci, bylo určeno metodou mikroskopické bodové integrace. Výsledky fázové analýzy uvádí tab. 16.

Tab. 16: Fázové složení slíneků z poloprovozního výpalu

Fázové složení [%]	Označení vzorku			
	Vzorek S6		Vzorek S8	
	Vypočtené	Skutečné	Vypočtené	Skutečné
C_3S	58	53,0	58	45,0
C_2S	15	22,0	12	33,1
C_3A	17	17,2	19	17,8
C_4AF	7	2,4	8	2,0
Cvol	0	4,4	0	2,1

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- fázové složení poloprovozně vypáleného slínku S6 se sice výrazně odlišovalo od mineralogické skladby slíneků S6 vypálených laboratorně, bylo však blízké složení vypočtenému postupem dle Boguea z návrhu surovinové směsi. Z toho vyplývá, že v tomto případě proběhnul výpal podstatně lépe než laboratorní výpaly v superkantolové peci
- ve srovnání se všemi laboratorními výpaly se fázové složení poloprovozně vypáleného slínku S8 významně lišilo především poměrem mezi množstvím alitu a belitu, i když suma obou kalciumsilikátů zůstala přibližně stejná. V důsledku nedokonaného taveninového slinování totiž poloprovozně vypálený slínek obsahoval více belitu a nesloučené volné vápno na úkor obsahu alitu.

8.2.2 Technologické vlastnosti cementů

Technologické vlastnosti cementů, poloprovozně vypálených v laboratorním modelu rotační pece, jsou uvedeny v tab. 17.

Tab. 17: Technologické vlastnosti cementů z poloprovozního výpalu

Sledovaná vlastnost	Označení vzorku					
	S6/5	S6/7	S6/9	S8/5	S8/7	S8/9
Měrný povrch Blaine [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]	438	438	438	439	439	439
Tuhnutí						
Normální konzistence [%]	35,5	32,5	31	37	37	34,5
Počátek [h:min]	1:36	1:55	1:55	0:46	1:08	2:36
Doba [h:min]	2:02	3:10	3:05	0:57	4:00	3:45
Objemová stálost LeChat. [mm]	5	5	3	4	0,5	1
Pevnosti [MPa]						
V tlaku						
2 dny	19,3	21,5	22,6	16,9	19,1	19,7
7 dnů	40,8	37,6	39,9	34,8	38,0	36,2
28 dnů	51,4	50,1	55,0	43,4	51,1	49,2
V tahu za ohybu						
2dny	4,1	4,6	4,4	3,9	3,9	4,3
7dnů	5,3	5,9	5,9	5,1	6,0	5,9
28 dnů	6,8	7,3	7,7	6,8	7,2	7,7

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- vzhledem k nepatrně vyššímu obsahu C_3A a přítomnosti většího množství volného vápna vykázaly cementy řady S8 větší hodnotu vodního součinitele než vzorky řady S6. Vliv zvětšujícího se přídatku sádrovce se u obou vzorků projevil snižováním hodnoty vodního součinitele z důvodu snižování obsahu slínekových minerálů, vyžadujících nejen vodu smáčecí, ale i hydratační

- závěry ze stanovení počátku a doby tuhnutí jsou nejednoznačné, zdá se, že jsou kromě jiného zatíženy subjektivní chybou měření
- zvýšená dávka sádrovce se pozitivně projevila na zlepšení objemové stálosti cementů. Důvodem je vyvázání většího množství C_3A do ettringitu, primárně vznikajícího během stádia tuhnutí cementové pasty, a tedy před konečnou konsolidací struktury zatvrdlého cementového kamene
- pevnosti všech zkoušených vzorků cementů byly velmi dobré, přičemž lepší výsledky poskytl vzorek S6 s vyšším obsahem alitu. U vzorků řady S8 byl pozorován příznivý vliv zvýšené dávky sádrovce, neboť vzorky S8/7 a S8/9 měly pevnosti vždy vyšší než vzorek S8/5. Absolutní hodnoty všech pevností mj. korespondovaly s výsledky pevnostních zkoušek cementů, připravených z laboratorně vypálených slínek, které byly uskutečněny v laboratořích cementárny Hranice. Lze se tedy domnívat, že výsledky z laboratoří ÚTHD jsou zatíženy systémovou chybou měření.

