VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

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

SNIŽOVÁNÍ EMISÍ V CEMENTÁŘSKÉM PRŮMYSLU

REDUCING EMISSIONS IN THE CEMENT INDUSTRY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. Petr Přehnal
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2012

ZDE VLOŽTE
ZADÁNÍ

Abstrakt v českém a anglickém jazyce

Diplomová práce je zaměřena na studium využití fluidních popílků jako součásti surovinové moučky pro výpal portlandského slinku za účelem snížení emisí oxidu uhličitého. Dále je zaměřena na optimalizování pálicího režimu belitického cementu za účelem zvýšení jeho reaktivity.

The thesis is focused on the study of the use of fluidized bed fly ash as part of the raw mealfor firing Portland clinker in order to reduce carbon dioxide emissions. It is aimed atoptimizing the cutting mode belit cement to increase its reactivity.

Klíčová slova v českém a anglickém jazyce

Fluidní popílek – FBC ash

Vápenec – Limestone

Cement – Cement

Belit – Belit

Emise oxidu uhličitého – Carbon dioxide emissions

Bibliografická citace VŠKP

PŘEHNAL, Petr. *Snižování emisí v cementářském průmyslu.* Brno, 2011. 137 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

Prohlášení:

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

V Brně dne 11.1.2012

……

podpis autora

Prohlášení:

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

V Brně dne 11.1.2012

……

podpis autora

Bc. Petr Přehnal

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval především paní Prof. Ing. Marcele Fridrichové CSc. za odborné a pedagogické vedení mojí práce, dále panu Ing. Janu Novákovi, panu Ing. Amosi Dufkovi, Ing. Janě Stachové a všem zaměstnancům ÚSHD VUT FAST Brno, kteří mi s mojí diplomovou prací pomohli.

Obsah

Úvod 10

I. Teoretická část 11

1. Výroba cementu 11

1.1. Cement 11

1.2. Rozdělení surovin 11

1.3. Suroviny 11

1.3.1. Vápenec 11

1.3.2. Zeminy 15

1.3.3. Korigující suroviny 16

1.3.4. Zušlechťující přísady 17

2. Technologie výroby 18

2.1. Výroba portlandského slinku 18

3. Teoretické podklady výroby portlandského cementu 21

3.1. Moduly a stupeň sycení vápnem 22

3.1.1. Modul hydraulický, M_H 23

3.1.2. Modul silikátový, M_S 23

3.1.3. Modul hlinitanový, M_A 23

3.1.4. Modul agresivity, M_{AG} 24

3.1.5. Modul kalorický, M_{CAL} 24

3.1.6. Stupeň sycení vápnem dle Lea Parkera, S_{SLP} 24

3.2. Fázové složení slinku 25

3.2.1. Alit (trikalciumsilikát) 25

3.2.2. Belit (dikalciumsilikát) 26

3.2.3. Trikalciumaluminát 28

3.2.4. Brownmillerit (celit) 29

3.2.5. Skelná fáze 29

3.2.6. Vedlejší složky slinku 30

3.3. Teorie výpalu portlandského slinku 30

3.3.1. Stádium předehřívací (do 750 °C) 30

3.3.2. Stádium kalcinační (750 – 1250 °C) 31

3.3.3. Stádium suchého slinování (1250-1350 °C) 31

3.3.4. Stádium taveninového slinování (1350-1450 °C) 32

3.3.5. Stádium chladicí 32

4. Oxid uhličitý 33

5. Alternativní postupy snižování emisí ... 33
5.1. Nahrazení části vápence v surovinové moučce fluidním popílkem ... 33
5.1.1. Fluidní popílek ... 34
5.1.2. Mineralogické složení ... 35
5.1.3. Doposud dosažené výsledky ... 36
5.2. Belitický cement ... 36
5.2.1. Výroba ... 37
II. Experimentální část ... 39
Cíl práce ... 39
1. Metodika práce ... 39
1.1. Belitický slinek ... 40
1.2. Alitický slinek ... 41
2. Postup prací ... 42
2.1. Belitický slinek ... 42
2.2. Alitický slinek ... 43
3. Použité suroviny a přístroje ... 44
3.1. Belitický slinek ... 44
3.1.1. Použité suroviny ... 44
3.1.2. Použité přístroje ... 45
3.2. Alitický slinek ... 48
3.2.1. Použité suroviny ... 48
3.2.2. Použité přístroje ... 50
4. Vyhodnocení zkoušek ... 52
4.1. Belitický slinek ... 52
4.1.1. Shrnutí dosavadních výsledků ... 52
4.1.2. Fázové složení hydratovaných vzorků ... 53
4.2. Alitický slinek ... 111
4.2.1. Shrnutí dosavadních výsledků ... 111
4.2.2. Technologické vlastnosti ... 113
5. Diskuze výsledků ... 120
5.1. Belitický slinek ... 120
5.2. Alitický slinek ... 121
Závěr ... 122
Citovaná literatura ... 124
Seznam tabulek ... 125
Seznam obrázků ... 126

Úvod

Od 80. let 20. století se ve všech odvětvích průmyslu objevuje snaha o snížení emisí nežádoucích plynů. Zprvu se jednalo o snížení emisí SO_2 především z tepelných elektráren spalujících uhlí, které způsobovaly kyselé deště a dále o omezení používání freonů, protože velmi vážně poškozují ozonovou vrstvu a současně mají nezanedbatelný podíl na skleníkovém efektu. V současnosti se úsilí zaměřuje především na emise skleníkových plynů, zejména CO_2, který je uvolňován při spoustě přírodních i umělých procesů v obrovském množství. Rostoucí koncentrace CO_2 v atmosféře je způsobena především stále vyšší poptávkou po energiích, které jsou vyráběny zejména spalováním fosilních paliv.

Z ekonomických i ekologických důvodů jsou téměř ve všech našich elektrárnách instalovány fluidní kotle, které produkují fluidní popílek. Tento se však svým chemickým složením liší od klasického vysokoteplotního popílku. V současné době se pro fluidní popílek hledá vhodné využití. Z důvodu obsahu CaO ve formě měkce páleného vápna může být fluidní popílek použit jako parciální náhrada vápence $CaCO_3$ v surovinové moučce pro výrobu portlandského cementu za úspory emisí CO_2, protože neobsahuje karbonátovou skupinu.

Další cestou pro snížení emisí CO_2 ve výrobě stavebních hmot je výroba belitického cementu. Tento se vyznačuje nižší teplotou výpalu a nižší spotřebou vápence. Navíc nabízí i možnost využít betonového recyklát. Avšak belitický cement dosahuje velmi malých počátečních pevností, proto je do budoucna nutné optimalizovat jeho pálicí režim a současně hledat cesty pro zvýšení jeho reaktivity.

