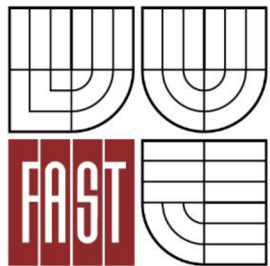




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

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

TVORBA AFT FÁZÍ PŘI HYDRATACI SMĚSNÉHO CEMENTU S FLUIDNÍM POPÍLKEM

MAKING AFT STAGES OF HYDRATION OF CEMENT MIXED WITH FLUIDIZED FLY ASH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MIROSLAV SKŘEČEK

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Miroslav Skřeček
Název	Tvorba AFt fází při hydrataci směsného cementu s fluidním popílkem
Vedoucí bakalářské práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2013
Datum odevzdání bakalářské práce	30. 5. 2014
V Brně dne 30. 11. 2013	

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

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

Podklady a literatura

PURNELL P., FRANCIS O.J., PAGE C.L.: Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement & Concrete Composites* 25 (2003) 857-860

MATSCHEI T., LOTHENBACH B., GLASSER F.P.: Thermodynamics properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1379-1410

SANTHANAM M., COHEN M.D., OLEK J.: Sulfate attack research – whither now? *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 845-851

HLAVÁČ, J., *Základy technologie silikátů*, 1. vydání. Praha: SNTL, 1981.

LACH, V., DAŇKOVÁ, M., *Mikrostruktura stavebních látek*, 2. vydání, VUT Brno, ISBN 80-214-0309-8.

Zásady pro vypracování

V rámci výzkumného řešení bude bakalářská práce orientována na úvodní studii podmínek laboratorní syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu. Práce bude provedena v souladu s následujícími pokyny:

- rešerše současného stavu poznání
- návrh a příprava ettringitu cestou hydratace synteticky připraveného Kleinova komplexu, 3CaO.Al₂O₃.CaSO₄
- návrh přípravy thaumasitu cestou hydratace potenciální obdoby Kleinova komplexu s izomorfní substitucí Si⁴⁺ za Al³⁺
- návrh potenciální přípravy thaumasitu hydrotermálním zpracováním stechiometrické směsi

kalciumpřípravy a CaSO₄ v prostředí kyseliny uhličitě

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

Předepsané přílohy

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

Abstrakt

Práce sleduje možnost využití fluidních popílků pro výrobu směsných cementů. Zabývá se tvorbou a projevem AFt fází při hydrataci směsných cementů. Orientuje se na studium podmínek laboratorní syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu.

Klíčová slova

Portlandský cement, portlandský směsný cement, fluidní popílek, AFt fáze, ettringit, yeelimit, thaumasit, ternesit

Abstract

The work focuses possibilities of using FBC ash for composite cements. This thesis is oriented on monitoring and making AFt stages of hydration of composite cements. It is oriented on laboratory preparing of synthetic ettringit and thaumasite.

Keywords

Portland cement, portland-composite cement, FBC fly ash, AFt phases, ettringite, yeelimate, thaumasite, ternesite

Bibliografická citace VŠKP

SKŘEČEK, Miroslav. *Tvorba Af_t fází při hydrataci směsného cementu s fluidním popílkem*. Brno, 2014. 57 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc..

Prohlášení:

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

V Brně dne 29.5.2014

.....
podpis autora
Miroslav Skřeček

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. za odborné a pedagogické vedení, dále Ing. Karlovi Dvořákovi, PhD. a všem zaměstnancům ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomáhali.

Obsah

ÚVOD.....	3
I. TEORETICKÁ ČÁST	4
1. PORTLANDSKÝ CEMENT	4
1.1 Suroviny pro výrobu cementu.....	4
1.2 Výpočet složení surovinové moučky	5
1.3 Výroba cementu	6
1.3.1 Úprava surovin	6
1.3.2 Výpal slínku	6
1.3.3 Mletí slínku	7
1.4 Fázové složení slínku.....	7
1.4.1 Trikalciumsilikát (alit) $C_3S - 3CaO \cdot SiO_2$	8
1.4.2 Dikalciumsilikát (belit) $C_2S - 2CaO \cdot SiO_2$	8
1.4.3 Trikalciumaluminát $C_3A - 3CaO \cdot Al_2O_3$	8
1.4.4 Tetrakalciumaluminátferit (brownmillerit) $C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	9
1.4.5 Další složky	9
1.5 Rozdělení cementů.....	10
1.6 Směsné portlandské cementy	11
1.6.1 Struska.....	12
1.6.2 Křemičité úlety	13
1.6.3 Popílek.....	13
1.6.4 Mikromletý vápenec.....	14
2. FLUIDNÍ POPÍLEK	14
2.1 Fluidní kotle	15
2.2 Fluidní kotle v ČR.....	16
2.3 Složení fluidního popílku.....	16
3. AFt FÁZE.....	17
3.1 Síranová koroze	18
3.2 Ettringit	19
3.2.1 Základní informace	19
3.2.2 Syntéza z yeelimitu	21
3.3 Thaumasit.....	22
3.3.1 Základní informace	22
3.3.2 Současný stav poznání přípravy thaumasitu	24

3.3.3	Syntéza z obdoby yeelimitu	24
II.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
	Cíl práce.....	26
1.	METODIKA PRÁCE.....	26
1.1	Syntetická příprava thaumasitu.....	27
1.2	Syntetická příprava ettringitu.....	28
2.	POSTUP PRÁCE.....	29
2.1	Syntetická příprava thaumasitu.....	29
2.2	Syntetická příprava ettringitu.....	30
3.	POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE	30
3.1	Použité suroviny	30
3.2	Použité přístroje	30
4.	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	31
4.1	Syntetická příprava thaumasitu.....	31
4.1.1	Výpal slínek	31
4.1.2	Hydratace slínek.....	43
4.2	Syntetická příprava ettringitu.....	47
4.2.1	Výpal slínku	47
4.2.2	Hydratace slínku.....	48
5.	DISKUZE VÝSLEDKŮ	49
6.	ZÁVĚR	51
	POUŽITÁ LITERATURA	52
	SEZNAM TABULEK	56
	SEZNAM OBRÁZKŮ	56

ÚVOD

Výroba portlandského cementu je jedním ze základních průmyslových oborů a hotový produkt, tedy cement, je nedílnou součástí dnešního stavebnictví. Historie výroby sahá do průmyslové revoluce a její počátky na našem území do období před zhruba 150 lety. Od té doby prošlo cementářství podstatnými změnami co do kvality i technologie výroby výsledného produktu.

V současné době, která na rozdíl od dřívějšíka respektuje v nesrovnatelně větší míře ochranu životního prostředí, se tento aspekt promítá i do cementářského průmyslu, kde se hledají především alternativy, jak snížit emise CO_2 vznikajícího při výpalu slínku. Jednou z možností je větší míra využití směsných portlandských cementů, u nichž je určitý podíl slínku substituován vhodnou příměsí. Ta by měla mít podobné vlastnosti jako portlandský slínek, případně některé jeho vlastnosti zlepšovat, ideálně obě tyto varianty skloubit. Ekonomicky efektivní je pro tento účel substituovat slínek vhodným vedlejším produktem z průmyslových výrob. Tímto způsobem lze zhodnotit i takový materiál, pro který není jiné vhodné využití, a tudíž předejít jeho ekologicky i ekonomicky nepříznivému skládkování. Jedním z takovýchto materiálů jsou popílků vzniklé při vysokoteplotním či fluidním spalování uhlí. Na rozdíl od vysokoteplotních popílků, které jsou dnes již chápány jako standardní sekundární surovina, jsou fluidní popílků kvůli chemicko-mineralogickému složení stále přijímány s určitou nedůvěrou.

Proto si i tato práce v návaznosti na grantové řešení klade za cíl studium podmínek syntetické přípravy AFt fází, ettringitu a thaumasitu. Jde o to, že minerál thaumasit, o kterém se začíná uvažovat jako o možném produktu dlouhodobých degradačních procesů směsných cementů s fluidním popílkem, je běžnými detekčními prostředky jen těžce odlišitelný od ettringitu, který vzniká při hydrataci těchto cementů jako primární, a tedy neškodný produkt. Tato práce se proto zabývá syntézou obou zmíněných AFt fází v co nejčistší podobě, díky které by bylo možné nalézt vzájemné rozlišující znaky a následně i exaktně popsat průběh potenciálního degradačního procesu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. PORTLANDSKÝ CEMENT

Portlandský cement je hydraulická maltovina, která vzniká vypálením přirozených surovin vhodného složení do jejich slinutí. Po smíchání s potřebným množstvím vody tuhne, tvrdne, nabývá pevností na vzduchu i pod vodou a je stálá na vzduchu, ve vlhkém prostředí i ve vodě. [1]

Slovo cement pochází z latinského „caementa“, čímž Římané označovali zdivo složené z kameniva a pojiva. Přídavné jméno „portlandský“ použil pro svůj cement jeho zakladatel Joseph Apsdin, jehož hotový produkt vyrobený z portlandského cementu se velmi podobal svou barvou a pevností tzv. portlandskému vápenci. [2] [3]

1.1 Suroviny pro výrobu cementu

Pro výrobu cementu jsou nejdůležitějšími surovinami vápenec jako zdroj CaO a jíly jako zdroj hydraulických oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3). Nejvhodnější jsou potom vápence slinité s obsahem 76 – 78 % CaCO_3 , které přímo hydraulické oxidy obsahují. V cementárnách se často využívají dva druhy vápenců, jeden vysokoprocentní a druhý s nižším obsahem CaCO_3 , které se ve vhodném poměru mísí. Vápence by neměly být příliš znečištěny magnezitem nebo dolomitem, neboť MgO způsobuje rozpínání po zatuhnutí cementu. Dále se musí sledovat obsah alkálií a síranů. [1]

Pokud v surovinách není dostatečné množství hydraulických oxidů, je nutné je ve vhodném množství doplnit. To se děje tzv. korekčními složkami, např. kyzovými výpalky (Fe_2O_3), bauxitem (Al_2O_3), případně jemně mletým křemenem (SiO_2). Tyto suroviny se společně mísí podle empirických vzorců. [2] [4]

Další složkou jsou zušlechťující přísady, které slouží ke zlepšení vlastností surovinové moučky. Z nich první skupinu tvoří intenzifikátory. Jejich výhoda spočívá ve schopnosti snížit viskozitu kapalné fáze, a tím i snížit teplotu výpalu až o 100 °C. Mineralizátory pak podporují tvorbu některého slinkového minerálu na úkor jiného, nejčastěji podporují tvorbu C_3S a potlačují C_2S . Nakonec ke zlepšení melitelnosti a hydraulických vlastností se mohou přidávat legující přísady. [5]

1.2 Výpočet složení surovinové moučky

Dlouhodobým empirickým sledováním surovinových mouček se ustálilo několik poměrů mezi hlavními oxidy CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ obsaženými v surovinách. Tyto rovnice slouží k vytvoření moučky s co nejvyšším množstvím hydraulických produktů a jejich vhodným poměrem. Ovlivníme jimi tedy chemické a fázové složení výsledného slínku. Na konečné vlastnosti cementu mají však vliv ještě další faktory, jako teplota výpalu, rychlost chlazení, jemnost mletí, přítomné nečistoty a další. [2]

Hydraulický modul

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

Hydraulický modul by se měl pohybovat mezi hodnotami 1,9 – 2,2. S rostoucím hydraulickým modulem roste obsah C₃S a C₃A, tedy minerálů majících při hydrataci vyšší vývin hydratačního tepla a vyšší počáteční pevnosti. Tyto cementy je nutno vypalovat na vyšší teploty a jsou méně odolné v agresivním prostředí. Naopak pokud je hydraulický modul menší než 1,7, dosahují takovéto cementy nižších pevností. [2] [4]

Silikátový modul

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

Optimální hodnoty vypočítané pomocí silikátového modulu by měly ležet v rozmezí intervalu 1,9 – 3,2. S jeho rostoucím trendem se zvyšuje obsah C₃S a C₂S, zhoršuje se palitelnost směsi a zvyšuje se teplota výpalu surovinové moučky. Takovéto cementy pomaleji tuhnou. [2] [4]

Aluminátový modul

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

Aluminátový modul se nejčastěji pohybuje v mezích 1,5 – 2,5. U bílých cementů dosahuje podstatně vyšších hodnot, a to až 8. Se zvyšujícím se aluminátovým modulem

rostou hydratační teplo a počáteční pevnosti, současně dochází k významnějšímu smrštění a snižuje se odolnost v agresivním prostředí. [4]

Stupeň sycení Lee-Parker

$$S_s = \frac{100 \cdot CaO}{2,80 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3}$$

Stupeň sycení je poměr mezi zjištěným skutečným obsahem CaO v použité vstupní surovině a jeho teoretickým maximálním obsahem potřebným ke tvorbě příslušných hydraulických oxidů. Jeho hodnota by se měla být vyšší nežli 93 %. [1]

1.3 Výroba cementu

K výrobě cementu se využívá několik metod, lišících se vlhkostí surovinové moučky při vstupu do pece. V České republice je v současné době pět cementáren a všechny k výrobě používají suchou metodu výroby v krátkých rotačních pecích. V Evropě se podíl suchého způsobu pohybuje kolem 90 %, proto je níže popsána pouze tato varianta. [6]

1.3.1 Úprava surovin

Vápence a zeminy se těží clonovými odstřely v povrchových etážových lomech, které se často nacházejí v blízkosti cementárny, do které jsou dopravovány v závislosti na vzdálenosti a terénu různými prostředky, dnes nejčastěji kolovou dopravou. Surovina se následně drtí v několikastupňové soustavě drtičů. Primární drtič bývá čelistového typu, po něm následuje sekundární drcení v kuželových, kladivových, odrazových, kladivo-odrazových nebo válcových drtičích. Poté se surovina mele nejčastěji v kulovém mlýně s ocelovými mlecími tělesy na požadovanou velikost. [1] [6]

1.3.2 Výpal slínku

Výpal surovinové směsi je zpravidla realizován na teplotu 1450 °C, směs se postupně vysušuje, předežívá, kalcinuje a slinuje, čímž vzniká slínek. Dnes jsou běžně používány pece rotační. Jsou to válcová zařízení, v mírném sklonu, délky 40 – 70 m pro suchou metodu výroby, které se otáčejí kolem své osy. Zevnitř jsou vyzděny žáruvzdornou vyzdívkou ze šamotu a v slinovacím pásmu chrommagnezitem, který se vyznačuje

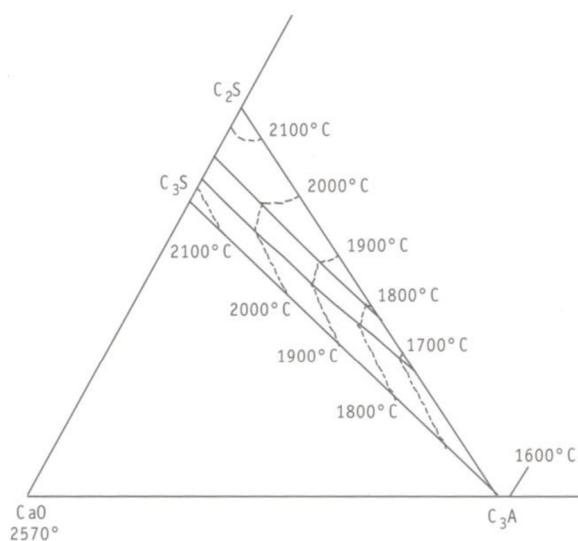
bazickým charakterem stejně jako vznikající slínek. Z vnější strany je chráněn ocelový plášť. Pece jsou doplněny soustavou výměníků a kalcinátorů, kterými prochází surovina před vstupem do pece. Zde se využívá teplo spalin, které se předává surovinové moučce. Spaliny putují opačným směrem než suroviny, čímž se snižuje ztrátové teplo. Po výpalu je potřeba slínek intenzivně chladit, aby vzniklo co nejvíce C_3S a zároveň co nejvíce vysoce reaktivní skelné fáze si uchovalo svůj charakter a nedocházelo k rekrystalizaci. Dnes nejčastěji používaným typem jsou chladiče roštové. Vyznačují se rychlým a efektivním chlazením při nízké spotřebě elektrické energie a nízkých pořizovacích nákladech. Chlazení se dosahuje proudem chladného vzduchu proudícím směrem nahoru přes vrstvu horkého slínku spočívající na roštu. [1]

1.3.3 Mletí slínku

Slínek se po vychladnutí mele v oběhových mlýnicích společně s regulátorem tuhnutí. Tím je obecně dihydrát síranu vápenatého, sádrovec, dnes velmi často používaný ve formě vedlejšího průmyslového produktu energosádrovce či chemosádrovce. Dalšími složkami mohou být minerální příměsi. [5] [6]

1.4 Fázové složení slínku

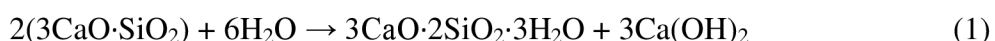
Portlandský slínek vzniká výpalem surovin do slinutí na teplotu $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hlavními fázemi jsou vápenaté křemičitany, hlinitany a hlinitoželezitany, tedy slínkové minerály C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF . Každá z těchto složek má své charakteristické vlastnosti.