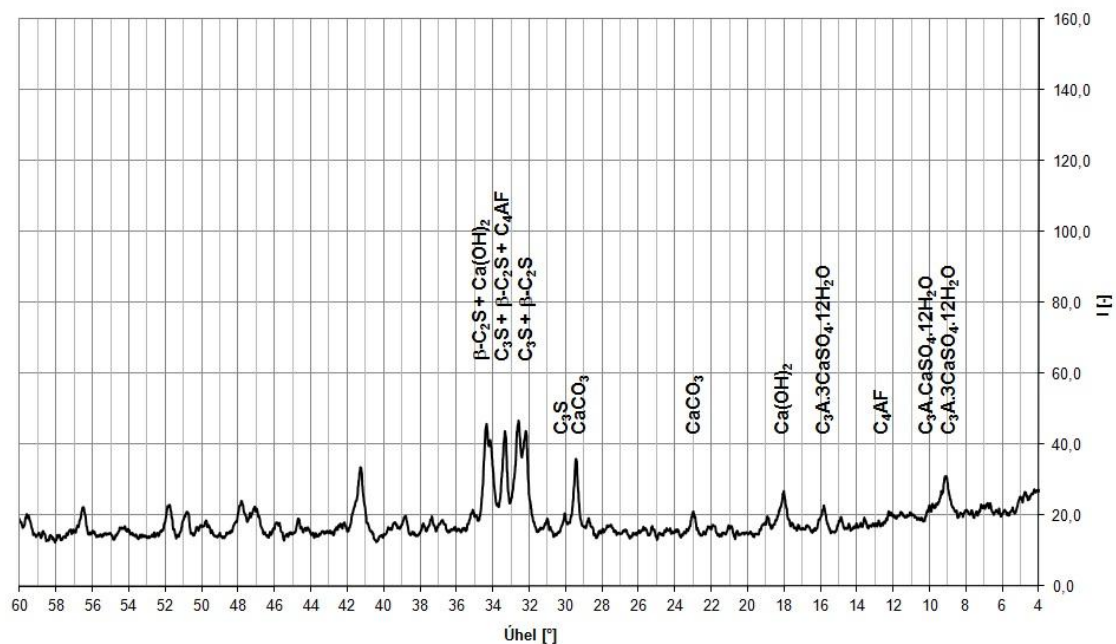
8.2.3 Rané hydratační stádium cementů

Rané hydratační stádium cementů, připravených z poloprovozně vypálených slínek S6 a S8, byl sledován jako mineralogické složení hydratovaných cementových past po jednom dni uložení, a bylo stanovené pomocí RTG-difrakční analýzy.

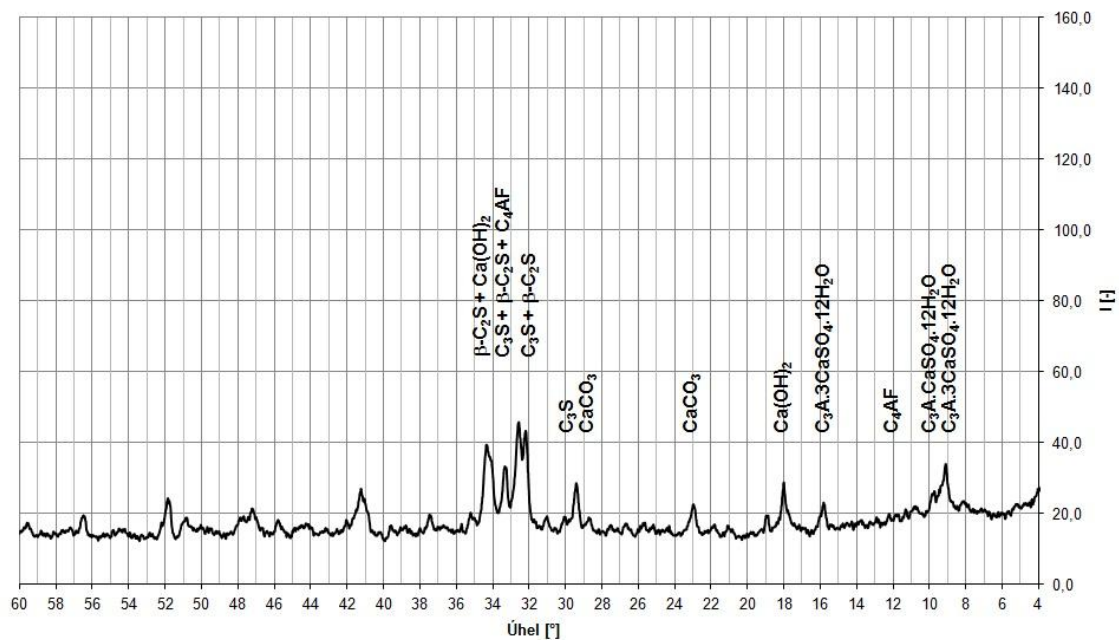
Metodou RTG-difrakční analýzy byly v rentgenogramech hydratovaných cementových past, viz obr. 95 – 100 identifikovány následující minerály:

- alit, C_3S ($d_{hkl} = 2,957; 2,78; 2,74 \text{ \AA}$)
- belit, C_2S ($d_{hkl} = 2,78; 2,74; 2,403 \text{ \AA}$)
- trikalciumaluminát, C_3A ($d_{hkl} = 2,70 \text{ \AA}$)
- brownmillerit, C_4AF ($d_{hkl} = 7,24; 2,63 \text{ \AA}$)
- portlandit, $Ca(OH)_2$ ($d_{hkl} = 4,92; 2,627 \text{ \AA}$)
- kalcit, $CaCO_3$ ($d_{hkl} = 3,86; 3,035 \text{ \AA}$)
- ettringit, $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$ ($d_{hkl} = 9,8; 5,6 \text{ \AA}$)
- monosulfát, $C_3A. CaSO_4.12H_2O$ ($d_{hkl} = 8,9 \text{ \AA}$)