I. Teoretická část

1. Výroba cementu

1.1. Cement

Portlandský cement můžeme definovat jako hydraulickou maltovinu, která po rozmísení s vodou vytvoří kaši. Tato tuhne a tvrdne na základě hydraulických procesů, což je reakce vápenatých silikátů a aluminátů s vodou. Směs je po zatvrdnutí stabilní na vzduchu i ve vodě. Portlandský cement můžeme také popsat jako jemně mletou směs portlandského slinku získaného výpalem z přesně definované směsi surovin, sádrovce regulujícího tuhnutí a dále různých látek vhodných vlastností (struska, pucolány apod.). Cement obsahuje především CaO, SiO_2, Fe_2O_3 a Al_2O_3, dále menší množství MgO a jiných látek podobného typu. Obsah aktivního CaO a aktivního SiO_2 musí být minimálně 50%.

(1)

1.2. Rozdělení surovin

Pro výrobu portlandského cementu se suroviny dělí do tří kategorií

- Základní suroviny – vápenec, zeminy
- Korigující suroviny – vysokoprocentní vápenec, bauxit, křemenný písek, kyzové výpražky
- Zušlechťující přísady – intenzifikátory, mineralizátory, legující přísady

1.3. Suroviny

1.3.1. Vápenec

Vápenec je hornina, která obsahuje uhličitan vápenatý $CaCO_3$ jako hlavní součást. Je křehký, dokonale štěpný, průhledný až neprůhledný, může být barevný i

bezbarvý a má tvrdost T = 3 dle Mohse. V přírodě se běžně vyskytuje ve dvou krystalických modifikacích, a to jako chemicky čistý kalcit nebo jako aragonit. Pevnost v tlaku dosahuje 50 – 100 MPa. V čistém stavu za normálního tlaku se rozkládá při 900°C na oxid vápenatý CaO a oxid uhli čitý CO_2. V kyselinách se snadno rozpouští za vzniku CO_2 a to již za normální teploty.

Vápenec je sedimentárního původu, to znamená, že se netvořil jako primární hornina, ale usazováním organogenních látek. Převážná část vápenců je mořského původu. Prehistoričtí mikroskopičtí živočichové i větší tvorové si vytvářeli pevné součásti (kosti, krunýře, ulity…) z uhličitanu vápenatého. Miliardy odumřelých mořských živočichů padali ke dnu, kde tvořili vrstvy a vrstvičky. Po stamilionech let se horotvornými procesy zemského povrchu dostaly na povrch, kde utvořily mohutná ložiska, v některých místech i celá horstva a oblasti. Voda dešťová, potoční a říční rozpouští i v současnosti vápenec a odnáší jej do moří, kde dává možnost života tamějším živočichům a tento proces se opakuje ve stálém koloběhu. Vápenec může také vzniknout chemickým procesem při vysrážení vřídelních vod.

Chemismus vápence je určen obsahem uhličitanu vápenatého $CaCO_3$ a množstvím jeho příměsí. Většina vápenců obsahuje jako příměs uhličitan hořečnatý $MgCO_3$ a to v různém poměru. Další příměsi bývají různé hlíny, písek a železité složky. Přítomnost a množství těchto příměsí ovlivňuje jakost vápence, jeho barvu, strukturu a vlastnosti.

Tabulka 1: Druhy uhličitanových hornin dle obsahu CaCO3 a MgCO3 dle ČSN 72 1210

Název	**Mineralog. obsah (%)**		**Chemické složení (%)**	
	Kalcit	**Dolomit**	**$CaCO_3$**	**$MgCO_3$**
Vápenec	100 - 90	0 – 10	100 – 95,4	0 – 4,6
Dolomitický vápenec	90 - 50	10 – 50	95,4 – 77,1	4,6 – 22,9
Vápnitý dolomit	50 - 10	50 – 90	77,1 – 58,8	22,9 – 41,2
Dolomit	10 - 0	90 - 100	58,8 – 54,3	41,2 – 45,7

Tabulka 2: Rozdělení vápenců dle ČSN 72 1217 Vápenec – jakost

Druh stanovení	Třída						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$CaCO_3 + MgCO_3$ min.	98,5	97,5	96,0	95,0	93,0	85,0	80,0
$MgCO_3$ max.	0,0	0,8	2,0	4,0	6,0	10,0	15,0
SiO_2 max.	0,3	0,8	1,5	3,0	4,5	6,0	8,0
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,2	0,4	0,8	2,0	3,5	5,0	6,0
Fe_2O_3 max.	0,03	0,1	0,3	1,0	2,0	2,5	2,5
MnO max.	0,01	0,03	0,03	0,03	-	-	-
SO_3 max.	0,08	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,5

Struktura vápence je primárně určena společně s chemismem podmínkami při usazování. Vrstevnatá struktura předpokládá usazování v kladném vodním prostředí. Čistota vápence se odvíjí od toho, jak daleko od břehu vznikal (kam až řeky zanášeli nečistoty) a také dle převládajícího druhu živočicha při usazování.

Obrázek 1: Příklad vápence

Struktura je dle velikosti zrn celistvá – jemnozrnná až hrubozrnná, dle povahy oxidu vápenatého částečně nebo i zcela krystalická.

Tabulka 3: Dělení vápenců dle struktury

Odborné označení dle G. I. Teodoroviče	Technické označení
1. Zrnité • velmi jemnozrnné 0,01 – 0,1 mm • jemnozrnné 0,1-0,25 mm • středně zrnité 0,25 – 1,0 mm • hrubozrnné nad 1,0 mm 2. Krustifikační 3. Chuchvalcovité (kalové) 4. Eolitické	1. Značné husté a tvrdé 2. Hutné a křehké 3. Řídké – měkké 4. Houbovité, tufovité, silně nasákavé a roztavitelné 5. Zemité-silně nasákavé a rozplavitelné

Odlučnost vápenců je nejčastěji vrstevnatá, někdy i nepravidelná. Barva vápenců bývá velmi rozmanitá a je závislá na množství a barvě příměsí. Vyskytují se barvy všech odstínů od bílé až po černou. Pokud se vápence vyskytují v masivních blocích a dají se leštit, potom je nazýváme mramory.