Obr. 1: Oblast existence C_3S - C_2S - C_3A ve fázovém diagramu SiO_2 - CaO - Al_2O_3 [7]

1.4.1 Trikalciumsilikát (alit) $C_3S - 3CaO \cdot SiO_2$

Trikalciumsilikát je ve slínku portlandského cementu zastoupen v největším množství, cca 65%, a díky tomu je nositelem typických vlastností cementu. Vyznačuje se vysokou rychlostí tuhnutí, značným vývinem hydratačního tepla a vysokými pevnostmi, zejména počátečními. Alit je stálý nad teplotou 1250 °C, při nižších teplotách se rozkládá na β - C_2S a volné vápno CaO. Při rychlém chlazení ho však lze uchovat v nestabilním podchlazeném stavu. Hydratace alitu je ukončena z větší části již po 28 dnech: [5] [7]



1.4.2 Dikalciumsilikát (belit) $C_2S - 2CaO \cdot SiO_2$

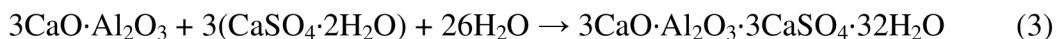
Belit je se svým obsahem cca 20 % druhým nejvýznamnějším slínkovým minerálem. Oproti alitu se vyznačuje nižší hydratační rychlostí, v jejímž důsledku dává jen nízké počáteční pevnosti. Ty se však v dlouhodobém horizontu takřka dorovnávají pevnostem alitu. Dalším významným rozdílem ve vztahu k alitu je nízké hydratační teplo a vyšší odolnost belitu vůči agresivnímu prostředí. Belit se vyskytuje ve čtyřech základních polymorfních modifikacích α , α' (blíže α'_H a α'_L), β a γ - C_2S . Vysokoteplotní modifikace α - C_2S přechází za teploty 1420°C na modifikaci β - C_2S , event. při velmi rychlém chlazení na α'_H - C_2S . Oblast termodynamické stability β - C_2S je ohraničena teplotou 675°C, kdy při pomalém chlazení přechází na stabilní modifikaci γ - C_2S , která je pro svoji mizivou hydraulicitu ve slínku portlandského cementu nežádoucí. Při rychlém chlazení je modifikace β - C_2S ve slínku zachována, a to v nestabilním podchlazeném stavu. Hydratace belitu je po kvalitativní stránce shodná s hydratací alitu, kvantitativně se liší obsahem vznikajícího hydroxidu vápenatého, portlanditu: [5] [7]



1.4.3 Trikalciumaluminát $C_3A - 3CaO \cdot Al_2O_3$

Trikalciumaluminát je nejrychleji hydratujícím slínkovým minerálem a současně i nejvýznamnějším zdrojem hydratačního tepla. Podílí se na počátečních pevnostech, jeho vliv na konečné pevnosti je malý. Je společně s MgO a skelnou fází součástí tmavé mezerní hmoty. Trikalciumaluminát reaguje s vodou natolik rychle, že bez provedené regulace tuhnutí prakticky znemožňuje zpracovatelnost cementu. Proto se při mletí slínku

k cementu přidává vždy sádrovec jako regulátor tuhnutí, který hydrataci C_3A zpomalí za tvorby ettringitu: [1] [5]



1.4.4 Tetrakalciumaluminátferit (brownmillerit) $C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

Jedná se o tuhý roztok C_2A a C_2F s poměrem mezi A:F = 1:1. Je to tzv. světlá mezerní hmota. Při hydrataci vznikají podobné produkty jako u C_3A s příměsí železa, avšak hydratace ferritové fáze je značně pomalejší. [5] [7]

1.4.5 Další složky

V menší míře jsou ve slínku přítomny i jiné složky. Jde jednak o volný oxid vápenatý, vzhledem k vysoké vypalovací teplotě ve slínku přítomný ve stavu přepalu. V této podobě je volné vápno málo reaktivní, čímž k jeho hydrataci dochází opožděně za současných objemových změn. Ze stejného důvodu se musí hlídat i obsah ve slínku dále přítomného MgO, který je limitován množstvím 5 %. Volné MgO se vyskytuje v podobě minerálu periklasu, který hydratuje obdobně jako volné vápno opožděně a za současných objemových změn. Z dalších vedlejších složek jsou ve slínku portlandského cementu zastoupeny alkálie, oxid fosforečný a nově, v důsledku používání alternativních paliv, ve zvýšené míře i chloridy. Obsah alkálií a chloridů je nutné udržovat na přijatelné výši, proto jsou dnes praktiky všechny pecní systémy osazeny bypassem, odvádějícím část kouřových plynů mimo výměník do odlučovačů odprašků, ve kterých jsou koncentrovány alkalické sírany a chloridy.[4]

Tab. 1: Fázové složení portlandského slínku [4]

Složky	Množství [%]	Hydratační teplo [kJ]
C_3S	35 – 65	500
β - C_2S	10 – 45	250
C_3A	4 – 20	860
C_4AF	3 – 15	420
MgO (volné)	< 5	840

1.5 Rozdělení cementů

Cementy se dělí podle normy ČSN EN 197-1 ed. 2 Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Norma definuje 5 druhů cementu označovaných římskou číslicí I – V, které se dále dělí na celkově 27 typů, lišících se složkami a jejich poměry. Dále se cementy třídí do 6 různých pevnostních tříd podle svých vlastností po hydrataci. Norma rozlišuje pevnostní třídu 32,5, třídu 42,5 a třídu 52,5. Hodnota udává pevnost v tlaku cementu na zlomcích trámečků po 28 dnech. Pokud má cement rychlý nárůst pevností, značí se písmenem R, v opačném případě se značí písmenem N. [8] [9]

Tab. 2: Druhy cementů podle ČSN EN 197-1 ed. 2 [9]

Druh cementu	Název cementu
CEM I	portlandský cement
CEM II	portlandský směsný cement
CEM III	vysokopecní cement
CEM IV	pucolánový cement
CEM V	směsný cement

Látky přidávané k portlandskému cementu nazýváme příměsemi a podle jejich schopnosti reagovat s vodou je rozdělujeme na:

Latentně hydraulické látky – samy o sobě netuhnou, netvrdnou a nevykazují žádnou vaznost. Použijeme-li při jejich aplikaci aktivační přísadu tzv. budič, budou se chovat jako látky hydraulické. [1]

Pucolány – jsou to látky amorfni povahy na bázi amorfniho SiO_2 nebo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, které po smíchání s vodou samy o sobě netuhnou, netvrdnou ani s přidavkem budiče. Ve vodném prostředí jsou však schopny reakce s vápennými ionty, jejichž produktem jsou látky obdobného složení jako hydratační zplodiny portlandského cementu. [1]

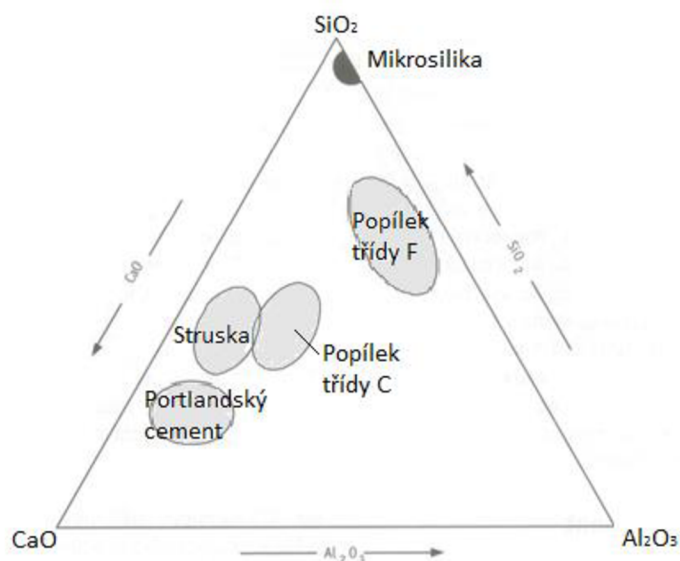
Inertní látky – tyto látky netuhnou ani netvrdnou po smíchání s vodou a nevykazují žádnou vaznost. Podstata jejich přidavku do cementu spočívá v jejich granulometrii, zvyšujeme jimi podíl jemných frakcí a využíváme je k vyplnění struktury a zvýšení hutnosti cementového tmele.

1.6 Směsné portlandské cementy

Podstata směsných portlandských cementů spočívá v nahrazení části portlandského slínku jinou vhodnou surovinou. Tou jsou vedlejší produkty z výroby nebo přírodní materiály. Hlavní složkou těchto cementů stále zůstává portlandský slínek, jehož množství je alespoň 65 %, který doplňujeme jinou složkou, případně více složkami. Pokud množství dalších složek dosahuje hmotnostního množství 6 – 20 % značí se písmenem A, je-li mezi 21 – 35 %, značí se písmenem B. Výjimkou jsou křemičité úlety, které jsou limitovány maximální hodnotou 10 % obsahu. [9]

Tab. 3: Portlandské směsné cementy dle ČSN EN 197-1 ed. 2 [9]

	Označení	Slínek [%]	Doplňující složky [%]	
Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	Struska
	CEM II/B-S	65-79	21-35	
Portlandský cement s křemičitým úletem	CEMII/A-D	90-94	6-10	Křemičitý úlet
Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94	6-20	Pucolán přírodní
	CEM II/B-P	65-79	21-35	
	CEM II/A-Q	80-94	6-20	Kalcinovaný
	CEM II/B-Q	65-79	21-35	
Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	6-20	Popílký křemičité
	CEM II/B-V	65-79	21-35	
	CEM II/A-W	80-94	6-20	Popílký vápenaté
	CEM II/B-W	65-79	21-35	
Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T	80-94	6-20	Kalcinovaná břidlice
	CEM II/B-T	65-79	21-35	
Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80-94	6-20	Vápenec TOC ≤ 0,2
	CEM II/B-L	65-79	21-35	
	CEM II/A-LL	80-94	6-20	Vápenec TOC ≤ 0,5
	CEM II/B-LL	65-79	21-35	
Portlandský směsný cement	CEM II/A-M	80-94	6-20	Více složek
	CEM II/B-M	65-79	21-35	



Obr. 2: Existenční oblast příměsí ve fázovém diagramu $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [7]

1.6.1 Struska

Struska je vedlejší nekovový produkt z hutnické výroby. Jako příměs do cementu se využívá jemně mletá granulovaná vysokopecní struska, která vzniká při výrobě surového železa. Vstupními surovinami přicházejícími do vysoké pece jsou železná ruda, koks a struskotvorná přísada, kterou je vápenec. Vápenec na sebe váže hlušinu obsaženou v železné rudě. Žhavá vytékající struska se ihned zchlazuje zkrápním vodou, tím se zabraňuje krystalizaci, a struska si zachovává převážně amorfni strukturu, které musí být ve strusce vhodné pro použití do cementu minimálně dvě třetiny. [7]

Struska vykazuje latentně hydraulické vlastnosti. Skládá se po mineralogické stránce z amorfni fáze a dále krystalických fází, kterými jsou gehlenit C_2AS , ackermanit C_2MS_2 , melilit (tuhý roztok gehlenitu a ackermanitu), merwinit C_3MS_2 , monticellit CMS , belit $\beta\text{-C}_2\text{S}$, wollastonit $\beta\text{-CS}$. [1]

Vhodnost strusek se posuzuje podle tzv. stupně bazicity, který se porovnává s hodnotou 1. V případě, že je hodnota větší, je struska vhodná jako příměs do cementu, v opačném případě se používá např. pro výrobu umělého pórovitého kameniva. [7]

$$M_z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} > 1$$

Portlandský cement s příměsí strusky je odolný proti agresivnímu prostředí, struska pomaleji hydratuje než portlandský cement, takže se snižuje teplota cementového tmele při hydrataci. Pro betonáž je tedy vhodný při vysokých teplotách nebo pro masivní konstrukce. [11]

1.6.2 Křemičité úlety

Křemičité úlety neboli mikrosilika je vedlejší produkt vznikající při výrobě ferosilicia FeSi nebo křemíku Si v elektrických obloukových pecích. Zde dochází k redukci křemene při teplotě kolem 1750 °C a vzniká plyn SiO₂, který následně kondenzuje a je zachycován v odlučovačích. Na 1 t vyrobeného ferosilicia připadá přibližně 0,2 – 0,3 t odpadního křemičitého úletu. [12]

Zrna křemičitých úletů jsou velmi malé kulovité částice o průměru pohybujícím se mezi 0,1 – 1 μm, a tudíž o velkém měrném povrchu okolo 20 000 m²·kg⁻¹. Měrná hmotnost bývá v rozmezí 2200 - 2300 kg·m⁻³. Jelikož suroviny vstupující do výroby jsou velmi čisté, chemické složení mikrosiliky je vysokoprocentní SiO₂ v amorfni formě s obsahem minimálně 85 %. [7]

Výhoda mikrosiliky je spjata s velikostí zrn, která jsou zhruba 100x menší než zrna cementu. Mikrosilika je schopna vyplnit póry cementového tmele, takže dochází ke zvýšení hutnosti. Zvyšuje se pevnost a odolnost proti agresivním látkám tím, že se snižují difuzní vlastnosti. Při hydrataci zrn mikrosiliky se zvyšuje spotřeba vody, takže se mikrosilika často používá ve spojení se superplastifikátory. [7]

1.6.3 Popílek

Klasický vysokoteplotní popílek je vedlejší produkt při spalování. Pro cementářské účely se využívá popílek z tepelných elektráren, ve kterých se spalují tuhá paliva při teplotách pohybujících se mezi 1400 – 1600 °C. Jedná se tedy o zbytky, které jsou společně s kouřovými plyny odváděny z kotle a zachycují se v elektrostatických nebo mechanických odlučovačích. [9]

Norma ČSN EN 197-1 ed. 2 rozlišuje podle chemického složení dva druhy popílků. Rozhodující složkou je množství CaO. Prvním je křemičitý popílek, který je složen z SiO₂, Al₂O₃, v menší míře potom z Fe₂O₃ a CaO, kterého musí být méně než 10 %. Tento typ

popílku vzniká z kvalitnějšího černého uhlí. Naopak vápenatý popílek obsahuje více jak 10 % CaO, dále SiO₂, Al₂O₃. [10]

Zrna popílku mají pravidelný kulovitý tvar s hladkým povrchem velikosti řádově 0,1 mm, pouze výjimečně jsou zrna porušena. Mineralogicky jsou hlavními fázemi amorfní SiO₂, dále krystalická fáze mullit, 3Al₂O₃.2SiO₂, a krystalické modifikace SiO₂, tj. křemen, cristobalit, event. tridymit.

Popílek svou redistribucí zrn může vylepšovat křivku zrnitost kameniva. Vyšším množstvím jemných částic se zlepšuje čerpatelnost a zpracování betonové směsi. Dále příznivě působí na vývin hydratačního tepla. [7]

1.6.4 Mikromletý vápenec

Jemně mletý vápenec je příměs, která vzniká drcením nebo mletím vápenců. Vápenec je hornina, v níž největší zastoupení má klencový minerál kalcit, CaCO₃. Textura vápenců je celistvá až zrnitá, biogenního nebo chemického původu. Zrna vápence jsou díky své velikosti schopna vyplňovat prostor mezi produkty hydratace cementu, tím zhutňují strukturu cementového tmele. [1]

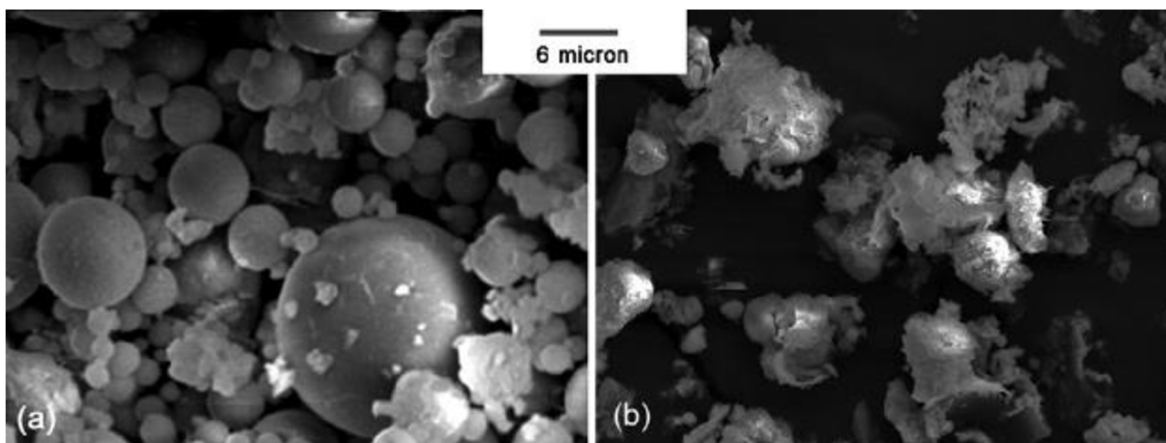
Norma ČSN EN 197-1 uvádí několik požadavků na vápence. Obsah uhličitanu vápenatého musí být nejméně 75 % hmotnostních. Množství jílu ve vápenci, zjištěné pomocí adsorpce methylenové modři, musí být menší než 1,2 g/100g. Kromě toho pro portlandský cement s vápencem musí být obsah organického uhlíku menší než 0,20 % pro označení LL a menší než 0,50 % pro označení písmenem L. [10]

Mikromletý vápenec zlepšuje soudržnost a zpracovatelnost, snižuje riziko odlučování vody. V cementech s přítomností vápenců se dosahuje stejných konečných pevností jako u portlandského cementu, pouze se jejich růst zpomalí. [13]

2. FLUIDNÍ POPÍLEK

Fluidní popílek je vedlejší produkt při procesu fluidního spalování. Tato metoda se využívá při spalování v tepelných elektrárnách k výrobě elektrické energie a v teplárnách. V tzv. fluidním kotli dochází ke spalování ve fluidní vrstvě, která je ve vznosu a chová se podobně jako tekutina, odtud název fluidní. Teplota spalování se pohybuje kolem 850 °C, takže jsou výrazně eliminovány škodlivé oxidy obsažené v palivu. [14]

S rostoucím trendem důrazu na ekologické hledisko chodu elektráren a nutnosti hledat efektivní způsob odsíření vzrůstá význam fluidního spalování a s ním spojená produkce fluidního popílku. Jedná se o materiál kvalitativně podobného chemického složení jako u portlandského slínku. Současné normy použití fluidního popílku jako příměsi do cementu nedovolují. Obsahují zvýšeného množství síranů, s čímž je spojeno riziko síranové koroze. [15]

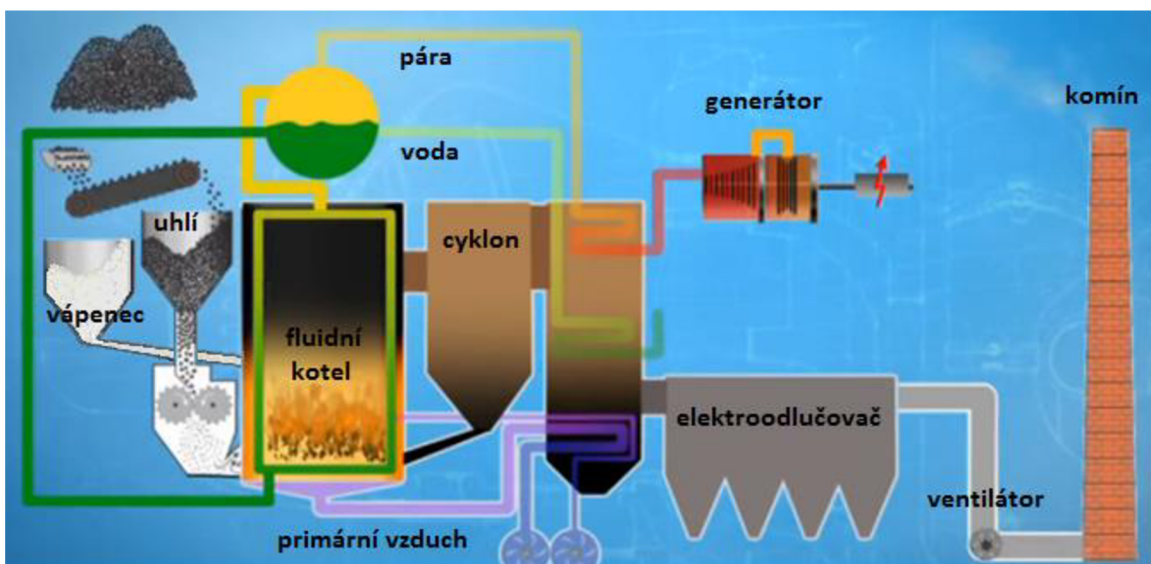


Obr. 3: Zrna vysokoteplotního popílku (a) a fluidního popílku (b) [16]

2.1 Fluidní kotle

Fluidní kotel je zařízení, ve kterém se ve fluidním loži při teplotách 800 – 850 °C spaluje mleté uhlí společně s vápencem. Tato směs doslova vře a víří díky přívodu proudu primárního vzduchu, který se vhání z trubek ve spodní části kotle. Z důvodu stabilizace této fluidní vrstvy se přidává inertní příměs, kterou bývá křemičitý písek. Při spalování palivo vyhořívá z více než 90 %. Vápenec reaguje s oxidem siřičitým přímo v kotli a vzniklý tuhý produkt se stává součástí popela. Díky nižší teplotě spalování než u klasického vysokoteplotního způsobu vzniká i podstatně méně oxidů dusíku. Z kotle odchází ve srovnání s klasickým vysokoteplotním spalováním jen 3 % oxidů síry a 25 % oxidů dusíku NO_x . [17]

K výhodám fluidního spalování tedy patří možnost dávkování vápence a jeho homogenizace ve fluidní vrstvě s palivem, takže není potřeba instalovat další odsiřovací zařízení za kotlem. Další výhodou je redukce emisí NO_x v důsledku nižší teploty spalování. Naopak nevýhodami je zvýšená náročnost na granulometrii paliva. [18]