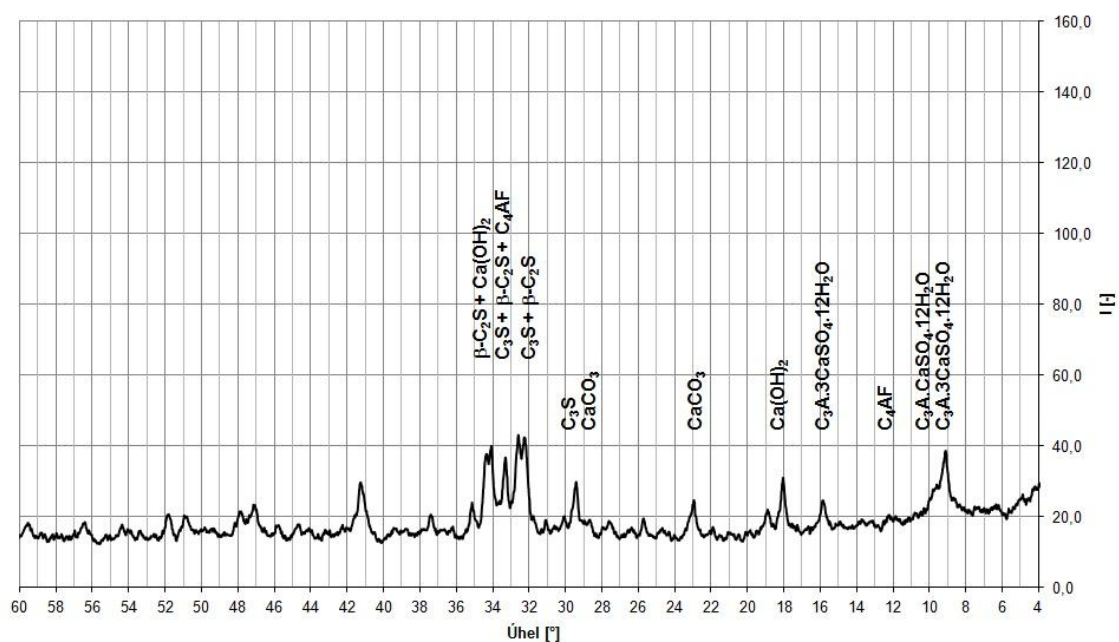
- tetrakalciumalumináthydrát, C_4AH_{13} ($d_{hkl} = 8,05 \text{ \AA}$)



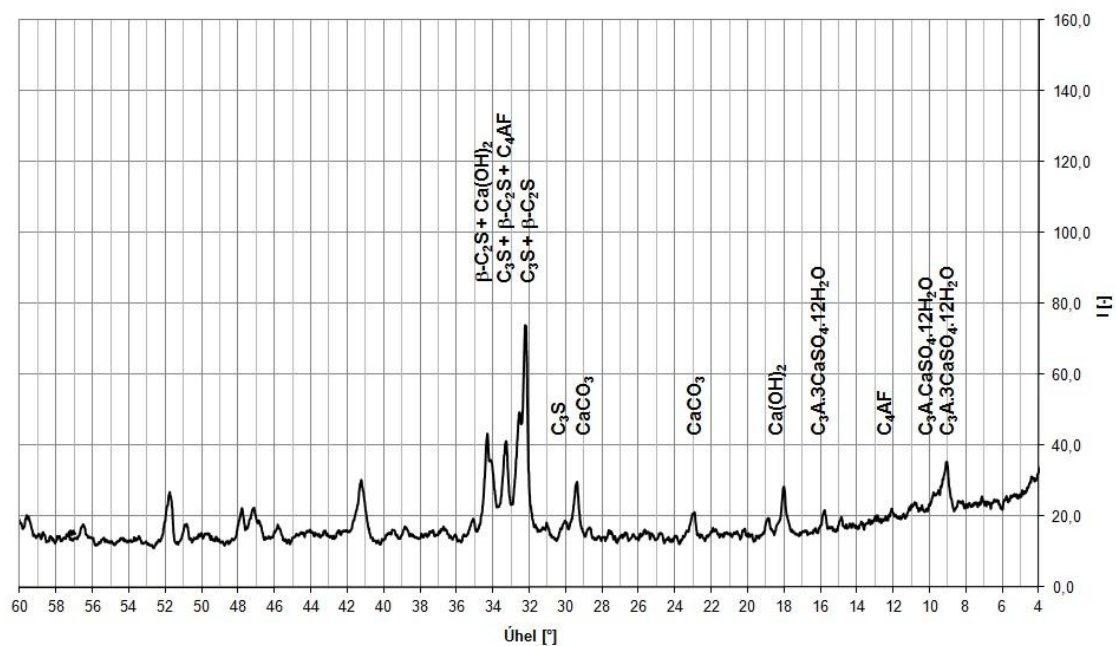
Obrázek 95: Rentgenogram – vzorek S6/5 – stáří 1 den