Nejvhodnějšími pro výrobu slinku portlandského cementu jsou měkké, dobře melitelné vápence, obsahující 76-78% $CaCO_3$ a dále sloučeniny CaO s SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Suroviny tohoto typu jsou slinité a není již nutné přidávat jíly nebo složky s obsahem hydraulických oxidů. Jedná se o ideální surovinu, protože v nich obsažené hydraulické oxidy jsou rovnoměrně obsaženy ve hmotě vápence, takže během výpalu spolu vzájemně velmi dobře reagují. Na našem území jsou však slinité vápence pouze v oblasti Čížkovic, proto se běžně používá směs vysokoprocentního vápence a vápence s nízkým obsahem $CaCO_3$ mísená ve vhodném poměru.

Jako optimální velikost částic pro výrobu cementu se uvádí hodnoty 5 až 20 µm. Pokud by byly částice menší jak 5 µm, mohly by reagovat intenzivněji s Al_2O_3 a Fe_2O_3 než s SiO_2 za teplot nižších, než je optimální teplota vzniku C_3S. Poté by mohl nastat nedostatek CaO pro vznik požadovaného maximálního množství C_3S. Vápencové horniny by také neměly obsahovat větší množství anhydritu (méně jak

1,5 – 1,7 % SO_3) a větší množství magnezitu či dolomitu (ne více než 3,0 - 3,5 % MgO).

Vápenec dobře vzdoruje povětrnostním účinkům, proto se používá pro svou dobrou opracovatelnost i jako obkladový a stavební kámen. Především tehdy, je-li dostatečně pevný a láme se vlivem vrstevnatosti v lavicích příhodné tloušťky. Je-li pěkně zbarven a vyznačuje se pěknou texturou, používá se jako mramor při dekorativních pracích.

Vápence mají mnohostranné využití i mimo stavebnictví, například v průmyslu hutnickém, kde svou bazicitou váží kyselé příměsi rud a vytváří tak odpadající strusku. V chemickém průmyslu mají využití jako levná slabá zásada.

Ložiska

- Čížkovice – slinité vápence
- Okolí Prahy (Radotín) - silursko-devonské vápence
- Prachovice – silurský vápenec
- Mokrá – devonské vápence
- Hranice na Moravě – jurské vápence

(2)

1.3.2. Zeminy

Účelem zemin je obohacení surovinové cementářské směsi o tzv. hydraulické oxidy (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3) nutné pro vázání volného vápna z rozkladu vápence a tím vznik slinkových minerálů. Někdy bývají v dostatečném množství obsaženy již ve vápenci, ale častěji se musí vnášet dodatečně. Nejvíce reaktivní z hlediska výroby cementu jsou jílové částice o velikosti 0,0001 až 0,01 mm, které se navíc dobře melou. Bylo prokázáno, že nejlépe vznikají slinkové minerály z montmorillonitu a případně illitu než z kaolinitu. Montmorillonit se však nesmí použít u mokrého způsobu výroby cementu, protože při styku s vodou bobtná. Při výrobě sbalků u tzv. polosuchého způsobu výroby cementu je nevhodné použití illitu z důvodu silné expanze při rostoucí teplotě.

Obecně lze říct, že není lhostejné, v jakém nerostu jsou hydraulické složky vnášeny do surovinové moučky, důležitá je především forma, která je nejaktivnější. To znamená, že látka hydraulické oxidy nejsnadněji a nejdispersněji uvolňuje poblíž teplot vzniku slinkových minerálů.

Při zpracování surovinové moučky mohou tvořit problémy křemenná, pazourková a rohovcová zrnka. Tyto se vyskytují v zeminách i ve vápencích a slínech. Protože se špatně melou, je zde riziko možných volných částic oxidu křemičitého ve slinku což má za následek mikroheterogenitu slinku a tím vznik poruch. Z tohoto důvodu se sleduje velikost zrn v používané surovině.

(1)

1.3.3. Korigujicí suroviny

Slouží k upravení obsahu základních oxidů v surovinové moučce na požadované hodnoty, přidává se pouze menší množství korekčních surovin.

Většinou je potřeba doplnit obsah Fe_2O_3, který je dodáván do moučky ve formě kyzových výpražků. Další možností je využít železné rudy, sideritu anebo ocelového prachu. Toto se provádí ve všech cementárnách v České republice. Fe-korekce slouží také jako intenzifikátor pálicího procesu.

Dále se v menší míře používá křemenný písek jako korekce obsahu SiO_2, ovšem v porovnání s jílovými minerály vykazuje menší reaktivitu a horší melitelnost. Místo křemenného písku lze též použít popílek, případně křemelinu. V České republice se přidává Si-korekce pouze v cementárně v Prachovicích.

Nedostatek CaO se řeší přídavkem vysokoprocentního vápence nebo vápna. Tento problém je pouze u surovinové směsi v cementárně Čížkovice. Ve výjimečném případě nedosažení hodnot obsahu Al_2O_3 je situace řešena přídavkem Bauxitu, případně jiných látek s vysokým obsahem oxidu hlinitého.

(1) (3)

1.3.4. Zušlechťujicí přísady

Jako zušlechťujicí přísady jsou označeny látky, které zlepšují kvalitu slinku či reaktivitu cementu. Přidává se pouze malé množství, cca 3%.

Dle účinku se běžně rozdělují na:

- Intenzifikátory
- Mineralizátory
- Legujicí přísady

Intenzifikátory jsou takové látky, které snižují viskozitu taveniny a tím snižují teplotu výpalu až o 100℃. Běžně se používají u těžce palitelných surovin pro bílý cement anebo u surovin s vysokoprocentním vápencem.

Termínem mineralizátor je označena přísada, která upřednostňuje vznik a krystalizaci jednoho slinkového minerálu na úkor jiného slinkového minerálu. Nejčastěji jde o zvýšení obsahu alitu C_3S místo belitu C_2S.

Legujicí přísady zlepšují melitelnost slinku a také jejich hydraulické vlastnosti.

Zušlechťujicí přísady se často svými vlastnostmi překrývají a tím plní víc funkcí. Používají se kyzové výpalky obsahující velmi vysoké množství Fe_2O_3, který působí jako intenzifikátor. Dále nacházejí uplatnění fluoridy jako například Na_2SiF_6, $CaSiF_6$ a CaF_2. Plní funkci intenzifikátoru a sekundárně i mineralizátoru. Také se využívá sádrovec jako mineralizátor i legující přísada. Posledním typem přidávaných látek jsou fosfáty jako např. apatit působící jako legujicí přísada, sekundárně jako intenzifikátor. Do surovinové směsi může být přidán pouze do 1% P_2O_5, při vyšším obsahu způsobuje retardaci.