Obr. 4: Schéma fluidního kotle [19]

2.2 Fluidní kotle v ČR

Na území České republiky jsou v současné době čtyři elektrárny, které k procesu odsíření využívají fluidní metodu nebo alespoň některé z kotlů v elektrárně jsou fluidního typu. Všechny tyto elektrárny patří společnosti ČEZ, a. s., která je vybudovala mezi lety 1993 až 1998, kdy došlo v rámci zvýšení ekologického hlediska k výstavbě odsiřovacích systémů ve všech elektrárnách této společnosti. [20]

Dohromady tedy pracuje na našem území sedm elektrárenských fluidních kotlů o celkovém parním výkonu 1890 t/h a elektrickém výkonu 510 MW. Svým výrobním potenciálem v rámci společnosti se jedná o závody malého až středního významu. [20]

Tab. 4: Elektrárny s fluidními kotly v ČR [20]

Elektrárna	Počet kotlů a jejich výkon
Tisová I	2 kotle – 171 a 12,8 MW
Poříčí II	2 kotle – 55 a 55 MW
Ledvice	1 kotel – 110 MW
Hodonín	2 kotle – 50 a 55 MW

2.3 Složení fluidního popílku

Od klasického vysokoteplotního popílku popsaného v předešlém textu se fluidní popílek liší rozdílnou teplotou v kotli při spalování paliva, čímž se liší i složení těchto dvou druhů popílků. Dále je vlivem přímého odsíření kouřových plynů v kotli v popílku vyšší

zastoupení síry. Vápenec se již rozkládá a vzniká tuhý produkt, který na sebe váže oxid siřičitý. [21]

Díky těmto vlastnostem fluidní popílek obsahuje amorfni hlinitokřemičitou fázi, křemen, nerozpustný anhydrit CaSO_4 II, volné vápno 15 – 35 %, které je přítomno jako měkce pálené a je tedy velmi reaktivní, případně po navlhnutí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a karbonatami CaCO_3 . Pro fluidní popílky je též charakteristický nízký obsah taveniny. Po smíchání s vodou tuhne a tvrdne. Vznikají termodynamicky nestabilní minerály jako ettringit a sádrovec. [14] [15]

Fluidní popílky se dělí na dva typy. První z prostoru ohniště se nazývá ložový, jehož maximální velikost zrna je 2 mm a střední velikost 0,25 mm. Při eventuálním použití do cementu by se musel společně mlít. Obsahuje vyšší podíl síranů a volného vápna. Druhým typem jsou úletové popílky. Jejich maximální velikost zrna je 0,25 mm a střední velikost 0,05 mm. Díky této jemnosti při mletí úletového popílku společně s dalšími složkami nastane problém, protože svojí tlumicí kapacitou zabraňuje domílání ostatních zrn. [22]

3. Aft FÁZE

Aft fáze je pojmenování skupiny fází, pro které platí, že písmeno A odpovídá molekule oxidu hlinitého Al_2O_3 , F molekule oxidu železitého Fe_2O_3 a t je značka pro tři molekuly s kationtem Ca^{2+} s anionty nejčastěji SO_4^{2-} nebo CO_3^{2-} , které můžeme obecně zapsat ve tvaru $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x se pohybuje v intervalu 0 – 2. Nejvýznamnějším představitelem je minerál ettringit, který lze zapsat v odpovídajícím tvaru $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jenž se vyskytuje v cementu při jeho hydrataci. Často se do skupiny Aft fází řadí i takové minerály, kde je substituován kation Ca^{2+} nebo Al^{3+} , nejznámějším příkladem je minerál thaumasit $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{CO}_3) \cdot (\text{SO}_4)$. Obě tyto fáze představují produkty tzv. síranové koroze v cementovém tmelu. Mezi další Aft fáze jmenujme uhličitanový analog ettringitu $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nebo obdobu thaumasitu se substitucí křemíku za hořčík minerál jouravskit $\text{Ca}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{CO}_3, \text{SO}_4)_2$. [23]

3.1 Síranová koroze

Síranová koroze se projevuje tvorbou objemných sloučenin v pórovém systému cementového tmele, kde vyvolává vnitřní napětí a má neblahý vliv na jeho trvanlivost. Expanzivní účinky jsou většinou připisovány ettringitu, zkráceně $C_6A\bar{S}_3H_{32}$, v případě vysoké koncentrace síranů sádrovci $C\bar{S}H_2$, což jsou přímé produkty reakce mezi síranovými ionty a produkty hydratace cementu. Obecně platí, že v prvotních fázích síranového útoku dochází k určitému zpevnění betonu nebo malty, jelikož tvořící se minerály vyplňují pórovou strukturu a zvyšují tak hutnost. S postupem koroze však dochází k narušování struktury, tvorbě mikrotrhlin za současného snížení pevnosti, které mohou vést až k celkové destrukci. [24] [25]

Dalším produktem síranové koroze, za současné přítomnosti uhličitánů, je minerál thaumasit $C_3S\bar{C}\bar{S}H_{15}$. Vzniká převážně při nižších teplotách pod $15\text{ }^\circ\text{C}$. Degradace cementového tmele končí přeměnou na kaši.



Obr. 5: Degradace konstrukce po dlouhodobém vystavení působení thaumasitu [26]

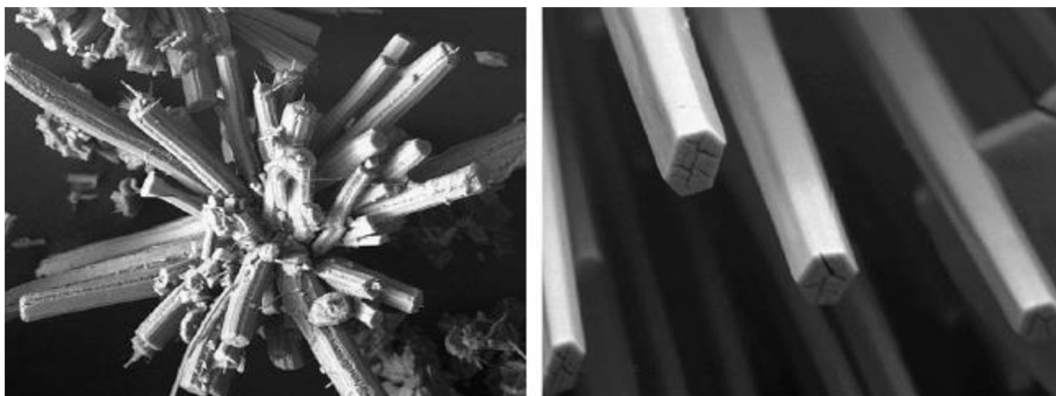
Pro studium rizika síranové koroze je nutné vhodně simulovat v laboratorních podmínkách takové podmínky, jaké působí na konstrukci v reálném prostředí. Například studie [20] poukazuje na skutečnost, že většina zkoušek odolnosti proti síranům se provádí uložením vzorku do roztoku se zdrojem síranů. V reálné konstrukci však dochází k soustavnému odpařování vody a následnému vlhčení a změnám teplot, což má horší následky pro odolnost konstrukce. V této souvislosti uvádí studie sledování rozdílu mezi působením pravidelných změn vlhkosti a soustavného ponoření. Dochází k závěru, že 1 rok střídání vlhkosti odpovídá 8 letům stálého ponoření.

Sledování míry poškození na reálné konstrukce je do značné míry problematické. Nejsme schopni rozlišit jednotlivé vlivy, které v dané situaci na konstrukci působí. Jelikož ke změnám vlhkosti dochází v největší míře na vnější části konstrukce, je nejpostiženějším místem právě vnější povrch. [24] Pro studium konstrukcí se tedy nabízí použít tvrdoměrných zkoušek, případně měření ultrazvukem, které mohou být zdrojem cenných informací. Jedná se však o zkoušku s nutností přípravy kalibračních vzorků. [25]

3.2 Ettringit

3.2.1 Základní informace

Ettringit je minerál $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, který krystaluje v šesterečné soustavě. Tvrdost se udává v rozmezí 2 – 2,5 dle Mohse, hustota je $1,77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Co se týče morfologie, vytváří ettringit šesterečné hranoly nebo jehlicovitá vlákna. Krystaly mají dva odlišné prvky: sloupy $\{\text{CA}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ a kanály $\{(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{6-}$. Poprvé byl objeven v roce 1876 v Německu. [27] [28]



Obr. 6: Mikrostruktura ettringitu [29]

Tento minerál se tvoří během prvních stádií hydratace cementu, kdy sírany, které jsou záměrně složkou cementů, reagují se zrny slínku a vytvářejí vrstvičku na povrchu C_3A a C_4AF , čímž zabraňují jejich kontaktu s vodou za tvorby tzv. primárního ettringitu.



Po několika dnech se spotřebují veškeré volné sírany a ettringit se přeměňuje na monosulfát.



Ettringit však může vznikat i později, v tomto případě mluvíme o ettringitu sekundárním. Ten vzniká v již zatvrdlém cementovém tmelu, v jeho pórovém systému.

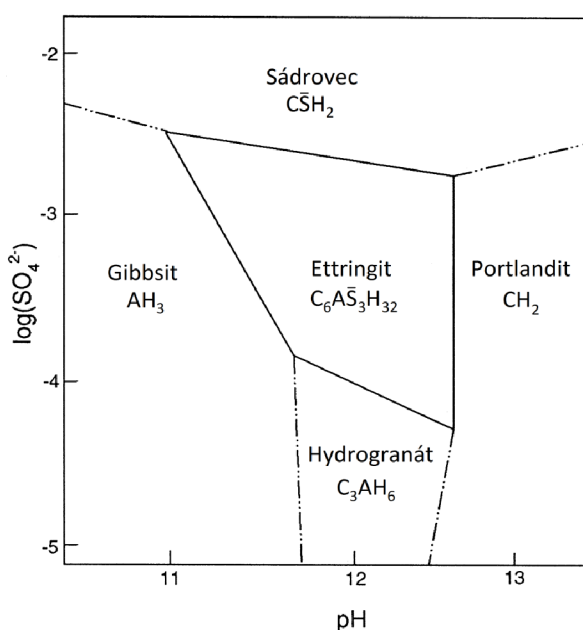
Krystaly mají tenký podlouhlý tvar a vyplňují prostor. Pokud jsou při svém vzniku prostorově omezeny, vytváří se vnitřní pnutí a dochází k drcení a tvorbě trhlin. V extrémních případech poté ke zhroucení struktury. [9] [30]

Tvorba sekundárního ettringitu může být iniciována z několika důvodů. Prvním je vysoká teplota během hydratace cementu v souvislosti s vývinem hydratačního tepla nebo s proteplováním betonu. V tomto případě se tvoří monosulfát na úkor ettringitu, takže vysoká teplota 60 – 70 °C zpomaluje tvorbu primárního ettringitu. Po snížení teploty se opět začne tvořit ettringit. Okolní prostředí již tvoří zatvrdlá struktura a dochází k vnitřnímu pnutí.

Další možností je přítomnost síranů přímo ve složkách betonu, které opožděně reagují, anebo přítomnost síranů transportovaných z vnějšího prostředí. Vnitřní pocházejí například z cementu, ze zpomalovačů tuhnutí, ve výrazně menší míře z kameniva nebo záměsové vody. Vnější jsou transportovány v roztocích. Tyto sírany mohou reagovat s hydratovanými kalciumalumináty obsaženými v cementu:



Dalšími faktory, které tvorbu sekundárního ettringitu ovlivňují, jsou přítomnost mikrotrhlin, které mohou vznikat v důsledku tepelného smršťování, dále střídání vlhkostí a vysoký obsah alkálií v betonu, které hrají důležitou roli stability ettringitu při vysoké teplotě. Stabilita ettringitu závisí na více faktorech jako je již zmíněná teplota anebo hodnota pH (ettringit je stabilní při pH 10,7 – 13,0). [31]



Obr. 7: Existenční oblast ettringitu [28]

Jako ochrana betonových konstrukcí proti tvorbě sekundárního ettringitu se uvádí použití cementu s nízkým obsahem C_3A , na který by se sírany vázaly. Dalším faktorem je vodní součinitel. Při nízkém vodním součiniteli je cementový tmel hutnější. [32]

3.2.2 Syntéza z yeelimitu

Kleinův komplex je minerál $Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$, též známý pod názvem yeelimit, dále jen $C_4A_3\bar{S}$. Při hydrataci se přeměňuje na ettringit. Byl objeven v 60. letech panem Kleinem, podle kterého nese název. Druhé jméno je odvozeno od prvního přírodního naleziště v Izraeli, v místech s názvem Har Ye'elim a Nahal Ye'elim poblíž Černého moře nalezeného v roce 1984. Krystalizuje v soustavě kubické, je bílý až čirý a jeho hustota je $2,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [33]

Yeelimit je hlavní složkou rozpínavého vápenatého hlinitosíranového cementu značeného zkratkou CSA. Rozpínavý cement je velmi rozšířen v Číně, kde jeho roční výroba překračuje 10^6 t. Vyrábí se obdobně jako klasický portlandský slínek v rotačních pecích při teplotě přibližně $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Po mletí má jinou vnitřní strukturu, je více pórovitý a jednotlivé póry mají větší rozměry. Díky tomu velmi rychle hydratuje a přeměňuje se na ettringit. Již v raném hydratačním stádiu dochází k jeho tvrdnutí a náběhům pevností. K jeho výhodám v porovnání s klasickým portlandským slínkem patří nižší teplota při výpalu a s tím spojená nižší spotřeba tepla na výrobu. Dále obsahuje méně vápence v surovinové moučce, při výpalu se tedy kalcinací vápence uvolní méně CO_2 . CSA slínek po hydrataci je odolný, uvádí se hlavně výborná odolnost proti mořským vodám. [34] [35]

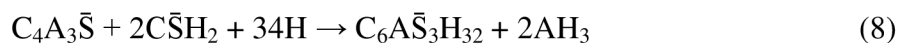
Yeelimit byl již v rámci výzkumu našeho ústavu připravován, a to ze dvou různých surovinových směsí. První se skládala z hlinitanového cementu a sádrovce $\text{CaSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve stechiometrických poměrech. Druhá směs byla složena z korundu Al_2O_3 , vápence CaCO_3 a sádrovce $\text{CaSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obě tyto směsi byly vypáleny při teplotě $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Ve vypálené surovině byla následně potvrzena přítomnost yeelimitu. Dále došlo k hydrataci po dobu 24 hodin a byla ověřena tvorba ettringitu. [36]

Přítomnost ettringitu v $C_4A_3\bar{S}$ pastách přímo souvisí s množstvím vody při hydrataci. Pokud je přidáno méně, než vyžaduje stechiometrický poměr, změní se množství a morfologie ettringitu. Z molárních hmotností vychází poměr mezi kapalnou a pevnou fází rovný hodnotě 0,6. V tomto případě si krystaly ettringitu uchovávají pro něj typickou

podobu vláken. V práci [37] byl zvolený poměr kapalná/pevná fáze 0,4. Vzniklo menší množství ettringitu a morfologie jeho zrn byla lupínková.



Maximální tvorba ettringitu při přidání sádrovce během hydratace



V CSA cementech je yeelimit dominantní složkou, ne však jedinou.

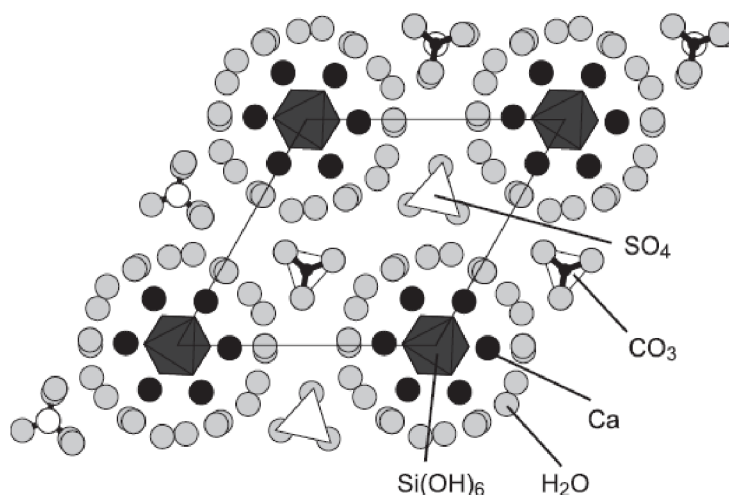


Další studie popisuje průběh hydratace $C_4A_3\bar{S}$ v závislosti na hodnotě pH roztoku. Byly zvoleny dva roztoky, a to 4% Na_2CO_3 a $NaOH$ 8 mol/l. V obou případech došlo k výrazně rychlejší hydrataci a uvolnění většího množství hydratačního tepla, než při hydrataci referenčního vzorku ve vodě. Ovšem pevnosti po uplynutí obou časových hranic dosáhly nižších hodnot než vzorek referenční. [37]

3.3 Thaumazit

3.3.1 Základní informace

Thaumazit je minerál $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$, který krystaluje v hexagonální soustavě stejně jako ettringit. Poprvé byl popsán panem Nordenskiöldem v roce 1878. Jeho tvrdost je 3,5 dle Mohse a hustota $1,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. [38]

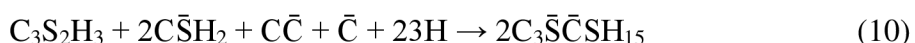


Obr. 8: struktura thaumasitu [39]

Thaumazit je výsledkem síranové koroze při nízkých teplotách 0 – 15 °C, ideálně však pod 5 °C. To se připisuje zvyšující se rozpustnosti vápenatých solí při nižších

teplotách a skutečnosti, že křemík je v thaumasitu přítomný jako oktaedricky koordinovaný $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, což pro něj není typické. Je vytvořený z vápenatých hydratovaných křemičitanů v cementu C-S-H gelů, kde je křemík tetraedricky koordinovaný. Kleberovo pravidlo tvrdí, že s klesající teplotou se zvyšuje koordinační číslo, takže při nízké teplotě se koordinační sféra křemíku zvyšuje a může dojít ke tvorbě $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. [40] Při nižších teplotách se tvorba thaumasitu urychluje, není však nutností, existují i případy vzniku za zvýšených teplot. Thaumasit je na rozdíl od ettringitu stabilní až do teploty 110 °C. [41]

Podmínkou pro tvorbu thaumasitu je přítomnost hlavní pojivové složky cementu hydratovaných kalciumsilikátů, tedy C-S-H gelů, dále síranových a uhličitánových iontů za dostatečného množství vody a nízká teplota. Tato reakce probíhá pomalu a je potřeba 6 měsíců až 1 rok, aby vzniklo významnější množství thaumasitu. [41]



Další možností je vytvoření z ettringitu v přítomnosti C-S-H gelů a reaktivního oxidu uhličitého v podobě vápence nebo atmosférického CO_2 v přítomnosti Ca^{2+} , kdy dojde ke tvorbě thaumasitu.



Při tvorbě thaumasitu tedy dochází k napadení kalciumsilikátů, tedy hlavních složek cementu. C-S-H gely se přeměňují na mazlavou bílou hmotu, která pozbývá pevností, dochází ke tvorbě trhlin a odlupování povrchových vrstev. [42]

Podmínkou tvorby thaumasitu je přítomnost uhličitánů. Jejich významným zdrojem může být například vápencové kamenivo, ale hlavně směsné portlandské cementy s příměsí mletého vápence, který se přidává jako filler. V článku [43] se sleduje obsah vápence v cementu, který má neblahý dopad na vlastnosti cementového tmele. S rostoucím množstvím vápence roste i množství thaumasitu. Na druhou stranu je však nutné říci, že thaumasit se při stejném zkoušení nacházel i ve vzorcích z portlandského cementu bez příměsí, avšak v menším množství.