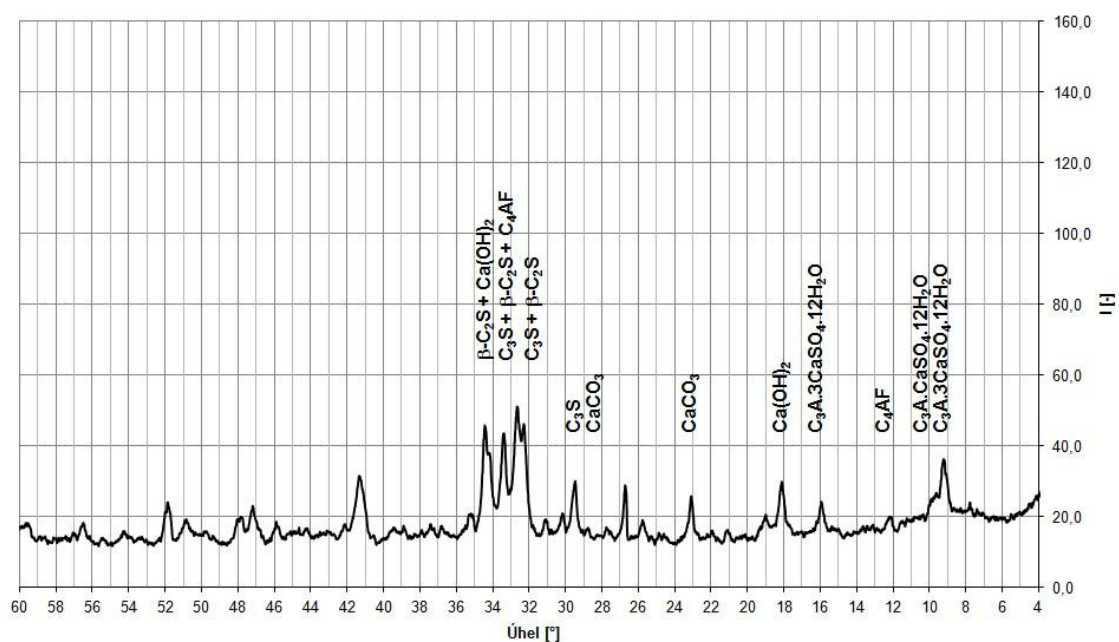
Obrázek 96: Rentgenogram – vzorek S6/7 – stáří 1 den



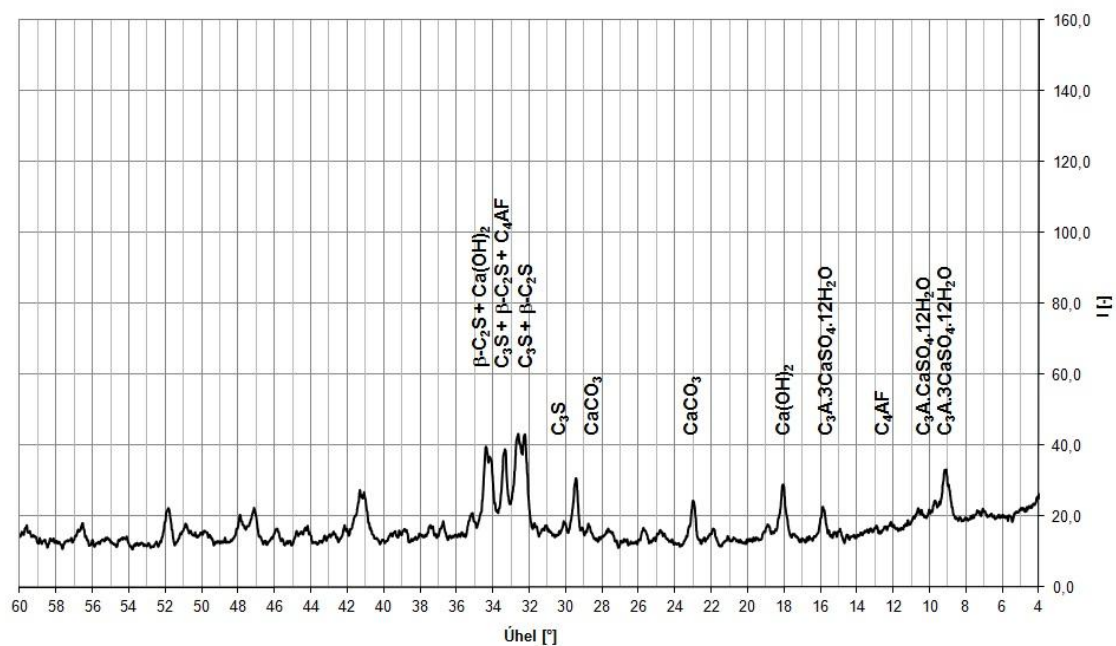
Obrázek 97: Rentgenogram – vzorek S6/9 – stáří 1 den