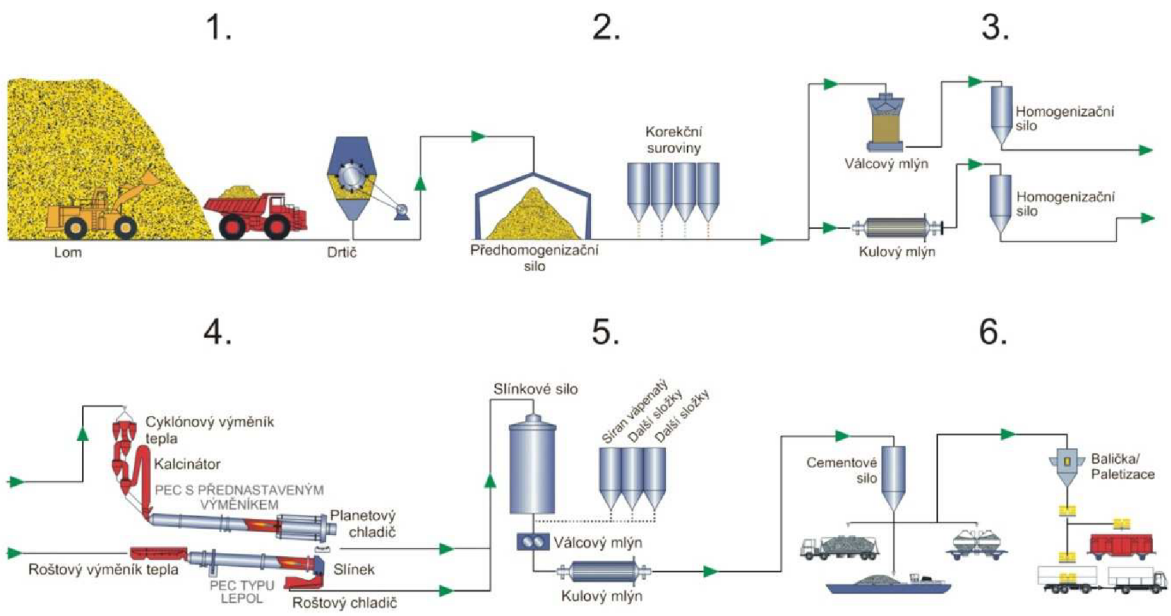
(1) (3)

2. Technologie výroby

V současnosti je v České republice provozováno pět cementáren. Jedná se o cementárnu Radotín, cementárnu v Čížkovicích, v Prachovicích, v Mokré a v Hranicích na Moravě. Technologie výroby cementu je ve všech provozech velmi podobná, proto uvedu obecný popis výroby.

2.1. Výroba portlandského slinku

Technologie výroby portlandského slinku je rozdělena dle způsobu výroby na mokrý výrobní způsob a suchý výrobní způsob. V současné době je již většina cementáren založena na suché technologii výroby, která je oproti mokrému způsobu energeticky méně náročná a z důvodu absence velké spotřeby vody i šetrnější k přírodě. Z tohoto důvodu budu popisovat základní technologie používané v jednotlivých cyklech výroby suché technologie.



Obrázek 2: Schéma výroby portlandského cementu

Prvním krokem výroby je těžba surovin. Vápence se těží ve vápencovém lomu pomocí odstřelů. Tyto mohou být komorové a clonové. Komorový odstřel je založen na vyhloubení štoly v etáži lomu a následného rozšíření do podoby komory, ta je

vyplněna trhavinou. Dnes jsou využívány velmi málo z důvodu velké razance výbuchu a nerovnoměrné velikosti odstřelených kusů. Jedinou výhodou je nižší pracnost. Oproti tomu je často využíváno clonových odstřelů, které při vyšší pracnosti umožňují snížení rázu a jemnozrnnější rozdružení horniny. Principem je provedení vrtů v etáži a jejich vyplnění trhavinou.

Z lomu je rozdružený vápenec dopraven do drtící linky. Jako dopravní prostředek jsou nejčastěji používány dumpery, méně často kolejová nebo i lanovková doprava.

Drticí linka je rozdělena na primární a sekundární drtič. Pro primární drcení se používají výhradně čelisťové drtiče, které rozdružují surovinu ze vstupní frakce 500 mm na výstup 100 mm. Tyto drtiče mají velkou výhodu v nízkém opotřebení, snadné výměně opotřebovaných částí a velmi dlouhé životnosti. Po výstupu z primárního stupně drcení je surovina pomocí pásového dopravníku dopravena k sekundárnímu drtiči. Jsou používány kuželové, odrazové, válcové a jiné druhy drtičů, nejčastěji však kladivoodrazové. Sekundární stupeň drcení zajišťuje podrcení vápencové sutě na frakci 30 mm. Tato je dopravena opět pomocí pásových dopravníků na předhomogenizační skládku a zde uložena na haldě. Odtud je po určité době odebírána škrabákem, doplněna o korekční suroviny a dopravena do mlýnice. Drcení a mletí je po výpalu energeticky nejnáročnější proces ve výrobě.

Pro mletí surovinové drtě je téměř výhradně využíván kulový mlýn. Uvnitř kulového mlýna se nacházejí dvě přepážky, které rozdělují mlýn na tři komory dle velikosti suroviny. Na jednom konci mlýna je vsypávána drť a mleta pomocí mlecích těles, po rozdružení na určitou velikost propadne otvory v přepážce do druhé komory, zde je opět mleta mlecími tělesy a odtud propadne přes druhou přepážku do konečné třetí komory. Jako mlecí tělesa jsou používány kovové, porcelánové či čedičové koule, je možné použít i kovové válečky, tzv. cylpebsy. Z mlýna je surovina dopravována pneumatickou dopravou do větrného třídiče, kde je oddělena jemná surovinová moučka od vratné krupice, která je navrácena k domletí zpět do mlýna. Surovinová moučka se pomocí pneumatické dopravy uloží ve vysokém a objemném homogenizačním silu. Jako každou práškovou hmotu je i surovinovou moučku nutno čeřit z důvodu rizika zaklembení. Pro čeření suroviny se používá vzduch o nízkém tlaku z kompresorů. Surovinu pro výrobu slinku je také nutno

homogenizovat, k čemuž nám slouží homogenizační vzduch o vysokém tlaku, který surovinovou moučku promíchává dle daného programu.