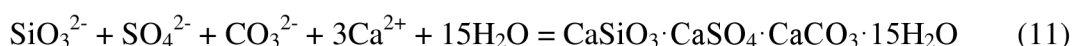
Práce [44] sleduje vliv různých křemičitých slinkových minerálů na tvorbu thaumasitu. Porovnává směs A z monoklinického alitu $\text{C}_{54}\text{S}_{16}\text{AM}$ a belitu C_2S v poměru 50:50 a směs B z triklinického alitu C_3S . Směsi byly homogenizovány s uhličitánem vápenatým v 60 ml roztoku MgSO_4 o koncentraci 0,42 % SO_4^{2-} při teplotě 5 °C a trvale míchány po dobu 100 dnů. Následně se směs vysušila a provedla se rentgenová difrakční analýza. Ve vzorku A byla zjištěna přítomnost ettringitu i thaumasitu a zbytkový vápenec,

ve vzorku B je přítomen pouze sádrovec s vápencem ve větším množství než ve vzorku A. Při hydrataci triklinického C_3S se vytváří rozdílné produkty nežli při hydrataci monoklinického nebo při hydrataci belitu.

3.3.2 Současný stav poznání přípravy thaumasitu

V literatuře se setkáváme s pokusy o syntézu thaumasitu přesně ve stechiometrickém poměru z $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, amorfního SiO_2 a $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ nebo z C_3S a C_2S s $CaCO_3$ a $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve vodě při nízké teplotě. Obě tyto metody vedou v konečném stádiu k tvorbě produktů s určitým zastoupením thaumasitu. [40]

S podstatně vyšší čistotou synteticky vyrobeného thaumasitu se setkáváme při syntéze pomocí tzv. Strubleho metody. Syntéza byla provedena ze dvou roztoků. První roztok obsahoval CaO , druhý směs Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 a Na_2CO_3 . Následně byly společně smíchány ve stechiometrických poměrech dle rovnice:



Vzorky byly uchovávány při teplotě $0 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Po 4 měsících byly zjištěny krystaly thaumasitu, nicméně spolu s thaumasitem byl pozorován vápenec a amorfní křemičitan vápenatý. I po 24 měsících bylo pozorováno množství nečistot. Dále byly provedeny úpravy této metody s cílem urychlit a zvýšit tvorbu thaumasitu. Došlo se k závěru, že mírný nadbytek síranů oproti stechiometrickému poměru vede k rychlejší tvorbě thaumasitu. Čistý thaumasit byl získán po přibližně 15 měsících. [45]

Z těchto poznatků vyplývá, že syntéza thaumasitu je časově náročný proces.

3.3.3 Syntéza z obdoby yeelimitu

Jako potenciální obdoba yeelimitu byl určen minerál ternesit $Ca_5(SiO_4)_2(SO)_4$, někdy uváděný i pod názvem sulfospurit, a to zejména v anglojazyčné literatuře. Tento minerál má tvrdost v rozmezí 4,5 – 5 dle Mohse, krystalizuje v soustavě kosočtverečné. Vyskytuje se ve více barevných odstínech, zejména zelené, dále světle modré, hnědé, případně je bezbarvý. [46]

$C_5S_2\bar{S}$ se může v malém množství vyskytovat v CSA cementech stejně jako yeelimit, ve větší míře však bývá zastoupen v BCSEA cementech, což je obdoba vápenatých hlinitosíranových cementů s přidavkem belitu. Uvádí se, že ternesit je pomalu hydratující fáze, která nepřispívá k pevnostem a trvanlivosti. Jiné zdroje však tvrdí, že má předpoklady

mít podobné vlastnosti jako má yeelimit. $C_5S_2\bar{S}$ má lepší hydraulické vlastnosti nežli $\beta-C_2S$. [47]

V literatuře se uvádí, že byla provedena syntéza $C_5S_2\bar{S}$ z belitu $\beta-C_2S$ a anhydritu $C\bar{S}$. Výpal proběhl na teplotu 1200 °C po dobu 2 hodin. O poměru vstupních složek se zdroj nezmiňuje. [48]



II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cíl práce

Předkládaná bakalářská práce je součástí řešení grantového zadání Vliv fluidního popílku na termodynamickou stabilitu hydraulických pojiv, zaměřeného na sledování vlivu fluidních popílků na tvorbu, resp. potenciální transformaci AFt fázi v průběhu dlouhodobé hydratace směsného cementu s fluidním popínkem. V rámci tohoto zadání je konkrétním cílem bakalářské práce studie problematiky syntetické přípravy minerálu ternesitu jako potenciálního analogu minerálu yeelimitu. Jelikož hydratací yeelimitu dochází ke tvorbě ettringitu, předpokládá se, že hydratací ternesitu v prostředí nasyceného roztoku CO₂ by mělo analogicky dojít ke tvorbě thaumasitu. K syntéze ternesitu je tedy nutné uskutečnit návrh a experimentální odzkoušení optimální skladby jakož i režimu výpalu surovinové směsi.

1. METODIKA PRÁCE

Náplň výše citovaného grantového zadání vzešla jako reakce na negativní kritiku oponenta disertační práce, zabývající se využitím fluidních popílků do směsného cementu [49]. V rámci této kritiky oponent uvedl, že v celé Evropě není jediným výrobcem pórobetonu doporučena malta nebo tmel, který by nebyl testován na tvorbu thaumasitu, což dal do příčinné souvislosti s přítomností fluidních popílků v suchých maltových směsích, kde údajně vytvářejí podmínky pro dodatečnou tvorbu thaumasitu, a tím degradaci zatvrdlé malty. Jelikož při hydrataci fluidního popílku vzniká jako primární, a tudíž zcela neškodný produkt ettringit, jehož krystalografie i morfologie se natolik podobá thaumasitu, že běžnými mikrostrukturálními postupy jsou obě fáze takřka neodlišitelné, vyvstává otázka, jak lze tvorbu thaumasitu vedle anebo z ettringitu vůbec testovat.

Na základě uvedeného je první část grantového zadání zaměřena na syntetickou přípravu ettringitu a thaumasitu za účelem vyhledání možných rozlišovacích znaků. V rámci předkládané bakalářské práce bylo proto uskutečněno vyhodnocení v předchozí studii získaných výsledků z oblasti syntetické přípravy thaumasitu a následně byl proveden návrh dalšího možného postupu přípravy včetně jeho experimentálního ověření. Dále bylo

těž v návaznosti na předchozí studii realizováno laboratorní ověření syntetické přípravy ettringitu.

1.1 Syntetická příprava thaumasitu

Pro syntetickou přípravu thaumasitu byly v předchozí studii navrženy tři možné způsoby:

- výpal trojsložkové surovinové směsi na bázi CaCO_3 , SiO_2 a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ do nerovnovážného stavu a následná hydratace vzniklého produktu
- výpal dvojsložkové surovinové směsi na bázi CaCO_3 a SiO_2 do nerovnovážného stavu a následná hydratace vzniklého produktu za přítomnosti zředěné kyseliny sírové či alkalických síranů
- přímá hydrotermální syntéza trojsložkové surovinové směsi do rovnovážného stavu za zvýšeného tlaku, ale jen nepříliš zvýšené teploty v atmosféře CO_2 .

Výpalem ad a) trojsložkové surovinové směsi za různých směšovacíh poměrů a různých pálicích režimů vznikal poměrně často slínek, v němž byl identifikován minerál ternesit, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$. Vyhodnocením tohoto výsledku se dospělo k závěru, že ternesit by mohl být hledaným analogem yeelimitu, a obdobně jako hydratací yeelimitu vzniká ettringit, mohl by hydratací ternesitu v uhličitě vodě vznikat thaumasit.

Proto byly dříve realizované návrhy surovinových směsí, viz vzorky A1 a A2 rozšířeny o takovou skladbu, která stechiometricky odpovídá složení ternesitu s mírným přebytkem vápna ke karbonataci kyselinou uhličitou při potenciální tvorbě thaumasitu, (vzorky A4, A5), viz tab. 5.

Tab. 5: Stechiometrické poměry v navržených surovinových směsích

Označení vzorku	Látkové množství daného oxidu [mol]		
	CaO	SiO ₂	SO ₃
Vzorek A1	3	1	1
Vzorek A2	5	1	1
Vzorek A4	7	2	1
Vzorek A5	6	2	1

Pro výpal slínku byly výchozími složkami surovinových směsí vápenec p.a. o čistotě 99 %, amorfni SiO_2 (mikrosilika) o čistotě 96 % a sádrovec s obsahem účinné

složky 98,6 %. Reálné dávkování uvedených složek je pro jednotlivé vzorky uvedeno v tab. 6.

Tab. 6: Dávkování jednotlivých složek surovinových směsí

Označení vzorku	Obsah složky [%]		
	CaCO ₃	SiO ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Vzorek A1	45,77	14,30	39,93
Vzorek A2	62,80	9,81	27,39
Vzorek A4	66,70	13,90	19,40
Vzorek A5	62,54	15,65	21,82

Surovinové směsi byly vypáleny mezními režimy 1250 °C/7 hod a 1150 °C/1hod, které na základě dříve dosažených výsledků byly navrženy jako potenciální termodynamické ohraničení oblasti tvorby ternesitu a dále středním pálicím režimem 1250 °C/1 hod. Výpaly byly uskutečněny v superkantalové peci jednak v normální pecní atmosféře a jednak v atmosféře SO₂, která byla realizována pomocí sádrovce, uloženého společně se vzorky do pecního prostoru.

Vybrané vzorky po výpalu byly hydratovány v přebytku vody nasycené CO₂ za normálního atmosférického tlaku a teploty pod 7 °C.

1.2 Syntetická příprava ettringitu

Příprava ettringitu principiálně spočívala ve výpalu minerálu yeelimitu (Kleinova komplexu), 3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄ a jeho následné hydrataci v přebytku vody za normálních laboratorních podmínek. Pro výpal yeelimitu byla zvolena třísložková surovinová směs (vzorek K1), sestávající z vápence p.a., vysokoprocentního sádrovce a korundu p.a.. Při obsahu účinné složky CaCO₃ = 99 %, Al₂O₃ = 100 %, CaSO₄·2H₂O = 98,6 % dávkování jednotlivých složek činilo:

Vzorek K1: 38,44 % CaCO₃ + 39,21 % Al₂O₃ + 22,35 % CaSO₄·2H₂O

Surovinová směs byla vypálena v muflové peci v předchozí studii optimalizovaným pálicím režimem 1200 °C/ 3 hod.

2. POSTUP PRÁCE

2.1 Syntetická příprava thaumasitu

Suroviny pro přípravu jednotlivých směsí byly nejprve vysušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C vyjma sádrovce, který byl kvůli zamezení potenciální dehydrataci vysušen při teplotě 50 °C. Následně byly vysušené suroviny v předepsaných poměrech naváženy na laboratorních vahách s přesností na $\pm 0,01$ g. Poté byly smíchány s acetonem do podoby tekuté suspenze a společně zhomogenizovány v kulovém nerezovém planetovém mlýnku při 600 ot/min po dobu 20 minut. Závěrem přípravy byly pomleté suroviny sušeny v laboratorní sušárně po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C a poté uloženy do uzavíratelných ZIP sáčků, ze kterých byly odebírány pro jednotlivé výpaly.

Pro každý výpal byly vzorky vloženy v množství 12 g do platinových kelímků a zhutněny ručním pěchováním. Sádrovec, pokud byl do pece vkládán pro vytvoření atmosféry SO₂, byl v množství 25 g volně vsypán do samostatného platinového kelímku. Platinové kelímky se vzorky a event. se sádrovcem byly umístěny do platinové misky a takto vloženy do laboratorní pece. Sledování složení pecní atmosféry bylo uskutečněno analyzátozem kouřových plynů, jehož sonda byla ještě před výpalem zavedena šachtou do pece. Při vlastním výpalu probíhal nárůst teploty na předem zvolenou teplotu rychlostí 10 °C/min, zvolená teplota pak byla udržována po předem zvolenou dobu izotermické výdrže. Po ukončení izotermické výdrže byly vzorky ihned vyjmuty z pece a zchlazeny pomocí stolního ventilátoru. Aby nedošlo k reakci volného vápna s CO₂ či vzdušnou vlhkostí, byly vypálené slínky uloženy do exsikátoru, odkud byly odebírány pro jednotlivé analýzy či k následné hydrataci.

Mineralogické složení a morfologie slínek byla určována pomocí RTG-difrakční analýzy a elektronové rastrovací mikroskopie.

Hydratace slínek byla realizována v zařízení, komerčně označovaném Soda Stream. Vlastní postup byl realizován tak, že vzorek příslušného slínku byl nejprve rozdružen v kulovém nerezovém planetovém mlýnku při 600 ot/min po dobu 10 minut a poté byl vsypán do láhve objemu 1 litru naplněné vodou, která byla ochlazená na teplotu 7 °C. Následně byla voda v láhvi nasycena pomocí přístroje Soda Stream oxidem uhličitým a láhev byla uložena do chladničky temperované na teplotu 5 °C. Hydratované vzorky byly odebírány po předem zvolených termínech pro stanovení mineralogického složení RTG-

difrakční analýzou. Zahuštění vzorků před analýzou bylo realizováno odfiltrováním vody přes filtrační papír č. 388.

2.2 Syntetická příprava ettringitu

Úprava a výpal surovinové směsi pro přípravu yeelimitu probíhal stejným způsobem, jak je uvedeno výše. Vlastní hydratace yeelimitu byla uskutečněna vsypáním vypáleného a rozdušeného slínku, viz výše, do nádoby s přebytkem vody z vodovodního řadu. Nádoba se vzorkem byla exponována volně v laboratorním prostředí, úprava vzorku před RTG-difrakční analýzou byla obdobná jako úprava hydratovaného ternesitu.

3. POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE

3.1 Použité suroviny

K přípravě vzorků byly použity tyto suroviny:

- Uhličitan vápenatý srážený p.a. CaCO_3 :
čistota deklarovaná výrobcem 99 %, chloridy = 0,05 %, sírany = 0,05 %
- Hydratovaný síran vápenatý PREGIPS $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - průmyslový sádrovec od firmy Precheza a.s. :
čistota 98,6 %
- Mikrosilika RW Füller SiO_2 – křemičité úlety od firmy RW silicium GmbH:
čistota 96 %
- Oxid hlinitý Al_2O_3 – korund:
čistota 100 %

3.2 Použité přístroje

- Váhy KERN KB s váživostí $600 \pm 0,01$ g
- Planetový mlýnek FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy z nerezové oceli
- Horkovzdušná sušárna BINDER ED, APT line II
- Superkantlová laboratorní pec CLASIC

- Mlýnek McCrone Micronising Mill
- Rentgenový difraktometr Empyrean PANalytical
- Elektronový mikroskop REM Tescan MIRA3 XMU

4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

4.1 Syntetická příprava thaumasitu

4.1.1 Výpal slínek

Mineralogické složení vypálených slínek bylo sledováno pomocí RTG-difrakční analýzy. V rentgenogramech vzorků byly identifikovány níže uvedené minerály:

- anhydrit II, CaSO_4 ($d_{\text{hkl}} = 3,87, 3,49, 3,118 \text{ \AA}$)
- volné vápno, CaO ($d_{\text{hkl}} = 2,778, 2,405, 1,701 \text{ \AA}$)
- belit, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 2,778, 2,740, 2,607 \text{ \AA}$)
- ternesit, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 2,83, 2,85, 2,565 \text{ \AA}$)

Pálicí režim 1250 °C / 7 hodin pecní atmosféra SO₂

Výpal slínek režimem 1250/7 v pecní atmosféře SO₂ byl realizován ve dvou šaržích. Při obou výpalech byl sledován obsah SO₂ v pecní atmosféře, který činil 200 ppm, tj. 571 mg/m³. Jelikož hustota plynného SO₂ činí 0,00297 mg/cm³, lze konstatovat, že koncentrace par SO₂ v pecním prostředí byla poměrně nízká. Důvodem je to, že při rozměrech pícky 0,2x0,2x0,35 m a navážce 25 g sádrovce se za zvoleného pecního režimu rozložilo pouze 0,086% $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

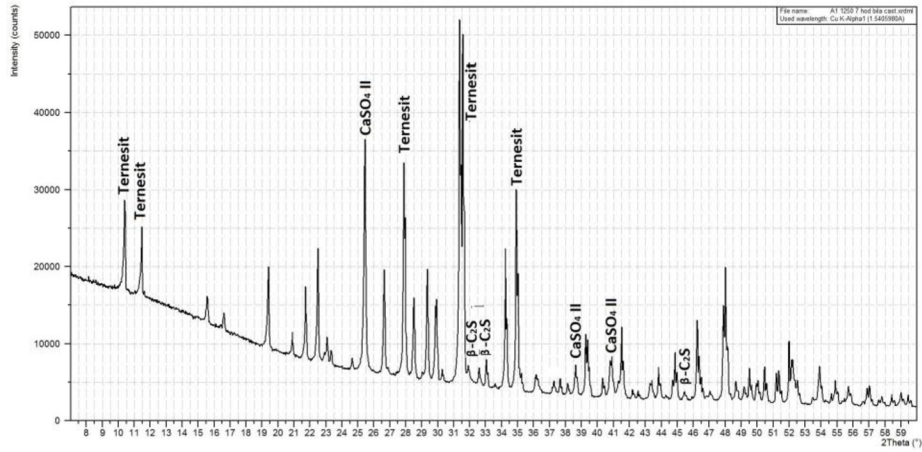
I. Šarže

Rentgenogramy vzorků A1, A2 a A4 vypálených v 1. šarži jsou uvedeny na obr. 12. Jelikož při výpalu slínku A1 bylo pozorováno odlišné zbarvení středu a okrajů vzorků, viz obr. 11, byly obě části analyzovány zvlášť.