Obrázek 98: Rentgenogram – vzorek S8/5 – stáří 1 den



Obrázek 99: Rentgenogram – vzorek S8/7 – stáří 1 den



Obrázek 100: Rentgenogram – vzorek S8/9 – stáří 1 den

9. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- v první etapě prací měla většina slínek, získaných všemi třemi způsoby laboratorních výpalů, odlišné fázové složení od skladby, vypočtené dle Boguea z návrhu surovinových směsí. V případě vzorků S1 a S2 došlo totiž k tomu, že laboratoři, realizující přípravu surovinových směsí, byly dodány namísto fluidních popílků, používaných v předchozím roce, nově odebrané vzorky, jejichž chemismus se od původního poněkud lišil. Vzhledem k tomu, že byly použity loňské návrhy směšovací poměrů, bylo fázové složení dle nich vypálených slínek výrazně odlišné od vypočteného předpokladu. Co se týče vzorků řady S6, obsahovaly všechny tři vypálené slinky proti vypočtenému složení podstatně méně alitu a naopak podstatně více belitu. Na základě zpětného výpočtu obsahu SiO_2 z fázového složení vypálených slínek (27% SiO_2 ve slínku na rovnovážný stav, 26,3% SiO_2 ve slínku na nerovnovážný stav a 26,8% SiO_2 ve slínku z velkého výpalu) a jeho porovnání s obsahem SiO_2 vypočteným z návrhu surovinové směsi (19,7%) i se zpětným stanovením obsahu SiO_2 z výpočtu fázového složení dle Boguea (20,5%) lze soudit, že příprava surovinové směsi byla zatížena subjektivní chybou. Poměrně dobrá shoda fázového složení vypálených slínek s provedeným výpočtem dle Boguea pak byla shledána pouze u vzorků S3, S4 a S7. Na druhé straně lze konstatovat, že velmi dobrá shoda byla zřejmá ve fázovém složení každého navrženého slínku, vypáleného všemi třemi způsoby, tj. kontrolním výpalem do rovnovážného i do nerovnovážného stavu a velkým výpalem v superkantalové peci
- co se týče technologických vlastností cementů, připravených ze slínek vypálených v první etapě, je možno učinit následující závěry. Při dodržení požadavku na konstantní měrný povrch byly s výjimkou vzorku S8 a vzorku belického cementu S1 normové konzistence všech ostatních cementů přibližně stejné. U vzorku S1 byl určitý nárůst vodního součinitele způsoben přítomností vysokého obsahu Kleinova komplexu, hydratací přecházejícího na ettringit, a u vzorku S8 byl stejný konečný

efekt, a tím i vyšší vodní součinitel, vyvolán enormně zvýšeným obsahem C_3A . Výsledky zkoušky tuhnutí byly nejednoznačné, tudíž lze pouze konstatovat, že většinou byly v souladu s normovými požadavky na počátek a dobu tuhnutí. Objemová stálost všech vzorků byla velmi dobrá. Pevnosti cementů byly ve všech zkoušených případech v souladu s obsahem alitu v odpovídajícím slínku. Toto konstatování bylo prokázáno jako hodnověrné i přes to, že výsledky, získané v laboratořích ÚTHD, byly zatíženy systémovou chybou měření. Na základě kontrolně provedených stanovení v laboratořích cementárny Hranice lze dále konstatovat, že dosažené absolutní hodnoty pevností, zejména u vzorků S3, S4, a S8, byly dobré

- ze sledování hydratačního procesu výše popsaných vzorků cementů vyplynula především ta skutečnost, že obsah C_3A je zejména ve slínkách S6 a S8 natolik vysoký, že obvyklá 5% dávka sádrovce nedostačuje k jeho kompletnímu vyvázání na ettringit a monosulfát, a tudíž určitá jeho část hydratuje na minerál C_4AH_{13} . Tento stav je z důvodu objemové nestálosti vysoce rizikový, a proto pro další výzkum bylo pro tyto vzorky navrženo zvýšení dávky sádrovce na 7 a 9%
- ve druhé etapě prací byl proveden poloprovozní výpal vzorků S6 a S8 na laboratorním modelu rotační pece. Co do fázového složení obou získaných slínků bylo konstatováno, že výpal vzorku S6 proběhl lépe než vzorku S8. Slínek S6 obsahoval oproti vypočtenému předpokladu již jen o 8% méně alitu, kdežto slínek S8 vykázal tento rozdíl ještě ve výši 22%. Díky vlivu nerovnovážného výpalu oba slínky navíc vykázaly přítomnost určitého podílu nezreagovaného volného vápna
- vysoce pozitivním přínosem bylo prokázání odpařování síranových iontů, ke kterému došlo během poloprovozních výpalů obou slínků, a to převážně ve formě alkalických síranů. Z uvedeného vyplývá jednak ta skutečnost, že prakticky všechny vápenaté ionty, vázané ve fluidních popílcích do bezvodého síranu vápenatého (anhydritu) se využijí pro tvorbu slínkových minerálů, a dále i to, že zbylá část síranů (do 0,6%) další chování slínků prakticky neovlivní