Pro výpal slinku je možno použít několik druhů pecních systémů. V minulosti byly používány šachtové pece, které produkovaly slinek špatné kvality z důvodu nedostatečného chlazení způsobující rozpad alitu. Tento systém byl opuštěn v 60. letech minulého století a výroba se zaměřila na využití rotačních pecí. Tyto mohou být tzv. dlouhé a krátké. V dlouhé peci se dle teploty nacházejí tři pásma – předehřívací, kalcinační a slinovací. U krátké pece nahrazuje předehřívací pásmo výměník tepla, který je efektivnější z energetického hlediska. Z tohoto důvodu je nejčastěji používána krátká rotační pec s výměníkem tepla.

Z homogenizačního sila je surovinová moučka odebírána a vedena do výměníku tepla. Základními složkami výměníku jsou cyklony a šachty, princip je u obou obdobný. Surovina padá dolů a je ohřívána teplými kouřovými plyny, které odcházejí z pece směrem vzhůru do komína a tím surovinu zdržují ve vznosu, což vede k jejímu ohřevu. Jednotlivé typy výměníků se od sebe liší uspořádáním a počtem součástí. V České republice jsou používány systémy Humboldt, Přerovský výměník dvoustupňový a pětistupňový. Výměník nahrazuje předehřívací pásmo v dlouhé rotační peci, a pokud je vybaven přídavným topeništěm, tak i část kalcinačního pásma.

Rotační pec je tvořena pláštěm, což je ocelová roura s nosnými kruhy a ozubeným věncem pro pohon pece. Plášť je z vnitřní strany vyzděn ochrannými a izolačními cihlami v celé délce. Pec je uložena nosnými kruhy na kladkách pod sklonem 3 - 4%. Na začátku navazuje pec na výměník tepla v místě paty pece, na konci je zaústěna do žárové hlavy, která tvoří přechod materiálu z pece do chladiče a zároveň přechod sekundárního vzduchu z chladiče do pece. Pohon pece zajišťuje nejčastěji elektromotor umožňující pecí otáčet v rozsahu otáček 0,7 – 1,2 min^{-1}. Přes žárovou hlavu je do pece zaústěn hlavní kombinovaný hořák pro spalování hlavních paliv a často také hořák pro spalování alternativních paliv.

Druhy paliva:

- Černouhelný prach – hlavní palivo
- Mazut - pomocné a servisní palivo
- Zemní plyn – pomocné a servisní palivo
- Alternativní palivo PALTAS – gumová drť ze starých pneumatik
- Alternativní palivo PALOZO – drcená směsice textilu, plastů, dřeva a papírů
- Alternativní palivo MKM – masokostní moučka

Čerstvě vypálený slinek je nutno rychle a efektivně zchladit z důvodu zachování hlavních slinkových minerálů, protože alit i belit se při pozvolném ochlazování rozpadají. K tomuto účelu nám slouží chladiče. V minulosti se jednalo o chladiče bubnové a později planetové, oba druhy se již nepoužívají kvůli nízké účinnosti. V současnosti jsou široce využívány roštové chladiče. Slinek z pece vypadává na roštnice kde je prudce ochlazován studeným vzduchem. Ten odebírá slinku teplo a je hnán směrem k hořáku. Podle množství roštnic a umístění drtiče rozeznáváme chladičové systémy Recupol, Fuller a Kawasaki.

Posledním krokem výroby cementu je tříkomorová oběhová mlýnice s třídičem. Společně se slinkem je přidán sádrovec v množství 5 % a následně v druhé komoře jsou přidány ostatní složky směsných cementů. Slinek s ostatními přísadami je pomlet na velikost zrna max. 60 µm a uskladněn v silu odkud je expedován jako balený nebo volně ložený.

(3) (4)

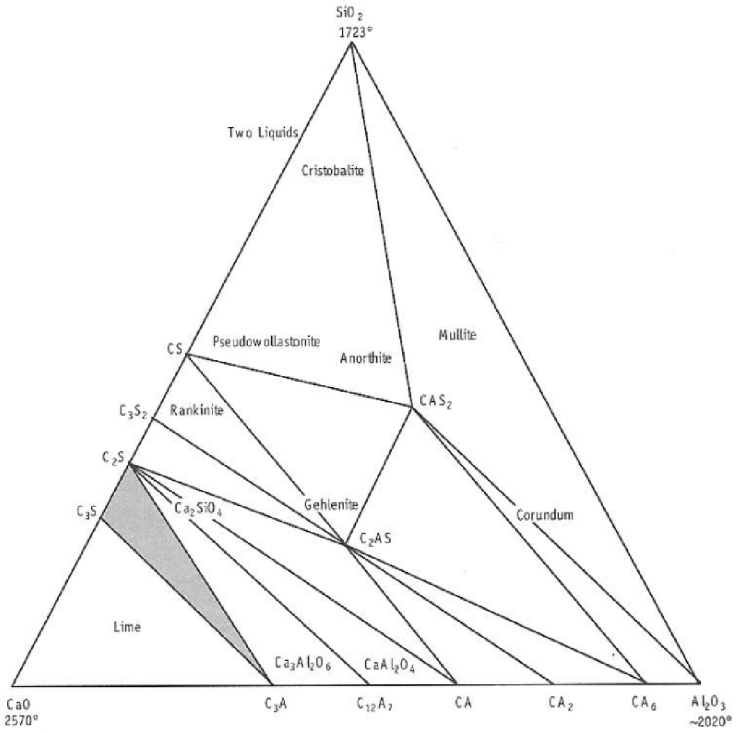
3. Teoretické podklady výroby portlandského cementu

Technologie výroby cementu je založena na požadavcích vytvořit slinek, jehož mikrostruktura je tvořena novými sloučeninami požadovaného složení. Jde v první řadě o přípravu takové surovinové směsi, která bude mít vhodné chemické složení s odpovídajícími moduly a stupněm sycení vápnem. Surovinová směs musí být jemně mletá, aby bylo dosaženo velkého reakčního povrchu. Z toho plyne co

nejrychlejší a nejúplnější průběh reakcí v žáru a vznik taveniny podmiňující vytvoření slinku. Velikost částic má být v rozmezí 5 – 90 μm, největší reaktivitu pak mají částice 5 – 20 μm. Naopak pokud by surovinová moučka měla příliš velký reakční povrch, narostla by rychlost tvorby nízkovápenatých minerálů CA a C_2F v kalcinačním stádiu natolik, že by se CaO vysytil do těchto minerálů, a pro tvorbu C_3S ve stádiu taveninového slinování by ho byl nedostatek. Nejdůležitějšími parametry výpalu však zůstává teplota, čas, prostředí výpalu a rychlost chlazení. I při dodržení správného chemismu surovinové moučky lze nevhodným výpalem a nedokonalém chlazení dostat nekvalitní slinek.