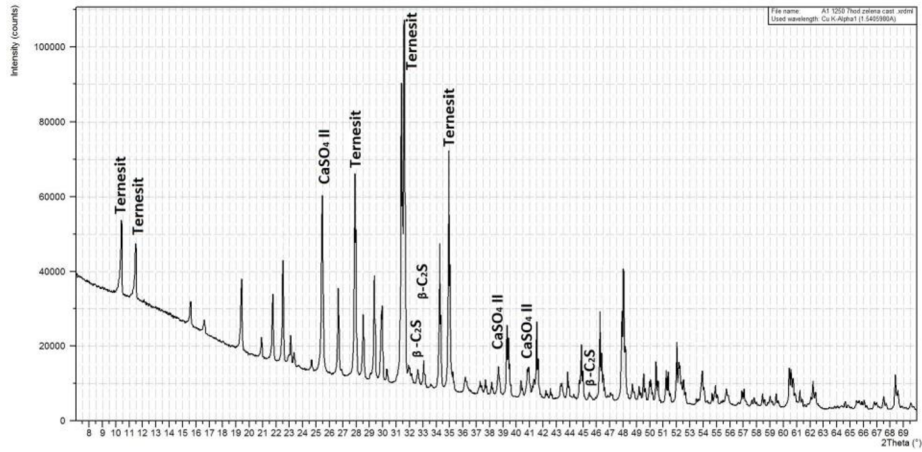


Obr. 9: vzorek A1, pálicí režim 1250/7, bílá část

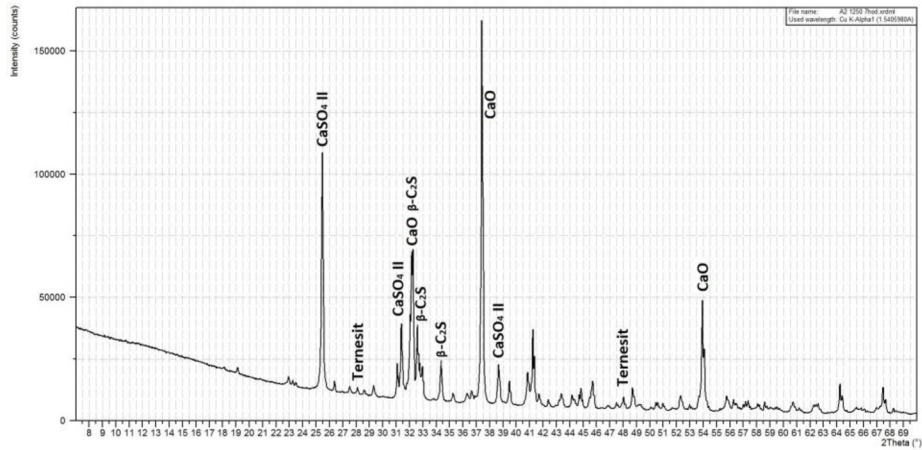
Vzorek A1 1250/7 bílá část



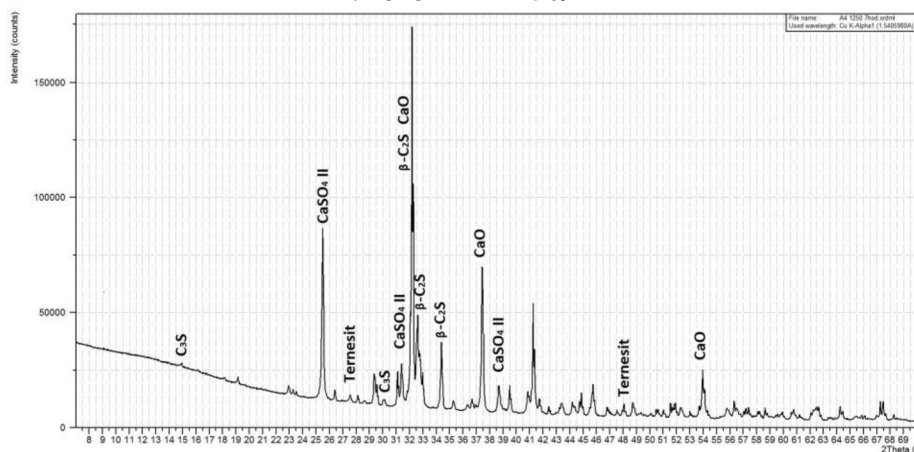
Vzorek A1 1250/7 zelená část



Vzorek A2 1250/7



Vzorek A4 1250/7



Obr. 10: Rentgenogramy slínek I. šarže vypálených režimem 1250/7 v postředi SO₂

Oba vzorky A1 (zelená i bílá část) o molárním poměru CaO:SiO₂:SO₃= 3:1:1 vykázaly shodné mineralogické složení. Difrakce o nejvyšší intenzitě náležely ternešitu, v pořadí nižší anhydritu II. Vedle nich vzorek A1 patrně obsahoval i akcesorické množství belitu.

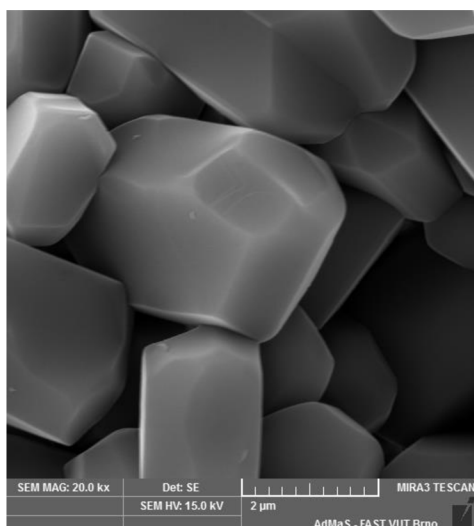
Ve vzorku A2 o molárním poměru CaO:SiO₂:SO₃= 5:1:1 náležely dominantní difrakční linie anhydritu II a volnému CaO. Vedle uvedených byla identifikována i přítomnost akcesorického množství belitu a téměř zanedbatelné množství ternešitu.

Vzorek A4 o molárním poměru CaO:SiO₂:SO₃= 7:2:1 obsahoval ve srovnání se vzorkem předchozím méně anhydritu II, podstatně méně volného vápna, naopak více belitu a nepatrně vyšší množství ternešitu.

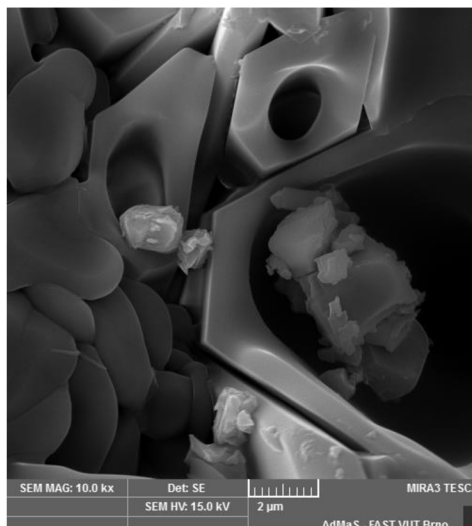
Pro posouzení možných rozdílů bílé a zelené části slínku A1 byly obě části v dalším podrobeny elektronové rastrovací mikroskopii, viz snímky na 13.

Bílá část

a)

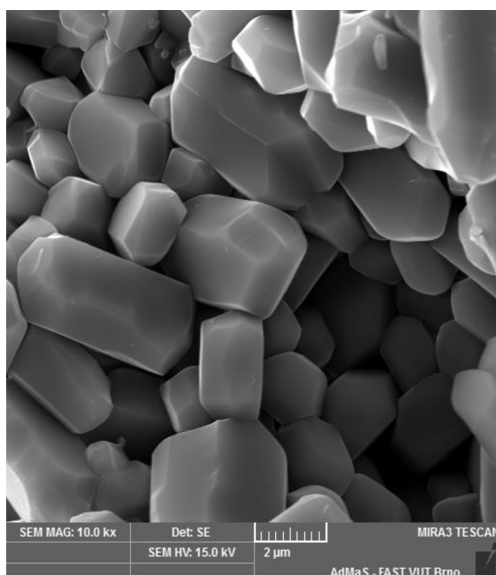


b)

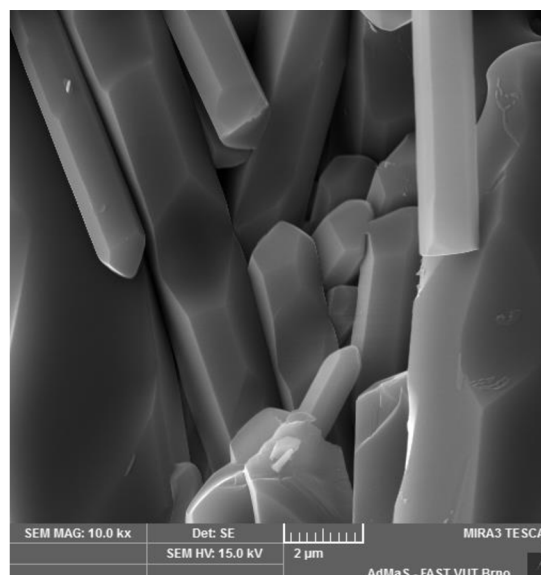


Zelená část

c)



d)

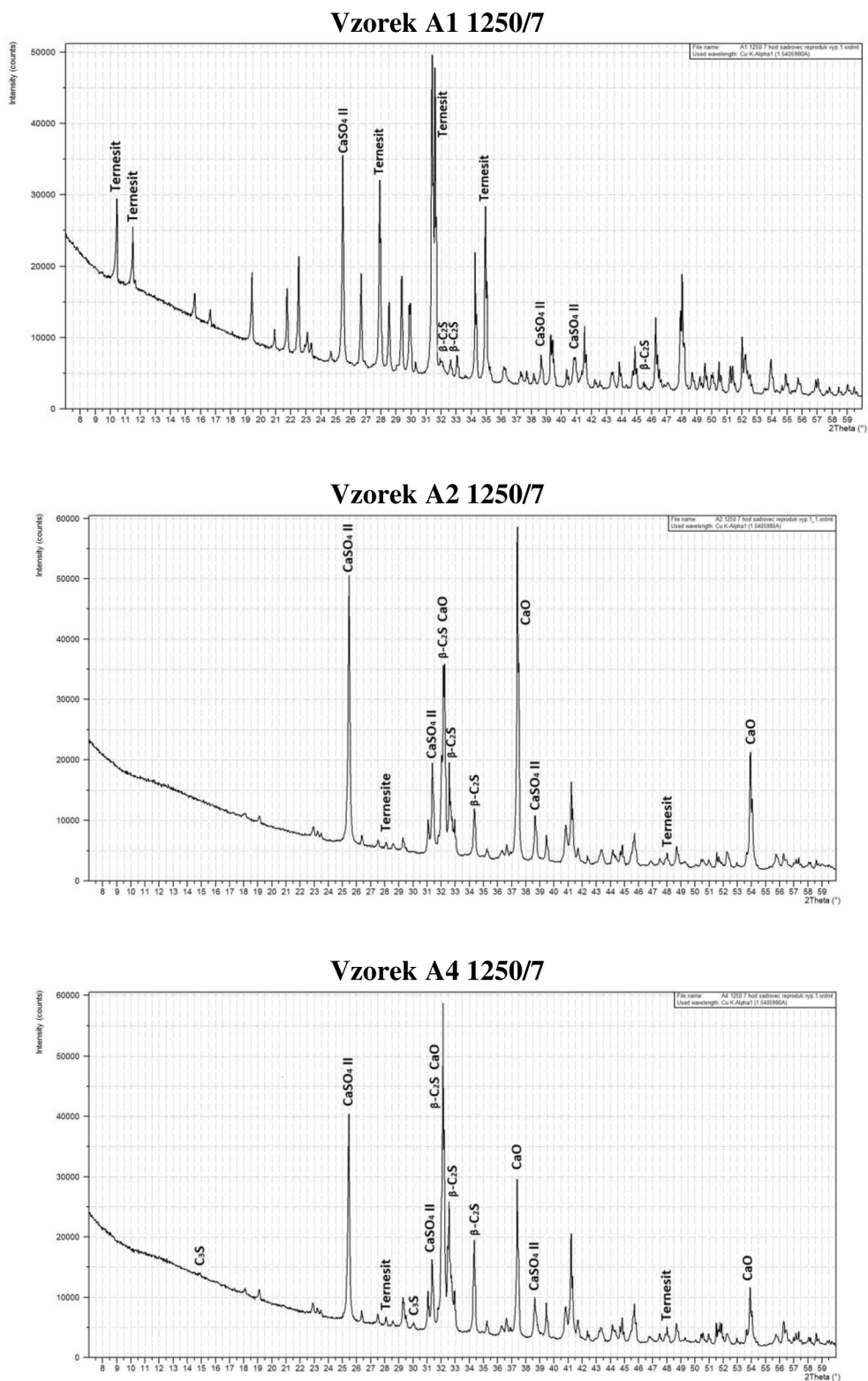


Obr. 11: Morfologie vzorku A1 bílá část a zelená část, zvětšení 15.000x

Na snímku bílé části ad a) jsou patrné masivní rhombické krystaly ternesitu, laminární částice v pravém dolním rohu představují zdvojitělé krystaly anhydritu II. Na snímku ad b) téže části vzorku lze pozorovat v levém dolním rohu shluk laminárních zdvojitělých částic anhydritu II, v ostatní části snímku jsou evidentní masivní krystaly ternesitu s kanálky, které jsou patrně důsledkem transportních procesů probíhajících již při reakci v kapalně fázi. Snímek zelené části ad c) opět představuje dokonalá masivní zrna ternesitu, při pravém okraji doplněná laminárními zrny anhydritu II. Na snímku zelené části ad d) jsou zřejmá masivní sloupcovitá zrna ternesitu a v pravém dolním rohu laminární zrna anhydritu. Kanálky procházející zrny ternesitu nebyly v zelené části prakticky pozorovány. Morfologie slínek, sledovaná elektronovou rastrovací mikroskopií, tedy plně potvrdila výsledky RTG-difrakční analýzy o stejné kvalitě i kvantitě bílé a zelené části vzorku. Z přítomnosti kanálků v bílé části lze dále vyslovit hypotézu, že bílá část slínku, nacházející se ve střední části vzorku, byla natolik zhutněná a vystavená natolik vysokému množství tepelné energie, že zde vedle reakcí v pevné fázi začaly již ve větší míře probíhat i reakce ve fázi kapalně.

II. Šarže

Rentgenogramy slínek vypálených ve II. šarži jsou uvedeny na obr. 14:



Obr. 12: Rentgenogramy slínek II. šarže vypálených režimem 1250/7 v prostředí SO₂

Mineralogické složení jednotlivých slínek vypálených ve II. šarži bylo zcela shodné se složením obdobných vzorků vypálených v I. šarži.

Pro posouzení procesů, probíhajících během výpalů slínek daným režimem, byl stechiometricky vypočten teoretický obsah ternesitu, volného CaO a belitu, který pro jednotlivé slínky činí:

Vzorek A2: 77,92 % ternesitu, 22,08 % CaSO₄

Vzorek A2: 57,14 % ternesitu, 16,19 % CaSO₄, 26,67 % CaO

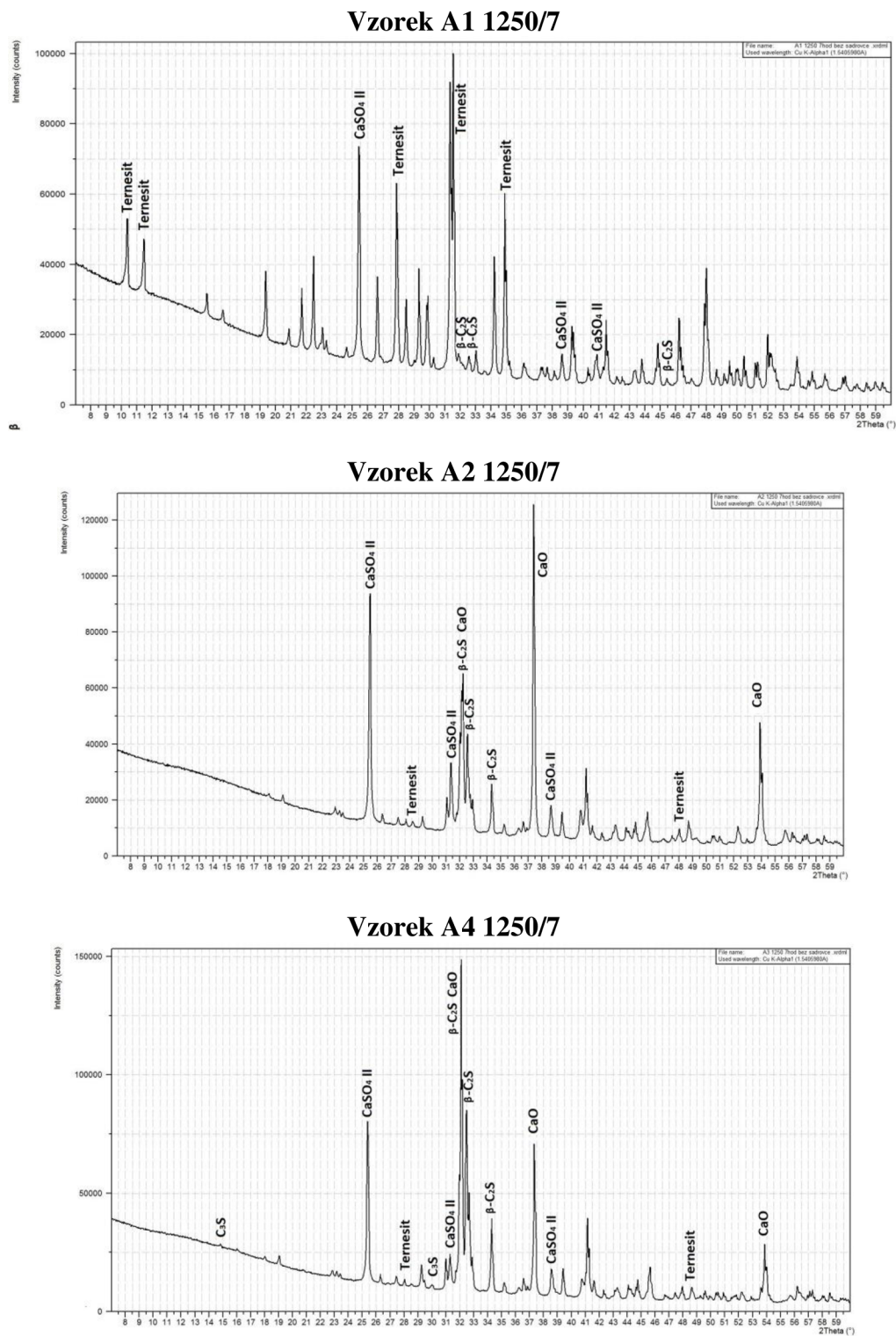
Vzorek A4: 81,08 % ternesitu, 18,92 % CaO

Vzorek A5: 89,55 % ternesitu, 10,45 % CaO

Ve velmi dobré shodě s teoretickým výpočtem bylo identifikované složení slínku A1, vyznačující se vysokým podílem ternesitu a relativně nízkým obsahem anhydritu II. Oproti tomu u obou zbylých vzorků s vyšším obsahem CaO v surovinové směsi (54,54 % u vzorku A1, 66,66 % u vzorku A2 a 66,21 % u vzorku A4) byla přítomnost ternesitu téměř zanedbatelná, ačkoli výpočtové hodnoty se pohybovaly v řádu desítek procent. Poměry v obsahu volného vápna všech tří slínek však teoretickému výpočtu odpovídaly. Vzhledem k použití rentgenamorfního SiO₂ (mikrosiliky) na přípravu surovinové směsi nemohly být v rentgenogramu identifikovány žádné difrakce samostatného oxidu křemičitého, i když dle provedeného srovnání s teoretickým výpočtem byl ve slíncích zcela jistě přítomen. Z uvedeného lze soudit, že pálící režim 1250/7 je z hlediska termodynamické stability ternesitu již velmi problematický. Lze vyslovit hypotézu, že u vzorků docházelo během výpalu k postupnému vzniku ternesitu, ale tento se po dosažení mezní hodnoty termodynamické stability začal zpětně rozkládat. K nestabilitě podle všeho přispívá i zvýšený obsah CaO v surovinové směsi, a tudíž rozklad ternesitu ve vzorcích A2 a A4 nastal dříve než vzorku A1. Z CaO a SiO₂, uvolněného rozkladem ternesitu, se tvořil belit, tato reakce se však při zvoleném pálícím režimu pouze jako nevýrazná, významnější byla pouze u vzorku A4.

Pálící režim 1250 °C / 7 hodin oxidační pecní atmosféra

Rentgenogramy slínek vypálených daným režimem jsou uvedeny na obr. 15. Přítomnost par SO_2 v pecním prostoru nebyla při tomto výpalu indikována.