- vzhledem k mimořádně vysokému obsahu C_3A byla při převodu obou slíneků na cement uskutečněna regulace tuhnutí třemi různými dávkami sádrovce, a to ve výši 5, 7 a 9 %
- technologické vlastnosti cementů, získaných z poloprovozně vypálených slíneků, vykazovaly přibližně stejné závislosti jako cementů, připravených z laboratorně vypálených slíneků. Navíc bylo prokázáno, že zvýšená dávka sádrovce vede ke snížení vodního součinitele, zlepšení objemové stálosti a zároveň i určitému zlepšení dosahovaných pevností.
- na základě sledování raného hydratačního stádia cementových past bylo dále zjištěno, že zvýšená dávka sádrovce minimalizuje až eliminuje přítomnost rizikové fáze C_4AH_{13} .

10. ZÁVĚR

V souladu s výzkumným zadáním byla v práci řešena problematika snížení emisí CO_2 při výpalu slínku portlandského cementu prostřednictvím parciální substituce vápence fluidními popílků. Bylo prokázáno, že uvedená problematika je tímto způsobem řešitelná, je však nutno přihlídnout k určitým okolnostem, daným specifickými vlastnostmi fluidních popílků.

Jde především o to, že převážná část CaO je ve fluidních popílcích vázána v bezvodém síranu vápenatém. Ten se během výpalu rozkládá, a vzniklé vápenaté ionty se uplatňují při tvorbě slínkových minerálů. Ovšem při nedostatečném sycení vápnem vznikají i při ostrých pálcích režimech přednostně níževápenaté minerály, tj. belit, ale vedle něho i Kleinův komplex. Ten pak může měnit chování takto připraveného cementu. Dalším důsledkem přítomnosti anhydritu ve fluidních popílcích je zvýšený podíl během výpalu uvolněných síranových iontů. Tyto by mohly změnou pecní atmosféry ovlivnit kinetiku i morfologii vznikajících slínkových minerálů. Jelikož se však v současné době předpokládá výpal slínku již jen v rotačních pecích s bypassem pro odťah chloridových a síranových odprašků, lze předpokládat, že riziko změny pecní atmosféry by se mělo minimalizovat. Tato hypotéza byla experimentálně prokázána poloprovozním výpalem na laboratorním modelu rotační pece, viz výše.

Další specifickou vlastností fluidních popílků je jejich poměrně nízký poměr mezi oxidem křemičitým a hlinitým. Z dlouhodobého sledování chemismu fluidních popílků z elektráren Hodonín, Tisová a Ledvice vyplynulo, že poměr mezi SiO_2 a Al_2O_3 se u filtrových popílků obvykle pohybuje v rozpětí 1,5 až 2 a u popílků ložových, ve kterých je vedle amorfni hlinitokřemičité fáze ve větší míře zastoupen křemen, v intervalu 2 až 2,2. Tato skutečnost pak může vyvolávat kvantitativní změny ve fázovém složení slínku jakož i provozní potíže, spojené se zvýšenou lepivostí surovinové směsi. Proto v případě navrhované substituce bude většinou nutná vedle železité i křemičitá korekce.

I přes uvedené problémy lze závěrem konstatovat, že dílčí substituce vápence fluidními popílků v surovinové směsi pro výpal slínku portlandského cementu je z hlediska chemicko mineralogického složení vstupních surovin i výsledného produktu možná a může vést až k 10% snížení emisí CO_2 . Zvláštní okolností pak zůstávají pouze otázky provozně technologického rázu, které by bylo třeba v každé cementárně individuálně dořešit.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [2] AUTOR NEUVEDEN. <http://www.hornictvi.info> [online]. [cit. 1.1.2013]. Dostupný na WWW: <http://www.hornictvi.info/techpam/podoli/podoli.htm>.
- [3] MAGRLA, Radek. *Náhrada strusky ve směsných cementech*, bakalářská práce. Brno 2010, 62 s. Vysoké učení technické v Brně Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.
- [4] Jirásek, J., Vavro, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [5] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny "1*. Brno: Vysoké učení technické, 1993. ISBN 8021405090, 9788021405097.
- [6] AUTOR NEUVEDEN. <http://www.hartl.cz> [online]. [cit. 1.1.2013]. Dostupný na WWW: http://www.hartl.cz/old_web/dr.html.
- [7] AUTOR NEUVEDEN. <http://queensminedesign.miningexcellence.ca> [online]. [cit. 1.1.2013]. Dostupný na WWW: <http://queensminedesign.miningexcellence.ca/index.php/Crushers>.
- [8] AUTOR NEUVEDEN. <http://www2.pspeng.cz> [online]. [cit. 1.1.2013]. Dostupný na WWW: http://www2.pspeng.cz/Attachment/CZ_Odrazove_kladivove_drtice_OKD.pdf
- [9] AUTOR NEUVEDEN. <http://www.mine-engineer.com> [online]. [cit. 1.1.2013]. Dostupný na WWW: <http://www.mine-engineer.com/mining/ballmill.htm>.
- [10] AUTOR NEUVEDEN. <http://www.nelsonmachinery.com> [online]. [cit. 1.1.2013]. Dostupný na WWW: <http://www.nelsonmachinery.com/nmi-mail042.htm>.
- [11] AUTOR NEUVEDEN. <http://www.hornictvi.info> [online]. [cit. 1.1.2013]. Dostupný na WWW: <http://www.hornictvi.info/prirucka/vapcem/vapcem.htm>