3.1. Moduly a stupeň sycení vápnem

Návrh a složení surovinové moučky musejí být takové, aby při výpalu došlo ke vzniku požadovaných slinkových minerálů. Oblasti vzniku jednotlivých minerálů jsou zakresleny v termálním fázovém diagramu CaO, SiO_2, Al_2O_3, viz obr. 3.



Obrázek 3: Termární fázový diagram oblastí existence slinkových minerálu

Abychom získali žádané slinkové minerály, je nutné řídit celý proces výroby od sestavení směsi přes výpal až po chlazení. Sestavování a kontrola složení surovinové směsi se řídí empirickými pravidly. Tato pravidla nazýváme moduly:

3.1.1. Modul hydraulický, M_H

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

Hodnota hydraulického modulu by se měla pohybovat v rozmezí 1,7 a 2,4. U cementů s vyšším hydraulickým modulem je nutné vypalovat při vyšší teplotě, mají vyšší počáteční pevnosti a vyšší hydratační teplo vlivem zvýšeného obsahu vysocevápenatých minerálů alitu a trikalciumaluminátu.

3.1.2. Modul silikátový, M_S

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

Silikátový modul by se pro portlandské slinky měl pohybovat v rozmezí 1,7 až 2,7. Čím vyšší je hodnota silikátového modulu, tím vyšší je nutná teplota výpalu, cementy pomaleji tuhnou, ale roste jejich chemická odolnost.

3.1.3. Modul hlinitanový, M_A

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

Hodnota hlinitanového modulu by se měla pohybovat v rozmezí 1,5 až 2,5. S jeho vyšší hodnotou rostou počáteční pevnosti cementů a hydratační teplo. Současně se ale snižuje odolnost vůči chemickým vlivům. Pokud má surovinová moučka tento modul větší než 8, získáváme bílý cement, naproti tomu při M_A menším

než 0,64 vypálený slinek neobsahuje žádný C_3A, a získáváme tak vysoce chemicky odolný brownmilleritický cement, též někdy nazývaný ferrari cement.

3.1.4. Modul agresivity, M_{AG}

$$M_{AG} = \frac{SiO_2 + Fe_2O_3}{CaO + Al_2O_3}$$

Hodnota tohoto modulu by měla být větší než 0,3. Je to podíl oxidů podporujících chemickou odolnost SiO_2 a Fe_2O_3 ku oxidům, které mají negativní vliv na odolnost vůči chemickým vlivům CaO, Al_2O_3, MgO. Se zvyšujícím se modulem agresivity roste chemická odolnost vzniklého cementu.

3.1.5. Modul kalorický, M_{CAL}

$$M_{CAL} = \frac{C_3S + C_3A}{C_2S + C_4AF}$$

Hodnota kalorického modulu by se měla pohybovat v rozmezí 0,3 až 1,8. Je to podíl slinkových minerálů s vysokým vývinem hydratačního tepla (C_3A a C_3S) ku těm, které mají hydratační teplo nízké tj. C_2S a C_4AF. S rostoucím M_{CAL} roste vývin hydratačního tepla a klesá chemická odolnost.

3.1.6. Stupeň sycení vápnem dle Lea a Parkera, S_{SLP}

$$S_{S_{LP}} = \frac{100\ CaO}{2{,}8\ SiO_2 + 1{,}1\ Al_2O_3 + 0{,}7\ Fe_2O_3}$$

Stupeň sycení udává poměr skutečně přítomného CaO k teoreticky potřebnému množství CaO, které je nutné k dokonalému zreagování s příslušnými oxidy SiO_2, Al_2O_3 a Fe_2O_3. Jeho hodnota se pohybuje většinou kolem 92 % a výše.

(3) (4)

3.2. Fázové složení slinku

Slinek se skládá ze čtyř hlavních slinkových minerálů (alit, belit, trikalciumaluminát a brownmillerit), dále ze skelné fáze a tzv. vedlejších slinkových složek.

3.2.1. Alit (trikalciumsilikát)

Je nejdůležitějším slinkovým minerálem. Dosahuje vysokých konečných i počátečních pevností. Vznik je udáván při teplotách nad 1250 °C, kdy se začíná objevovat kapalná fáze existenčně ohraničená teplotami mezi 1250 – 1900 °C. Tato fáze vykazuje vysokou hydratační rychlost a také vysoký vývin hydratačního tepla, udává se hodnota Q_H = 500 $kJ.kg^{-1}$. Obsah alitu ve slinku se pohyboval v minulosti kolem 60%, v současné době je tato hodnota kolem 65% z důvodu dokonalejšího chlazení. Při hydrataci se z alitu uvolňují 3 moly $Ca(OH)_2$, což má za následek jeho nízkou odolnost proti chemicky agresivnímu prostředí, zejména proti působení síranových vod, kdy vzniká sekundární ettringit. Tento minerál se vyznačuje nárůstem objemu až na 270% původního objemu, což má za následek prakticky dokonalý rozpad cementového kamene a z toho plynoucí havárii konstrukce.

Hydratace C_3S je popsána teoretickou rovnicí podle Brunnauera a Šaumana:

$$2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2\ SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

neboli:

$$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3Ca(OH)_2$$

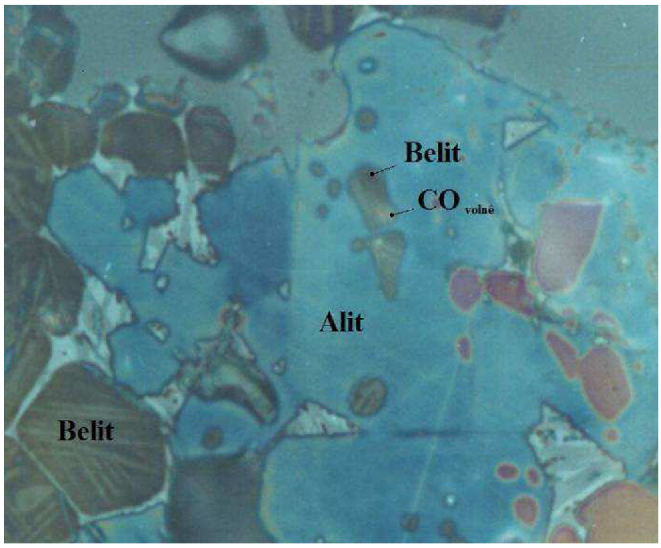
Vznik ettringitu se vyjadřuje vztahem:

$$3\ CaO + Al_2O_3 + 3\ CaSO_4 \,.\, 2\ H_2O + 26\ H_2O \rightarrow 3\ CaO \,.\, Al_2O_3 \,.\, 3\ CaSO_4 \,.\, 32\ H_2O$$

Trikalciumsilikát se vyskytuje v sedmi polymorfních modifikacích, z nichž tři náleží soustavě triklinické, tři soustavě monoklinické a jedna soustavě trigonální. Alit se vyznačuje lepší melitelností než belit.