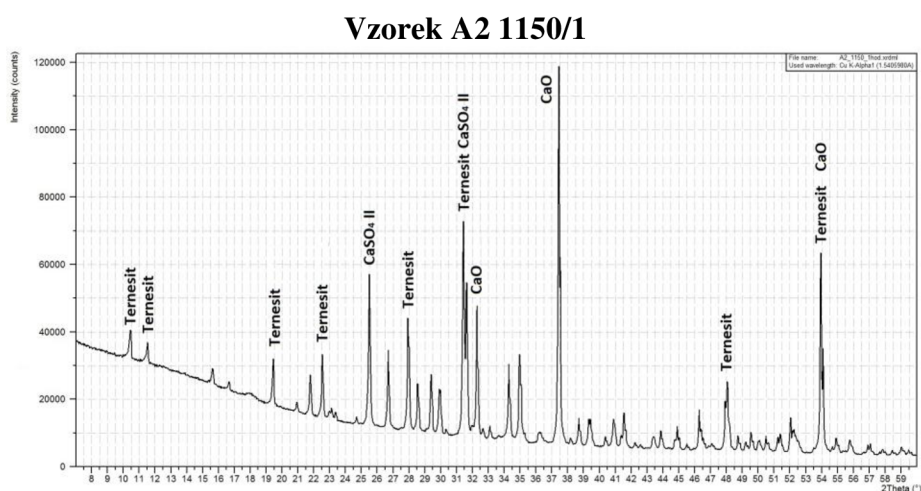
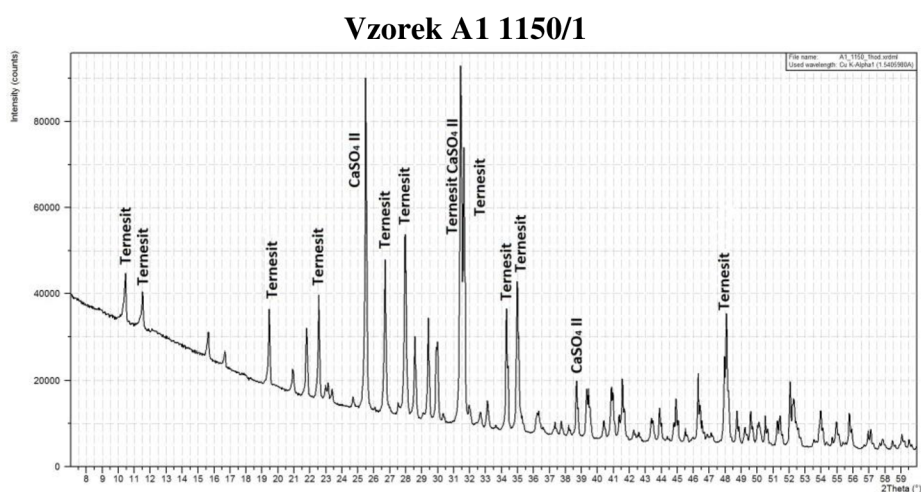


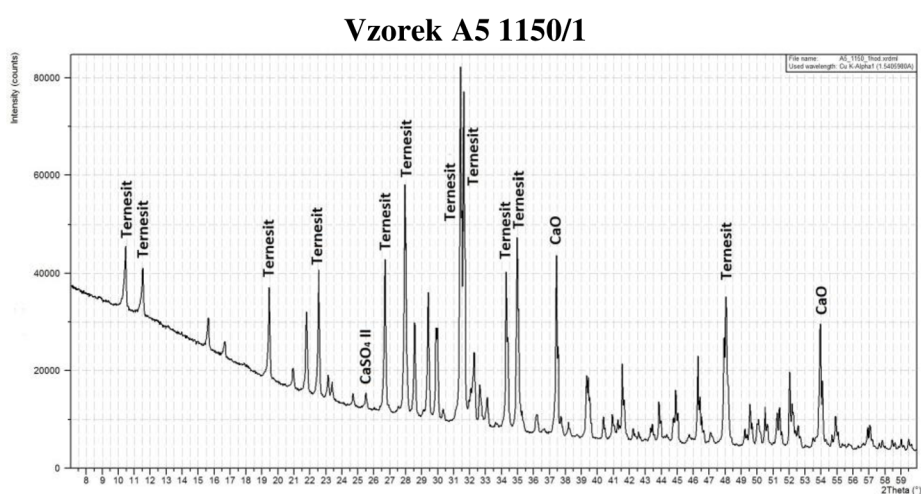
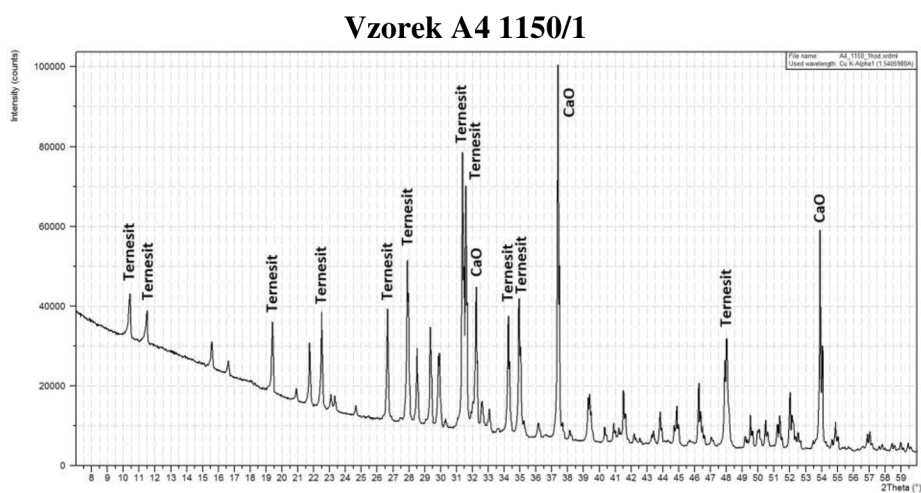
Obr. 13: Rentgenogramy slínek vypálených režimem 1250/7 v oxidačním prostředí

Na základě vyhodnocení rentgenogramů lze konstatovat, že kvalitativní i kvantitativní složení jednotlivých slínek bylo při výpalu v oxidační pecní atmosféře stejné jako při výpalu v atmosféře SO_2 . Vytvořená pecní atmosféra s obsahem 200 ppm (571 mg/m^3) SO_2 byla tedy při procesu výpalu surovinových směsí prakticky bez vlivu. Je však nutno zdůraznit, že naměřená koncentrace nepředstavuje stav nasycených par SO_2 , které by procesy probíhající při výpalu ovlivnit mohly.

Pálicí režim 1150 °C / 1 hodina oxidační pecní atmosféra

Rentgenogramy vzorků slínek vypálených tímto druhým mezním režimem jsou uvedeny na obr. 16. V pecní atmosféře nebyla shledána přítomnost SO_2 .





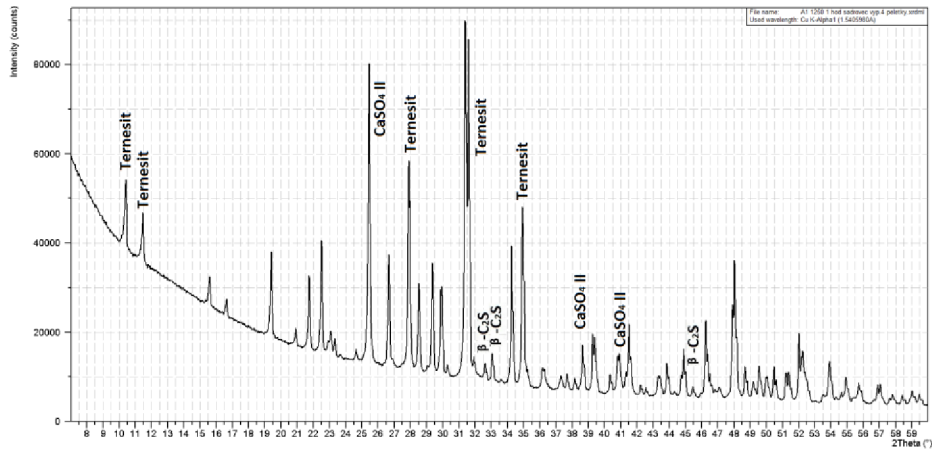
Obr. 14: Rentgenogramy slínek vypálených režimem 1150/1 v oxidačním prostředí

Z vyhodnocení rentgenogramů vyplývá, že kvalitativní i kvantitativní skladba všech čtyř analyzovaných slínek se velmi blíží mineralogickému složení teoreticky vypočtenému, viz výše. Hlavní mineralogickou fází vzorku A1 je ternesit, kromě kterého vzorek obsahuje i dosti vysoké množství anhydritu II. Ve vzorku A2 byla identifikována přítomnost ternesitu, volného vápna a poměrně nízkého obsahu anhydritu II. Slínek A4 obsahoval ternesit jako dominantní fázi a již jen nízký podíl volného vápna. Ve slínku A5 pak bylo identifikováno nejvyšší množství ternesitu ze všech čtyř vypálených slínek a naopak nejnižší podíl volného vápna. K vyhodnocení lze dále podotknout, že intenzita bazální difrakční linie CaO ($d_{hkl} = 2,405 \text{ \AA}$) byla oproti teoretickému výpočtu vždy vyšší. I když metodu RTG-difrakční analýzy lze považovat co do stanovení obsahu jednotlivých fází pouze za semikvantitativní, a naměřená intenzita nemusí být tudíž v ideální shodě se skutečným obsahem dané fáze, lze se domnívat, že při zvoleném pálicím režimu se syntéza ternesitu nacházela právě ve stádiu dokončování reakce.

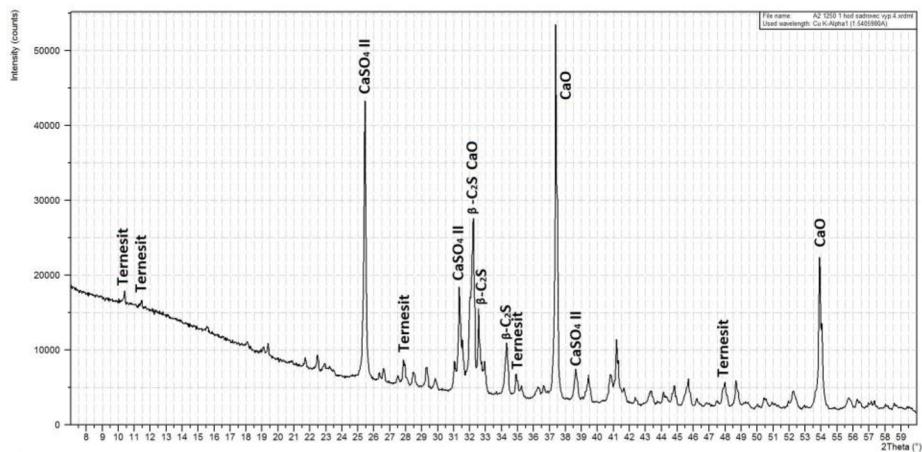
Pálicí režim 1250 °C/1 hod pecní atmosféra SO₂

Rentgenogramy vzorků vypálených v pecní atmosféře SO₂ výše uvedeným pálicím režimem jsou uvedeny na obr. 17. Složení pecní atmosféry bylo srovnatelné s výpalem vzorků režimem 1250/7 za přítomnosti sádrovce a zhruba odpovídalo hodnotě 200 ppm.

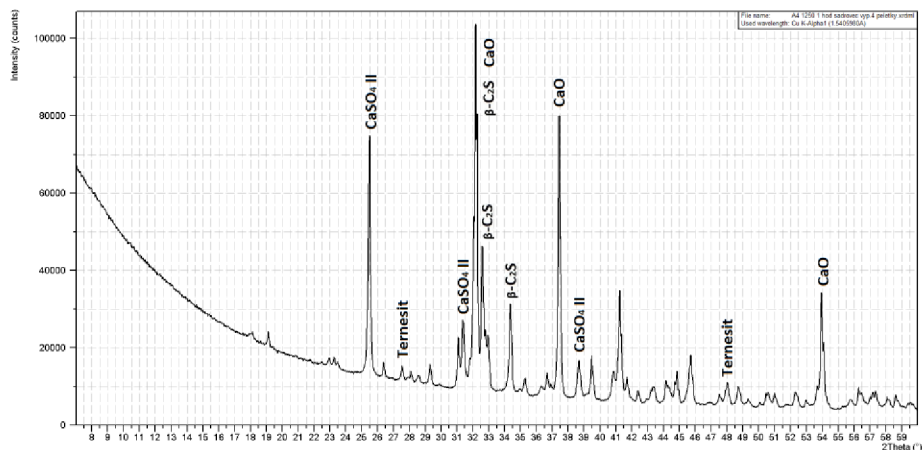
Vzorek A1 1250/1



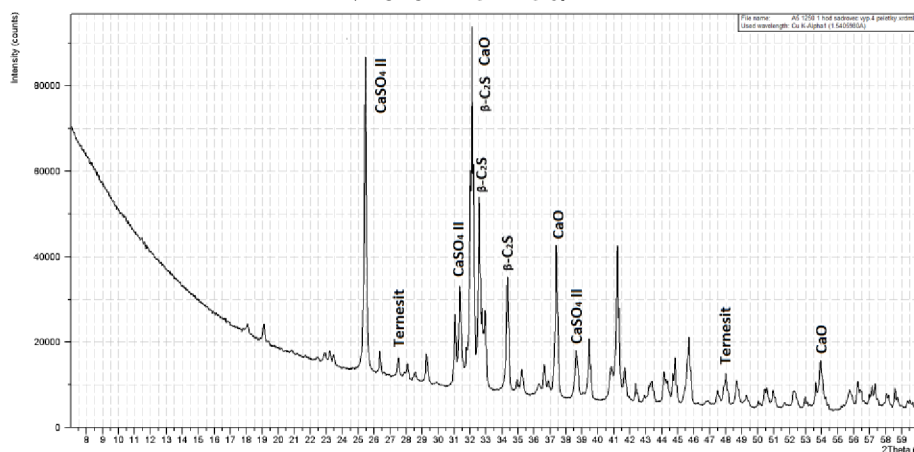
Vzorek A2 1250/1



Vzorek A4 1250/1



Vzorek A5 1250/1



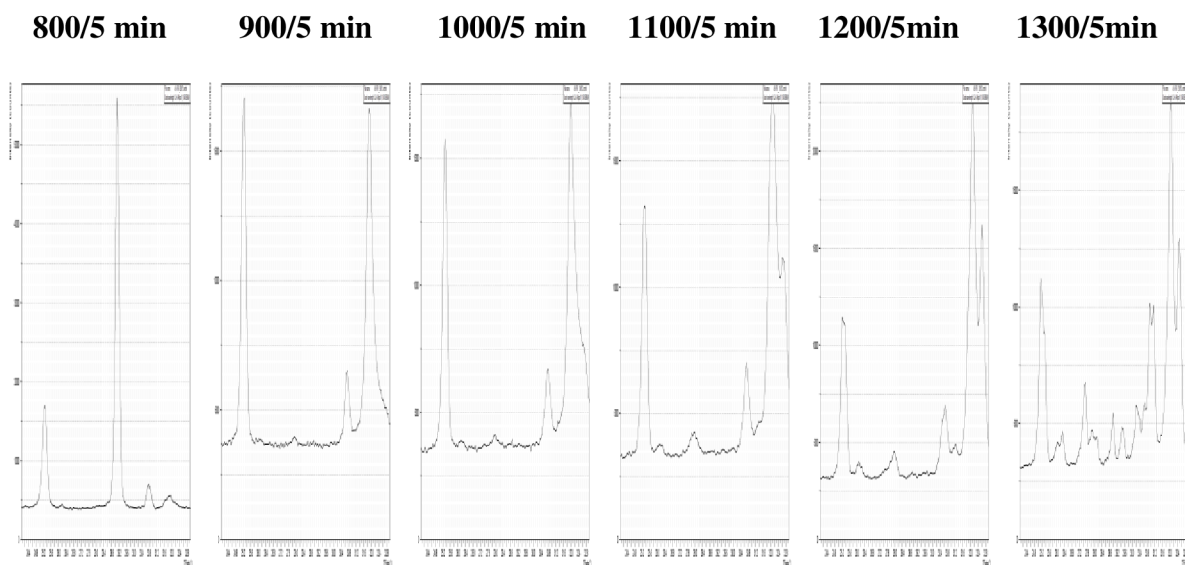
Obr. 15: Rentgenogramy slínek vypálených režimem 1250/1 v prostředí SO₂

Složení slínek vypálených tímto režimem se velmi blíží odpovídajícím vzorkům vypáleným režimem 1250/7. Zdá se však, že vzorky A2 a A4 obsahují ve srovnání s předchozími poněkud více belitu. Poslední vzorek A5 je podobný vzorku A4, obsahuje však méně volného vápna a více belitu. Na základě uvedených výsledků lze vyslovit domněnku, že nejvýhodnější teplota pro tvorbu ternesitu činí 1150 °C. Při pálicí teplotě 1250 °C se ternesit začíná velmi rychle rozkládat, přičemž tento proces je podporován zvýšeným obsahem CaO v surovinové směsi. Rozkladem uvolněný oxid vápenatý a křemičitý se při této teplotě slučuje do minerálu belitu. Jestliže je však při této teplotě izotermická výdrž již příliš dlouhá, dochází ke vzniku prvotních podílů taveniny, ze které začíná krystalovat alit. Tato domněnka je podporována jednak přítomností kanálek v krystalech ternesitu v bílé části vzorku A1 vypáleného režimem 1250/7, které naznačují přítomnost kapalné fáze. Dále jde o zcela neparné difrakční linie $d_{hkl} = 5,9 \text{ \AA}$ a $2,957 \text{ \AA}$, které byly identifikovány u vzorků A4 vypálených nejostřejším režimem 1250/7 a které představují samostatně stojící difrakce alitu.

Upřesnění vlivu pálicího režimu na tvorbu ternesitu

Pro lepší pochopení vlivu pálicího režimu na tvorbu ternesitu byl závěrem realizovaných výpalů studován samostatně jednak vliv pálicí teploty při konstantní izotermické výdrži 5 minut a dále vliv izotermické výdrže při konstantní pálicí teplotě 1150 °C. Studie byla uskutečněna pro vzorek A5, u něhož byly při výpalech předepsanými režimy identifikovány všechny výše popsané minerály, prostřednictvím vysokoteplotní komůrky difraktografu.

Vliv zvyšující se teploty při konstantní izotermické výdržci á 5 minut je patrný z rentgenogramů na obr. 18.