- [12] ČERNOCH, Petr. *Něco málo přísně tajných nepřesností o technologii v Cement Hranice a.s.*, Cement Hranice a.s., Hranice ,2007
- [13] DUDA, Wlter H. *Cement data-book*. Wiesbaden und Berlin : Bauverlag GmbH, 1985. 635 s. ISBN 3-7625-2137-9
- [14] KADLEC, Radomil. Bypass plynů pecní linky Cement Hranice a.s.. In *Informační zpravodaj*. 153 00 Praha 5 – Radotín., Na Cikáncce 2 : Výzkumný ústav maltovin Praha, s.r.o., 2006. s. 57-58.
- [15] STACHOVÁ, Jana. Snížení emisí CO₂ při výpalu portlandského slínku, diplomová práce. Brno 2011, 96 str. Vysoké učení technické v Brně Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.

SZENAM TABULEK

Tab. 1: Přehled nejdůležitějších složek slínku [4]	18
Tab. 2: Pevnost v tlaku portlandského cementu	40
Tab. 3: Emisní limity dle NV č. 354/2002 sb	43
Tab. 4: Chemické složení vstupních surovin v [%].....	53
Tab. 5: Skladba surovinových směsí, vypočtené moduly, stupeň sycení a fázové složení.....	57
Tab. 6: Fázové složení slínků z malých výpalů (mikroskopické stanovení).....	58
Tab. 7: Fázové složení slínků z velkého výpalu (mikroskopické stanovení)	60
Tab. 8: Technologické vlastnosti cementů ze slínků z velkého výpalu, laboratoře ÚTHD61	
Tab. 9: Pevnosti cementů ze slínků z velkého výpalu, laboratoře cementárny Hranice	63
Tab. 10: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S2	95
Tab. 11: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S3	95
Tab. 12: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S4	96
Tab. 13: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S6	96
Tab. 14: Kvantifikace hydratačních zplodin ve vzorku S8	96
Tab. 15: Porovnání vypočteného a skutečného chemismu poloprovozně vypálených slínků.....	98
Tab. 16: Fázové složení slínků z poloprovozního výpalu	99
Tab. 17: Technologické vlastnosti cementů z poloprovozního výpalu	100

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Cementárna v Praze – Podolí [2]	13
Obrázek 2: Proces tvorby belitu.....	15
Obrázek 3: Výřez binárního diagramu CaO-SiO_2 [3].....	25
Obrázek 4: Technologické schéma výroby	28
Obrázek 5: Čelistový drtič [6]	29
Obrázek 6: Kuželový drtič [7].....	29
Obrázek 7: Kladivoodrazový drtič [8]	29
Obrázek 8: Kulový mlýn [9].....	30
Obrázek 9: Loescheho mlýn [10].....	30
Obrázek 10: Schéma tepelného výměníku HUMBOLDT [11]	31
Obrázek 11: Schéma dvoustupňového Přerovského výměníku [11]	31
Obrázek 12: Schéma pětistupňového dvouvětrového Přerovského výměníku [12]	31
Obrázek 13: Schéma roštového chladiče typu Rekupol [13].....	32
Obrázek 14: Schéma roštového chladiče typu Fuller [13]	32
Obrázek 15: Schéma výroby cementu v Hranické cementárně	33
Obrázek 16: Velkolom Skalka	34
Obrázek 17: Pohled do kladivoodrazového drtiče.....	35
Obrázek 18: PHS - mostový škrabák.....	35
Obrázek 19: Surovinový mlýn.....	36
Obrázek 20: Rotační pec s částí tepelného výměníku	37
Obrázek 21: Cementová mlýnice.....	38
Obrázek 22: Možnosti redukce emisí znečišťujících látek ze stacionárního spalovacího procesu [13]	44
Obrázek 23: Laboratorná kulový mlýn	50
Obrázek 24: Superkantlová pec	50
Obrázek 25: Modelová rotační pec: délka 3,9 m, vnitřní průměr 0,15 m, výkon 2 kg slínku/hod.....	50
Obrázek 26: Blainův přístroj	51
Obrázek 27: Laboratorní míchačka	51
Obrázek 28: Formy na zkušební tělesa	51
Obrázek 29: Zatěžovací lis	51
Obrázek 30: Laboratorní míchačka	52
Obrázek 31: Formy na zkušební tělesa	52
Obrázek 32: Automatický Vicat.....	52
Obrázek 33: Zatěžovací lis	52
Obrázek 34: Rentgenogram filtrového fluidního popílku	55
Obrázek 35: Rentgenogram ložového fluidního popílku	55
Obrázek 36: Rentgenogram - vzorek S1 - stáří 1 den.....	64
Obrázek 37: Rentgenogram - vzorek S1 - stáří 2 dny.....	64
Obrázek 38: Rentgenogram - vzorek S1 - stáří 7 dnů.....	65
Obrázek 39: Rentgenogram - vzorek S1 - 14 dnů	65
Obrázek 40: Rentgenogram - vzorek S1 - 28 dnů	66