Přímý pohled, identifikace a kvantifikace alitu jsou umožněny při sledování nábrusu slinku napařeného ledovou kyselinou octovou v optickém mikroskopu tzv.

metodou integrační optické mikroskopie. Zrna alitu se za těchto okolností jeví jako jednoznačně identifikovatelné světle modré ostrohranné útvary, viz obr. 4.



Obrázek 4: Mikrostruktura alitického slinku

3.2.2. Belit (dikalciumsilikát)

Dikalciumsilikát je druhým nejhojnějším minerálem ve slinku, jeho obsah je nejčastěji udáván 20%, ale v minulosti býval větší z důvodu špatného chlazení. Začíná vznikat již při teplotách kolem 750°C reakcemi v tuhé fázi v kalcinačním pásmu pece. Tento minerál se vyznačuje poměrně dobrými dlouhodobými pevnostmi, ale nízkými počátečními pevnostmi. Hydratace probíhá velmi pozvolna a vývin hydratačního tepla je nízký, běžně se udává hodnota Q_H = 250 $kJ.kg^{-1}$. Nízké hydratační teplo je vhodné pro betonáž masivních betonových konstrukcí, kde by velké množství uvolněného tepla bylo nevhodné, protože by způsobovalo vznik trhlin. Toto u obyčejných konstrukcí většinou nehrozí, protože se teplo stačí odvádět a chladnutí konstrukce probíhá rovnoměrně.

Při hydrataci belitu se uvolňuje pouze jeden mol $Ca(OH)_2$, proto je tento minerál odolnější proti působení chemicky agresivního prostředí, především síranových vod.

Belit krystalizuje ve čtyřech polymorfních modifikacích, kterými jsou α - C_2S, α´-C_2S, β - C_2S a γ - C_2S. Modifikace α, β, γ jsou stabilní, modifikace α´ je metastabilní. Modifikace α - C_2S je stálá za teplot vyšších než 1420 °C a v běžně

vyráběném slinku se nalézá jen výjimečně. V běžných portlandských slincích se pak naprosto běžně nachází modifikace β - C_2S. Přítomnost tuhých roztoků v belitu velice snižuje teploty modifikačních přeměn. Například teplotu přeměny α na β snižuje nejvíce boritan vápenatý, a to až o 190 °C, dále na př. Fe_2O_3 o 60 °C, P_2O_5 o 66 °C, Na_2O o 110 °C a Mn_2O_3 o 73 °C. Ještě více teplotu snižují kombinace oxidů, např. (Na_2O + Fe_2O_3) o 245 °C (Na_2O + Al_2O_3) o 240 °C. Belit může obsahovat i volný CaO ve formě tuhého roztoku, dále také Mn_2O_3, TiO_2, P_2O_5 a další.

U modifikace β -C_2S rozeznává Insley (1955) tři podtypy:

- Typ I - tvořený nejméně dvěma, někdy i třemi vzájemně se prostupujícími soustavami, z nichž každá je tvořena rovnoběžnými lamelkami. Tato struktura vznikne při rychlém ochlazení slinku z teplot nad 1420 °C.

- Typ II – vznikající za nižších teplot, který bývá tvořen často jen jedinou soustavou. Tento typ se však v běžných slincích vyskytuje zřídkakdy.

- Typ III - tento se vyznačuje nelamelárními zrny často narostlými na zrnech typu I. Tato zrna se zdají být nepravidelná, porušená žílami a trhlinami jimi probíhajícími, jež jsou následkem krystalizace při chladnutí.

Později Insley připojil ještě Typ Ia, odlišující se od typu I přítomností částic, podle nichž nastávalo dvojčatění.

Krystalografie a morfologie vypáleného dikalciumsilikátu je při správně vedeném výpalu závislá na způsobu chlazení. Při ochlazování α - C_2S vzniká buď metastabilní modifikace α´ - C_2S nebo za nižší rychlosti chlazení stabilní modifikace β - C_2S. Během dalšího procesu, kolem teploty 675 °C, se při pomalém chladnutí obě zmíněné modifikace přemění na γ - C_2S. Objemová hmotnost γ - C_2S je vyšší (3,27 $g.cm^{-3}$) oproti modifikaci β, resp. α´- C_2S (cca 2,97 $g.cm^{-3}$), a tudíž při této přeměně dojde ke zvětšení objemu o zhruba 10 %, který je doprovázen rozpadem slinku (tzv. prášení slinku). Modifikace γ - C_2S ovšem prakticky postrádá hydraulické schopnosti. Její přítomnost je z tohoto důvodu ve slinku naprosto nežádoucí a zabraňuje se jí právě rychlým chlazením. Bárta uvádí, že této přeměně lze zamezit též přídavkem malého procenta oxidu boritého, B_2O_5, nebo chromitého, Cr_2O_3, a dalších oxidů. Dále uvádí, že na belit mají stabilizační účinek, jsou-li obsaženy ve

větším množství, i alkálie. Při nižších koncentracích alkálie podle Bárty přeměnu pouze zpomalují.

Hydrataci C_2S lze vyjádřit teoretickou rovnicí dle Šaumana:

$2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2$

zkráceně:

$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2$

Při identifikaci slinkových minerálů metodou integrační bodové mikroskopie je belit jednoznačně identifikovatelný jako oblá, hnědě zbarvená zrna, viz obr. 5.

Obrázek 5: Mikrostruktura belitického slinku

3.2.3. Trikalciumaluminát

Tento minerál je v portlandském slinku obsažen v množství 8 - 10%. Je součástí tzv. tmavé mezerní hmoty společně s MgO a skelnou fází. Je znečištěn sodnou alkálií. Velmi rychle tuhne a tvrdne, ale konečné pevnosti jsou poměrně nízké, postupem času degradují. Pro zpomalení tuhnutí se přidává do cementů regulátor tuhnutí – sádrovec v množství 5 - 6%. Síran vápenatý ze sádrovce způsobí na povrchu zrna trikalciumaluminátu tvorbu primárního ettringitu, čímž se zpomalí transport vody k povrchu zrna a je dosaženo poklesu rychlosti hydratace. Trikalciumaluminát uvolňuje nejvyšší teplo ze všech slinkových minerálů, udává se

hodnota Q_H = 860 $kJ.kg^{-1}$, proto je nutné zrající betonové konstrukce ošetřovat. V bílých cementech nahrazuje brownmillerit. Tento minerál je hlavní příčinou síranové koroze.