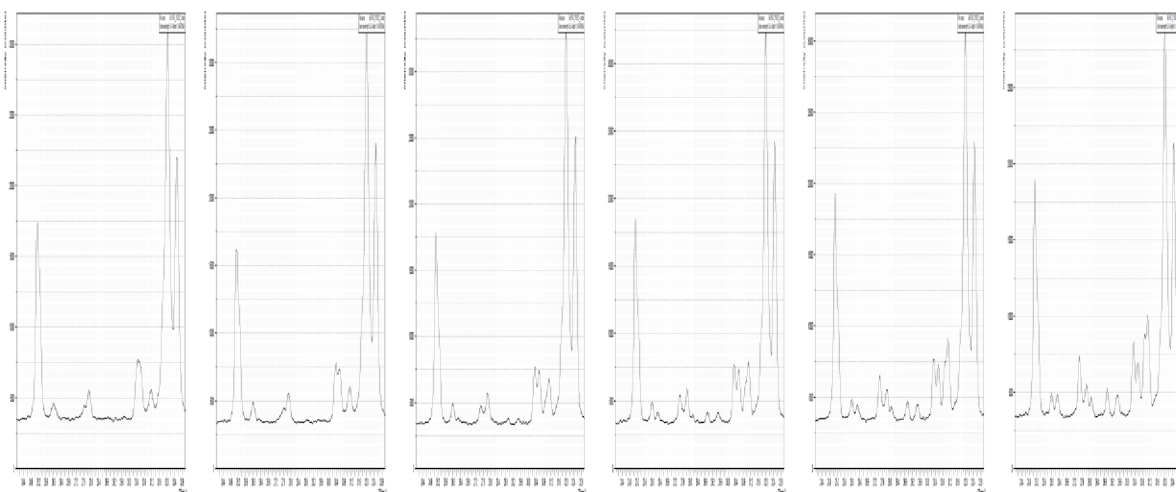


Obr. 16: Rentgenogramy vzorku A5 vypalovaného zvolenými teplotami při konstantní izotermické výdržci

Za pálicí teploty 800 °C byl ve vzorku identifikován kalcit a anhydrit II jako původní surovinové fáze. Při zvýšení teploty na 900 °C došlo k rozkladu kalcitu na volné CaO a dále byl zaznamenán počátek tvorby ternesitu. Při dalším zvyšování teploty bylo evidentní postupné vydělování druhé bazální ternesitové difrakce z bazální difrakce volného CaO. Jelikož na pořizovaných rentgenogramech koinciduje první bazální difrakce ternesitu s bazální difrakcí volného CaO, nelze od této teploty dále kvantitu volného CaO objektivně posoudit. Od teploty 1100 °C byl rovněž patrný postupný pokles difrakce anhydritu v důsledku jeho slučování na další podíly ternesitu. Mezi teplotou 1200 °C a 1300 °C již nebyly pozorovány žádné významné rozdíly v intenzitách difrakcí sledovaných minerálů, pouze v případě ternesitu bylo pozorováno vyostřování všech difrakčních linií z důvodu postupné konsolidace jeho struktury.

Vliv izotermické výdržce při konstantní teplotě 1150 °C na mineralogické složení vzorku A5 je patrný z rentgenogramů na obr. 19.

1150/5 min 1150/10 min 1150/20 min 1150/30 min 1150/40min 1150/50min



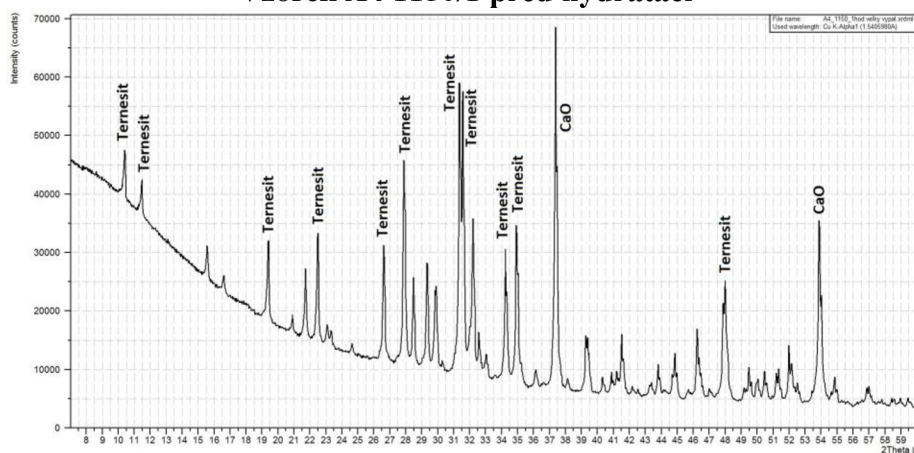
Obr. 17: Rentgenogramy vzorku A5 vypalovaného zvolenými teplotami při konstantní izotermické výdrži

Všechny vzorky vypalované při konstantní teplotě a rovnoměrně se prodlužující délce izotermické výdrže měly přibližně stejné složení. Obsahovaly určitý podíl anhydritu, nižší podíl termesitu a volné CaO. Jedinou pozorovatelnou změnou bylo v tomto případě vyostřování difrakcí termesitu, jehož struktura se podle tohoto ukazatele s prodlužující dobou izotermické výdrže lépe konsolidovala.

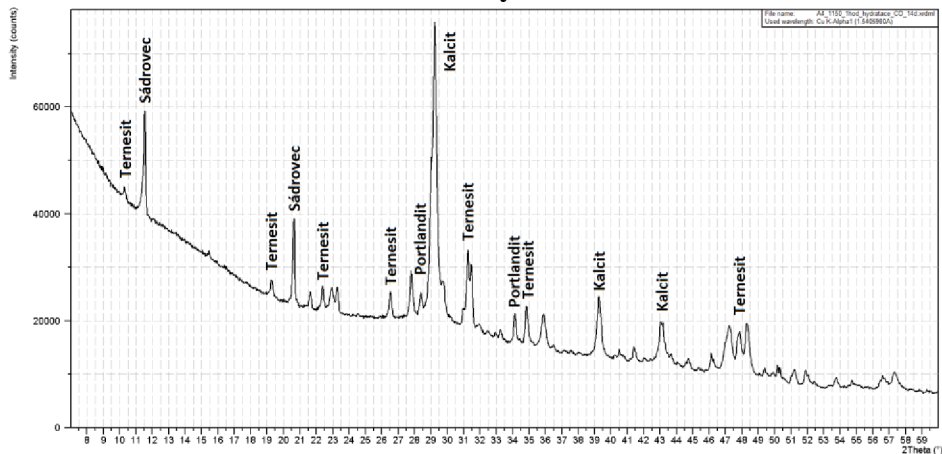
4.1.2 Hydratace slíneků

Jak výše uvedeno, byla hydratace slíneků realizována ve vodě nasycené oxidem uhličitým při teplotě 5 až 7 °C. V současné době byly provedeny odběry a analýzy hydratovaných vzorků po době uložení 10 minut, 4 dny, 7 dnů a 14 dnů. Rentgenogramy analyzovaných vzorků jsou uvedeny na obr. 20 a obr. 21.

Vzorek A4 1150/1 před hydratací

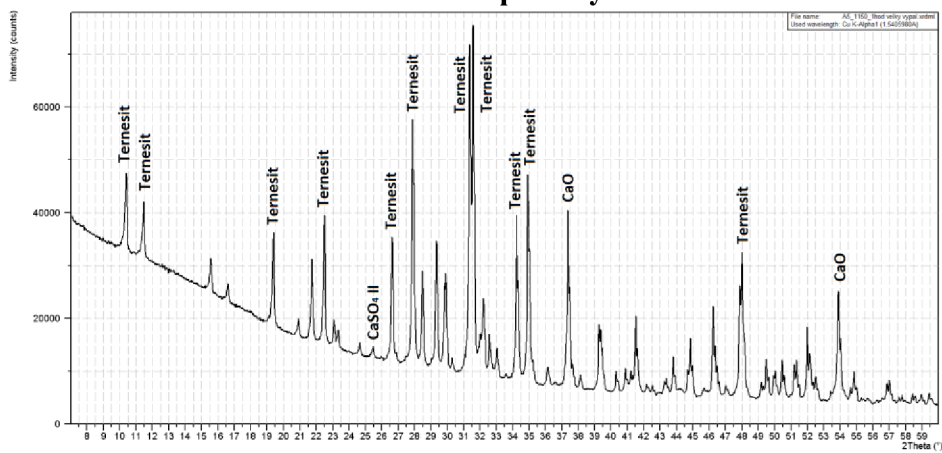


Vzorek A4 1150/1 hydratace 14 dnů

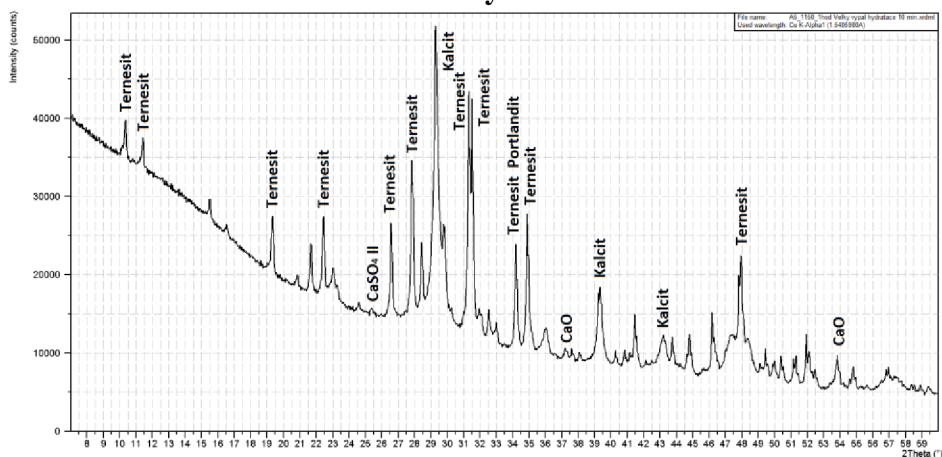


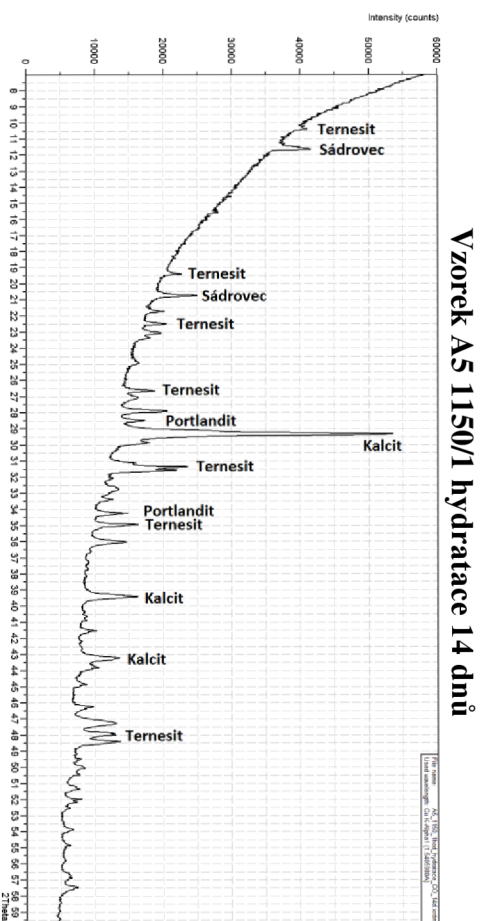
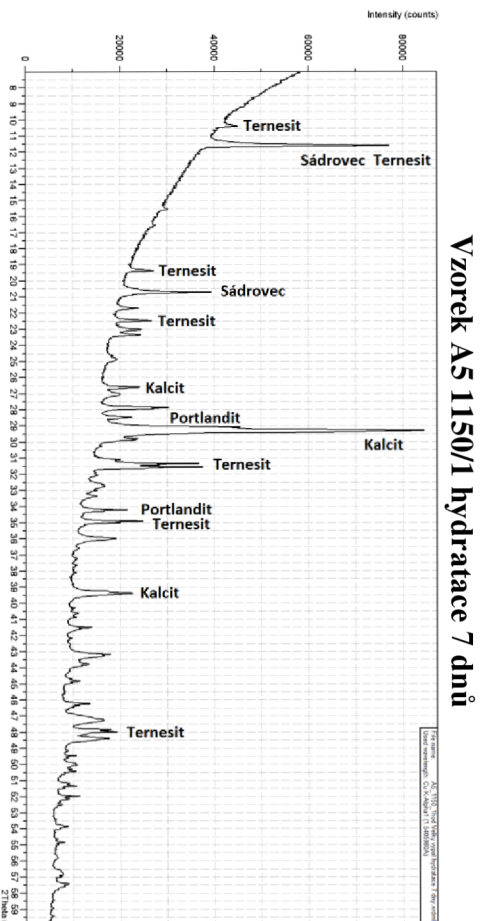
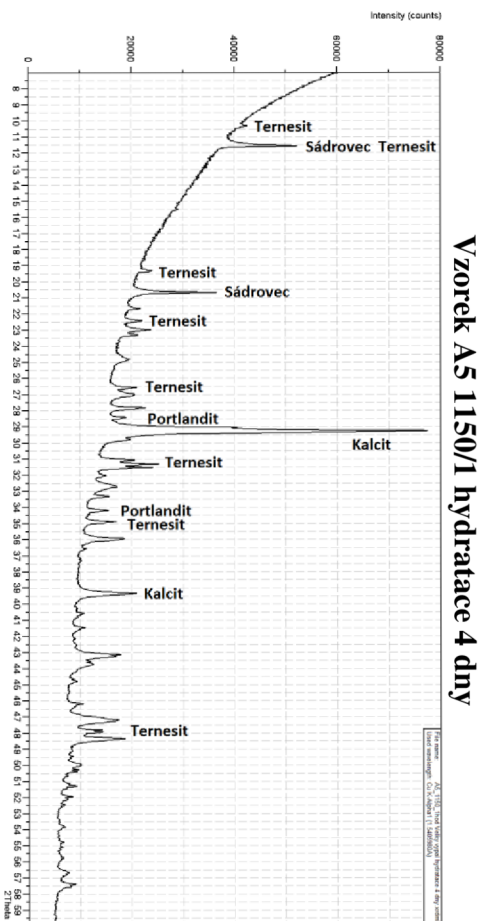
Obr. 18: Rentgenogramy hydratovaného slínku A4 vypáleného režimem 1150/1

Vzorek A5 1150/1 před hydratací



Vzorek A5 1150/1 hydratace 10 minut





Obr. 19: Rentgenogramy hydratovaného slínku A5 vypáleného režimem 1150/1

U slínku A4, který před hydratací obsahoval ternesit a volné CaO, došlo již po 10 minutách hydratace k úplné přeměně CaO na portlandit, Ca(OH)₂ (d_{hkl} 4,92, 3,108, 2,627Å) a kalcit, CaCO₃ (d_{hkl} 3,86, 3,035Å). Po 4 dnech hydratace byla již pozorována úplná karbonatace portlanditu na kalcit, mimo to se významně snížila intenzita ternesitových linií jako důsledku jeho postupného rozpuštění do roztoku. V době

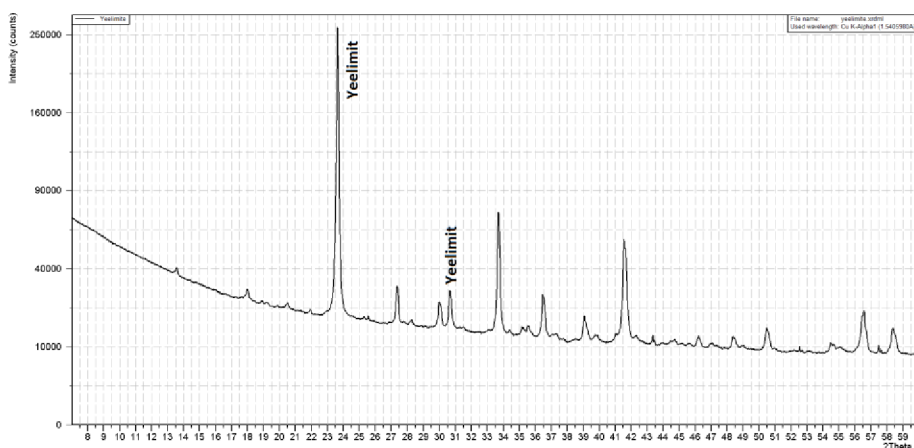
hydratace 7 dnů byla pozorována intenzivní tvorba sádrovce, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d_{hkl} 7,56, 4,21 Å), který se vysrážel v důsledku rozkladu ternesitu. Po 14 dnech hydratace bylo zaznamenáno určité snížení difrakčních linií sádrovce, intenzity difrakcí ostatních minerálů se prakticky neměnily. Zbylou fází po rozkladu ternesitu zůstává kalciumsilikát molárním poměrem blízký belitu, o němž lze předpokládat, že bude jen velmi pozvolna hydratovat. Jelikož však produkty, vznikající hydratací belitu, jsou za normálních hydratačních podmínek amorfni povahy, jejich přítomnost v hydratovaném vzorku není metodou RTG-difrakční analýzy identifikovatelná.

Mineralogické složení slínku A5 sestávalo z ternesitu, nízkého podílu anhydritu II a rovněž nízkého podílu volného CaO. Po 10 minutách hydratace již byla pozorována úplná přeměna volného CaO na kalcit, portlandit identifikován nebyl. V době hydratace 4 dnů byla identifikována přítomnost sádrovce vzniklého z původního anhydritu II a intenzivní rozklad ternesitu. Po 7 dnech hydratace byla u vzorku pozorována intenzivní tvorba sádrovce, vysráženého z rozloženého ternesitu. Po 14 dnech hydratace bylo pozorováno v hydratovaném vzorku výrazné snížení obsahu sádrovce, nepatrné snížení obsahu kalcitu i další snížení obsahu ternesitu. Stejně jako v předchozím hydratační zplodiny kalciumsilikátové fáze nebyly touto metodou identifikovatelné.

4.2 Syntetická příprava ettringitu

4.2.1 Výpal slínku

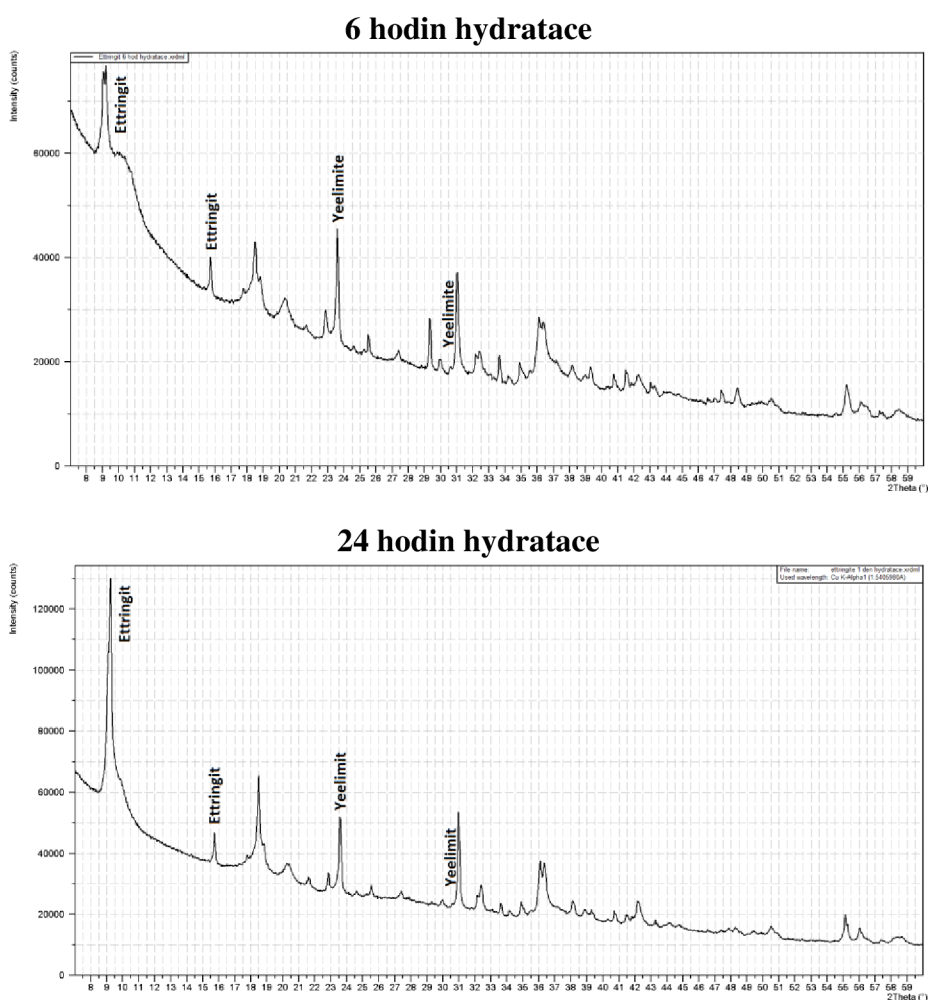
Mineralogické složení slínku K1, vypáleného režimem 1200 °C/3 hod, bylo sledováno pomocí RTG-difrakční analýzy. V rentgenogramu vzorku byl identifikován jediný minerál, a to yeelimit, $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{\text{hkl}} = 3,915, 3,754, 2,909 \text{ Å}$), viz obr. 22.