Obrázek 41: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 1 den.....	66
Obrázek 42: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 2 dny.....	67
Obrázek 43: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 7 dnů.....	67
Obrázek 44: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 14 dnů.....	68
Obrázek 45: Rentgenogram - vzorek S2 - stáří 28 dnů.....	68
Obrázek 46: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 1 den.....	69
Obrázek 47: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 2 dny.....	69
Obrázek 48: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 7 dnů.....	70
Obrázek 49: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 14 dnů.....	70
Obrázek 50: Rentgenogram - vzorek S3 - stáří 28 dnů.....	71
Obrázek 51: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 1 den.....	71
Obrázek 52: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 2 dny.....	72
Obrázek 53: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 7 dnů.....	72
Obrázek 54: Rentgenogram - vzorek S4 - stáří 14 dnů.....	73
Obrázek 55: Rentgenogram - vzorek S4 – stáří 28 dnů.....	73
Obrázek 56: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 1 den.....	74
Obrázek 57: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 2 dny.....	74
Obrázek 58: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 7 dnů.....	75
Obrázek 59: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 14 dnů.....	75
Obrázek 60: Rentgenogram - vzorek S6 - stáří 28 dnů.....	76
Obrázek 61: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 1 den.....	76
Obrázek 62: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 2 dny.....	77
Obrázek 63: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 7 dnů.....	77
Obrázek 64: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 14 dnů.....	78
Obrázek 65: Rentgenogram - vzorek S8 - stáří 28 dnů.....	78
Obrázek 66: Termogram - vzorek S2 - stáří 1 den.....	80
Obrázek 67: Termogram - vzorek S2 - stáří 2 dny.....	80
Obrázek 68: Termogram - vzorek S2 - stáří 3 dny.....	81
Obrázek 69: Termogram - vzorek S2 - stáří 7 dnů.....	81
Obrázek 70: Termogram - vzorek S2 - stáří 14 dnů.....	82
Obrázek 71: Termogram - vzorek S2 - stáří 28 dnů.....	82
Obrázek 72: Termogram - vzorek S3 - stáří 1 den.....	83
Obrázek 73: Termogram - vzorek S3 - stáří 2 dny.....	83
Obrázek 74: Termogram - vzorek S3 - stáří 3 dny.....	84
Obrázek 75: Termogram - vzorek S3 - stáří 7 dnů.....	84
Obrázek 76: Termogram - vzorek S3 - stáří 14 dnů.....	85
Obrázek 77: Termogram - vzorek S3 - stáří 28 dnů.....	85
Obrázek 78: Termogram - vzorek S4 - stáří 2 dny.....	86
Obrázek 79: Termogram - vzorek S4 - stáří 3 dny.....	86
Obrázek 80: Termogram - vzorek S4 - stáří 7 dnů.....	87
Obrázek 81: Termogram - vzorek S4 - stáří 14 dnů.....	87
Obrázek 82: Termogram - vzorek S4 - stáří 28 dnů.....	88
Obrázek 83: Termogram - vzorek S6 - stáří 1 den.....	88
Obrázek 84: Termogram - vzorek S6 - stáří 2 dny.....	89

Obrázek 85: Termogram - vzorek S6 - stáří 3 dny	89
Obrázek 86: Termogram - vzorek S6 - stáří 7 dnů.....	90
Obrázek 87: Termogram - vzorek S6 - stáří 14 dnů.....	90
Obrázek 88: Termogram - vzorek S6 - stáří 28 dnů.....	91
Obrázek 89: Termogram - vzorek S8 - stáří 1 den.....	91
Obrázek 90: Termogram - vzorek S8 - stáří 2 dny	92
Obrázek 91: Termogram - vzorek S8 - stáří 3 dny	92
Obrázek 92: Termogram - vzorek S8 - stáří 7 dnů.....	93
Obrázek 93: Termogram - vzorek S8 - stáří 14 dnů.....	93
Obrázek 94: Termogram - vzorek S8 - stáří 28 dnů.....	94
Obrázek 95: Rentgenogram – vzorek S6/5 – stáří 1 den	102
Obrázek 96: Rentgenogram – vzorek S6/7 – stáří 1 den	102
Obrázek 97: Rentgenogram – vzorek S6/9 – stáří 1 den	103
Obrázek 98: Rentgenogram – vzorek S8/5 – stáří 1 den	103
Obrázek 99: Rentgenogram – vzorek S8 /7 – stáří 1 den	104
Obrázek 100: Rentgenogram – vzorek S8/9 – stáří 1 den	104