Obr. 20: Rentgenogram slínku K1 vypáleného režimem 1200/3

4.2.2 Hydratace slínku

Již po 6 hodinách hydratace byl původní yeelimit téměř beze zbytku zhydratován na ettringit, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d_{hkl} = 9,65, 5,58, 3,21 \text{ \AA}$). Posuzováno podle charakteru příslušných difrakčních linií, které dosud měly poměrně difuzní charakter, nebyla struktura ettringitu v tomto hydratačním čase ještě dostatečně konsolidována. Po jednom dni uložení lze považovat hydrataci yeelimitu na ettringit za ukončenou a strukturu ettringitu za plně konsolidovanou, viz obr. 23.



Obr. 21: Rentgenogram slínku K1 vypáleného režimem 1200/3 po době hydratace 6 a 24 hodin

5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě dosažených výsledků je možno konstatovat:

Pro oblast syntetické přípravy thaumasitu:

- surovinové směsi, které byly postupně navrženy na molární poměry v thaumasitu, v převápněném thaumasitu až v převápněném ternesitu, byly podrobeny výpalu třemi pálicími režimy. Z nich první dva představovaly předpokládané mezní režimy tvorby ternesitu a třetí režim předpokládané optimální pálicí poměry. Výpaly byly realizovány jednak v normální oxidační atmosféře a jednak v redukční atmosféře vytvořené parami SO_2
- vyhodnocením fázového složení slínek vypálených v obou typech pecní atmosféry bylo prokázáno, že vytvořená pecní atmosféra SO_2 o koncentraci 571 mg/m^3 nevykazuje žádný prokazatelný vliv na procesy, probíhající při výpalu připravených surovinových směsí
- zvolený mezní vysokoteplotní režim výpalu 1250/7 byl z hlediska tvorby ternesitu vyhodnocen jako nevyhovující, neboť v jeho konečné fázi docházelo k rozkladu tohoto minerálu, a to zvláště v systémech bohatých na obsah CaO. Současně u těchto systémů, konkrétně u obou vzorků A4 vypálených režimem 1250/7 v oxidační atmosféře i v atmosféře SO_2 , docházelo podle všech indicií již k parciální reakci v kapalné fázi, do které se započal rozpouštět belit a z níž započaly krystalovat prvotní podíly alitu
- zvolený mezní nízkoteplotní režim výpalu 1150/1 byl naopak vyhodnocen jako velice příznivý, neboť kvalitativní i kvantitativní skladba všech čtyř analyzovaných slínek se velmi přibližovala mineralogickému složení teoreticky vypočtenému. S ohledem na to, že u všech slínek připravených tímto režimem byl pravidelně pozorován oproti teoretickému výpočtu poněkud zvýšený obsah volného CaO, lze se domnívat, že tento režim představuje stádium těsně před dokončením tvorby ternesitu. Jak bylo prokázáno podrobným studiem vlivu délky izotermické výdrže, je pro úplné dokončení a konsolidaci struktury ternesitu postačující delší izotermická výdrž, kterou je nutné v dalším pokračování výzkumu experimentálně odzkoušet
- pálicí režim 1250/1, u nějž se předpokládalo, že bude z hlediska tvorby ternesitu nejvhodnější, se podobně jako režim 1250/7 neosvědčil. U surovinových směsí se

zvýšeným obsahem CaO docházelo totiž i při tomto pálicím režimu ke zpětnému rozkladu ternesitu. Jak prokázala podrobná studie vlivu pálicí teploty na tvorbu tohoto minerálu, je parametr pálicí teploty nadřazen parametru délky izotermické výdrže. Dle vyhodnocení všech experimentálních výpalů pak lze konstatovat, že pro tvorbu ternesitu je nejvhodnější teplota výpalu s minimální izotermickou výdrží jedné hodiny

- co se týče hydratace slínek, byla ověřována na vzorcích A4 a A5 vypálených režimem 1150/1, vyznačujících se nejvyšším obsahem ternesitu, minimálním množstvím volného CaO a anhydritu u vzorku A5, resp. poměrně nízkým obsahem volného vápna bez anhydritu u vzorku A4. Prokázalo se, že při hydrataci ve vodním prostředí nasyceném oxidem uhličitým za teploty 5 až 7°C dochází bezprostředně po rozmíchání s vodou k hydrataci CaO na portlandit a vzápětí karbonataci portlanditu na kalcit. Je-li ve slínku anhydrit II, hydratuje poměrně záhy na sádrovec. V době hydratace cca 4 dnů dochází k rozpouštění ternesitu, z roztoku pak postupně krystaluje sádrovec. Jeho množství se však v době hydratace 14 snižuje a nepatrně se snižuje i obsah kalcitu. Tato skutečnost poukazuje na možný počátek slučovacích procesů v systému CaO-SiO₂-SO₃-CO₂-H₂O. Vzhledem k časovému omezení bakalářské práce nebylo možné dlouhodobější sledování tohoto děje, hydratované vzorky však zůstaly i nadále exponovány ve zvoleném prostředí pro další pokračování experimentálních prací

Pro oblast syntetické přípravy ettringitu:

- výpalem slínku dle dříve navržené receptury K1 režimem 1200/3 byl připraven vzorek čistě na bázi yeelimitu (Kleinova komplexu). Tento již po 6 hodinách hydratace za normálních hydratačních poměrů zhydratoval na minerál ettringit
- lze konstatovat, že postup syntetické přípravy ettringitu, navržený v předchozí studii, byl potvrzen jako jednoznačně správný

6. ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že cíl bakalářské práce, tj. studium podmínek tvorby ternesitu včetně sledování procesu jeho následné hydratace ve zvoleném prostředí jakož i ověření správnosti dříve navrženého postupu pro přípravu ettringitu, byl splněn.

Uskutečněnými experimentálními pracemi a jejich vyhodnocením byla vyhledána nejvhodnější skladba surovinové směsi pro přípravu ternesitu, odpovídající složení vzorku A5, event. A4. Současně byly stanoveny optimální parametry režimu pro jeho výpal, a to pálicí teplota 1150 °C a doba izotermické výdrže 1 až 3 hodiny, minimálně 1 hodina.

Dále bylo zjištěno, že při hydrataci slínku s převažujícím obsahem ternesitu ve vodě nasycené oxidem uhličitým a ochlazené na teplotu 5 až 7 °C dochází téměř ihned k hydrataci a karbonataci potenciálně přítomného volného vápna a následně k hydrataci potenciálně přítomného anhydritu II. Poté se začíná rozpouštět samotný ternesit, přičemž ze vzniklého roztoku krystaluje sádrovec. V horizontu cca 14 dnů se obsah sádrovce a částečně i kalcitu snižuje, což by mohlo signalizovat počátek slučovacích reakcí. Pakliže by proces slučování byl potvrzen i v dalších stádiích hydratace, mohl by nejpravděpodobnějším produktem tohoto děje být thaumasit. Proto se pro další výzkum doporučuje dlouhodobé sledování započatého hydratačního procesu, event. založení obdobného hydratačního procesu, avšak za zvýšeného tlaku, který by mohl přispět k urychlení probíhajících reakcí.

V závěru bakalářské práce bylo realizováno ověření postupu syntetické přípravy ettringitu. Provedeným experimentem bylo potvrzeno, že způsobem výpalu yeelimitu a jeho následnou hydratací lze připravit ettringit v čisté podobě, a tedy že postup jeho syntetické přípravy, navržený v předchozí studii, byl správný.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FRIDRICHOVÁ, M. *Maltoviny II - přednášky*. Brno : s.n., 2014.
- [2] ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. 1. vyd. BRNO : PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [3] HEIDELBERGCEMENT Group. *Příručka technologa BETON*. [Online] 2013. [cit. 2013-03-18] Dostupné z: http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/3C0A2CE4-C25E-472C-9690-570271F4E311/0/Prirucka_technologa_BETON.pdf.
- [4] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1988, 516 s.
- [5] VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. PRAHA : SNTL, 2. vyd. 1982. 250 s.
- [6] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. *Průmyslové odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého*. [Online] 2010. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.svcement.cz/images/stories/bref/bref-cz.pdf>.
- [7] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. vyd. Praha : ČKAIT, 2005. 320 s. ISBN 80-86769-39-9.
- [8] JIRÁSEK, J., VAVRO, M. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2007. [cit. 2014-04-05]. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>.
- [9] COLLEPARDI, M. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha : ČKAIT, 2009. 342 s. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [10] ČSN EN 197-1 ed. 2 Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Praha : Český normalizační institut, 2012.
- [11] VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. *Vlastnosti portlandských cementů směsných*. [Online] [cit. 2014-04-22] Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/vlastnosti_portlandskych_cementu_smesnych.pdf.
- [12] JI, H., HUANG, Z., CHEN, K., LI, W., GAO, Y., FANG, M., LIU, Yan-gai, WU, X. Synthesis of Si₃N₄ powder with tunable a/b Si₃N₄ content from waste silica fume using carbothermal reduction nitridation. *Powder Technology*. [Online] 2014, sv. 252. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591013006347>.
- [13] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR, VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA. *Portlandské směsné cementy a portlanské cementy s vápencem*. [Online] [cit. 2014-04-05] Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/portlanske_smesne_cementy_a_portlanske_cementy_s_vapencem.pdf.

- [14] DROCHYTKA, R., ČERNÝ, V. Popílky jako kvalitní surovina pro stavební materiály. *Odpadové fórum*. 10/2011.
- [15] FRIDRICHOVÁ, M., GEMRICH, J., DVOŘÁK, K., GAZDIČ, D., KALIVODA K. Možnosti výroby směsných cementů na bázi fluidních popílků. *BETON TKS*. 2014, 4.
- [16] CHINDAPRASIRT, P., RATTANASAK, U., JATURAPITAKKUL, C. Utilization of fly ash blends from pulverized coal and fluidized bed combustions in geopolymeric materials. *Cement and Concrete Composites*. [Online] 2011, roč. 33, č. 1. [cit. 2014-04-21] dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946510001472>.
- [17] ČEZ. *Uhelné elektrárny skupiny ČEZ*. [Online] [cit. 2014-04-05] Dostupné z: http://www.cez.cz/edee/content/micrositesutf/odpovednost/content/pdf/cez_group_and_coal_power_plants.pdf.
- [18] BALÁŠ, M., LISÝ, M., MOSKALÍK, J. Kotle – 2. část. *TZB-INFO*. [Online] 2012. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>.
- [19] ČEZ. *Uhelná elektrárna Poříčí*. [Online] [cit. 2014-04-25] Dostupné z: <http://www.cez.cz/>.
- [20] ČEZ. *Odsiřování spalin v elektrárnách skupiny ČEZ*. [Online] 2006. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>.
- [21] VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. *Popílek a jeho využití do betonu*. [Online] [cit. 2014-04-05] Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf.
- [22] VEHOVSKÁ, L. *Studium vlastností a možností aplikace fluidních popílků ve stavebnictví*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2008. 190 s. Vedoucí disertační práce: prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [23] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. Londýn: ThomasTelford, 1997. ISBN: 0-7277-2592-0.
- [24] MÜLLAUER, W., BEDDOE, R.B., HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2013, roč. 52. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300166X>.
- [25] SANTHANAM, M., COHEN, M.D., OLEK, J. Sulfate attack research — whither now? *Cement and Concrete research*. [Online] 2001, roč. 31, č. 6. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005105>.
- [26] SCHMIDT, T. *Sulfate Attack and the Role of Internal Carbonate on the Formation of Thaumasite*. [Online] ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2007. [cit. 2014-05-22] Dostupné z: http://infoscience.epfl.ch/record/104737/files/EPFL_TH3853.pdf.

- [27] EUROMIN. *Ettringite*. [Online] [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/>.
- [28] ÁLVARES-AYUSO, E., NUGTEREN, H.W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. *Water Research*. [Online] 2005, roč. 39, č. 1. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404004555>.
- [29] CODY, A.M., LEE, H., CODY, R.D., SPRY, P.G. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2004, roč. 34, č.5. [cit. 2014-04-25] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460300382X>.
- [30] WARREN, C.J., READON, E.J. The solubility of ettringite at 25 °C. *Cement and Concrete Research*. [Online] 1994, roč. 24, č. 8. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469490166X>.
- [31] ESCADEILLAS, G., AUBERT, J.E., SEGERER, M., PRINCE, W. Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2007, roč. 37, č.10. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460700155X>.
- [32] SEIDEL, H., HEMPEL, S., HEMPEL, R. Secondary ettringite formation in heat treated portland cement concrete: Influence of different W/C ratios and heat treatment temperatures. *Cement and Concrete Research*. [Online] 1993, roč. 23, č. 2. [cit. 2014-02-08] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469390110U>.
- [33] EUROMIN. *Ye'elimite*. [Online] [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/YEELIMITE.html>.
- [34] BERNARDO, G., TELESCA, A., VALENTI, G.L. A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages. *Cement and Concrete Research*, roč. 36, č. 6. [Online] [cit. 2014-03-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000421>.
- [35] GLAZZER, F.P., ZHANG, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2001, roč. 31, č. 12. [cit. 2014-04-05] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601006494>.
- [36] MASÁROVÁ, A. *Modifikácia vlastností portlandských cementov orientovaná na zníženie emisií CO₂*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2014. 93 s. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

- [37] SÁNCHEZ, M.J., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. $C_4A_3\bar{S}$ hydration in different alkaline media. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2013, roč. 46. [cit 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300015X>.
- [38] EUROMIN. *Thaumasite*. [Online] [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/THAUMASITE.html>.
- [39] TORRES, S.M., KIRK, C.A., LYNSDALE, C.J., SWAMY, R.N., SHARP, J.H. Thaumasite–ettringite solid solutions in degraded mortars. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2004, roč. 34, č.8. [cit. 2014-05-21] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460300348X>.
- [40] MARTINEZ-RAMIREZ, S., BLANCO-VALERA, M.T., RAPAZOTE, J. Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration. *Construction and Building Materials*. [Online] 2011, roč. 25, č.1. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810003107>.
- [41] BENSTED, J. Thaumasite — background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes. *Cement and Concrete Composites*. [Online] 1999, roč. 21, č. 2. [cit. 2014-04-07] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946597000760>.
- [42] FREYBURG, E., BERNINGER, A.M. Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis. *Cement and Concrete Composites*. [Online] 2003, roč. 25, č. 8. [cit. 2014-04-06] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001355>.
- [43] TSIVILIS, S., SOTIRIADIS, K., SKAROPOULOU, A. Thaumasite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes. *Journal of the European Ceramic Society*. [Online] 2007, roč. 27, č. 2-3. <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0955221906003852>.
- [44] PURNELL, P., FRANCIS, O.J., PAGE, C.L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement and Concrete Composites*. [Online] 2003, roč. 25, č. 8. [cit. 2014-04-06] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001124>.
- [45] AGUILERA, J., BLANCO VALERA, M.T., VÁZQUEZ, T. Procedure of synthesis of thaumasite. *Cement and Concrete Research*. [Online] 2001, roč. 31, č. 8. [cit. 2014-04-05] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884601005361>.
- [46] BARTHELMEY, D. Mineralogy Database. *Ternesite Mineral Data*. [Online] 1997-2014. [cit. 2014-04-06] Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Ternesite.shtml#.U0GqZrVP45g>.

[47] BULLERJAHN, F., SCHMITT, D., HAHN, M.B. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker. *Cement and Concrete Research*, roč. 59. [Online] [cit. 2014-04-08] Dostupné z: http://ac.els-cdn.com/S0008884614000465/1-s2.0-S0008884614000465-main.pdf?_tid=36019918-c279-11e3-b472-00000aab0f27&acdnat=1397331340_d8edde54d4793b92bca67912e42c8a4d.

[48] BERETKA, J., DE VITO, B., SANTORO, L., SHERMAN, N., VALENTI, G.L. Energy-saving cements obtained from chemical gypsum and other industrial wastes. *Waste Management*, roč. 23, č. 5. [Online] [cit. 2014-04-09] Dostupné z: http://ac.els-cdn.com/0008884693901818/1-s2.0-0008884693901818-main.pdf?_tid=1ea1b66c-c27a-11e3-82d6-00000aab0f6b&acdnat=1397331730_5a47745bef21d93cd1801b48cf33cd8a.

[49] BUREŠ, J. *Oponentní posudek na disertační práci Ing. Štěpána Wagnera „Využití fluidních popílků k přípravě hydraulických maltovin“*, Brno 24.10.2012

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Fázové složení portlandského slínku

Tab. 2: Druhy cementů podle ČSN EN 197-1 ed. 2

Tab. 3: Portlandské směsné cementy dle ČSN EN 197-1 ed. 2

Tab. 4: Elektrárny s fluidními kotly v ČR

Tab. 5: Stechiometrické poměry v navržených surovinových směsích

Tab. 6: Dávkování jednotlivých složek surovinových směsí

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Oblast existence C_3S - C_2S - C_3A ve fázovém diagramu SiO_2 - CaO - Al_2O_3

Obr. 2: Existenční oblast příměsí ve fázovém diagramu SiO_2 - CaO - Al_2O_3

Obr. 3: Zrna vysokoteplotního popílku (a) a fluidního popílku (b)

Obr. 4: Schéma fluidního kotle

Obr. 5: Degradace konstrukce po dlouhodobém vystavení působení thaumasitu

Obr. 6: Mikrostruktura ettringitu

Obr. 7: Existenční oblast ettringitu

Obr. 8: struktura thaumasitu

- Obr. 9: Planetový mlýnek a elektronový mikroskop REM Tescan MIRA3 XMU
- Obr. 10: Korundová pec a rentgenový difraktometr Empyrean PANalytical
- Obr. 11: vzorek A1, pálicí režim 1250/7, bílá část
- Obr. 12: Rentgenogramy slínek I. šarže vypálených režimem 1250/7 v prostředí SO₂
- Obr. 13: Morfologie vzorku A1 bílá část a zelená část, zvětšení 15.000x
- Obr. 14: Rentgenogramy slínek II. šarže vypálených režimem 1250/7 v prostředí SO₂
- Obr. 15: Rentgenogramy slínek vypálených režimem 1250/7 v oxidačním prostředí
- Obr. 16: Rentgenogramy slínek vypálených režimem 1150/1 v oxidačním prostředí
- Obr. 17: Rentgenogramy slínek vypálených režimem 1250/1 v prostředí SO₂
- Obr. 18: Rentgenogramy vzorku A5 vypalovaného zvolenými teplotami při konstantní izotermické výdrži
- Obr. 19: Rentgenogramy vzorku A5 vypalovaného zvolenými teplotami při konstantní izotermické výdrži
- Obr. 20: Rentgenogramy hydratovaného slínku A4 vypáleného režimem 1150/1
- Obr. 21: Rentgenogramy hydratovaného slínku A5 vypáleného režimem 1150/1
- Obr. 22: Rentgenogram slínku K1 vypáleného režimem 1200/3
- Obr. 23: Rentgenogram slínku K1 vypáleného režimem 1200/3 po době hydratace 6 a 24 hodin