Hydratace C_3A probíhá v souladu s rovnicemi:

$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 2CaO.Al_2O_3.8H_2O \rightarrow 4CaO.Al_2O_3.13H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$

zkráceně:

$C_3A + 6H \rightarrow C_2AH_8 \rightarrow C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6$

3.2.4. Brownmillerit (tetrakalciumaluminátferit)

Brownmillerit neboli celit je přítomen ve slinku v množství cca 10%. Je součástí tzv. světlé mezerní hmoty. Udávaný vzorec C_4AF je pouze průměrná hodnota, protože ve skutečnosti jde o tuhý roztok ($CaO - C_{12}O_7 - C_2F$). Dosahuje pouze nízkých pevností. Hydratační teplo dosahuje hodnoty Q_H = 420 $kJ.kg^{-1}$. Brownmillerit má největší chemickou odolnost ze všech slinkových minerálů, proto je snaha o zvýšení jeho obsahu v síranovzdorných cementech na úkor trikalciumaluminátu.

Hydrataci C_4AF je možné popsat rovnicí:

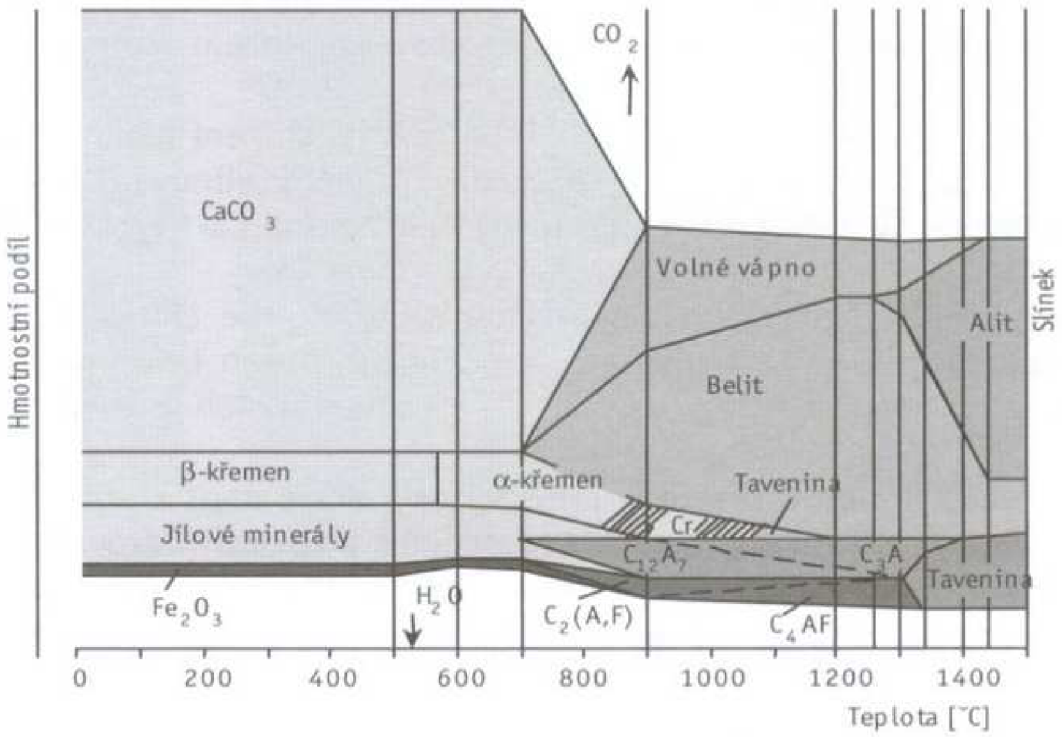
$6CaO.xAl_2O_3.yFe_2O_3 + 12H_2O \rightarrow 2(3CaO.xAl_2O_3.yFe_2O_3.6H_2O)$

3.2.5. Skelná fáze

Je to utuhnutá tavenina, která nestihla při rychlém chlazení zkrystalizovat. Udávané množství ve slincích se pohybuje mezi 2 – 25 %. Skelná fáze se vyznačuje značnou vazností, má malé smrštění, zvyšuje pevnost cementů, také má příznivý vliv na odolnost proti síranovým vodám, ale zhoršuje melitelnost slinku. Skelná fáze je součástí tmavé mezerní hmoty.

3.2.6. Vedlejší složky slinku

Jedná se především o alkálie, volné CaO a volné MgO. Obsah těchto látek v cementu je percentuelně limitován, protože ve větších množstvích způsobují pohydratační změny rozpínáním, a z toho vyplývající poškození zatvrdlého betonu. (1) (5)



Obrázek 6: Vznik hlavních složek v závislosti na teplotě výpalu

3.3. Teorie výpalu portlandského slinku

Procesy probíhající při výpalu portlandského slinku, lze rozdělit do pěti fází.

3.3.1. Stádium předehřívací (do 750 °C)

V tomto stádiu dochází při teplotách do 200 – 300 °C nejprve k dehydrataci vstupních surovin. Odchází volná voda a posléze hydrátová voda. Při teplotách

v oblasti 300-400 °C je odstraněna mřížková voda (OH^-) z jílových minerálů za současného zvýšení jejich reaktivity.

Při teplotě 573 °C dochází k modifikační přeměně SiO_2 z β na α modifikaci. Od teploty 600 °C se $CaCO_3$ začíná rozkládat. Ke konci předehřívacího stádia již počíná tvorba prvních nízkovápenatých minerálů jako je CA nebo C_2F. Tvorba probíhá substitučně dle rovnice:

$$Al_2O_3 + CaCO_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + 2\ CaCO_3 \rightarrow 2CaO.Fe_2O_3 + CO_2$$

3.3.2. Stádium kalcinační (750 – 1250 °C)

V tomto stadiu dochází k rozkladu $CaCO_3$ na CaO a CO_2 při teplotě 898 °C. Pokračuje tvorba CA a C_2F, zpočátku substitučně, dále pak adičně. Ke konci stádia již probíhá vznik vysokovápenatých minerálů trikalciumaluminát C_3A, brownmillerit C_4AF a posléze i dikalciumsilikát C_2S.

3.3.3. Stádium suchého slinování (1250-1350 °C)

Toto stádium se vyznačuje exotermickou charakteristikou. Hodnota uvolněného tepla je přibližně 500 kJ/kg. Při těchto teplotách probíhá intenzivní tvorba (krystalizace) slinkových minerálů C_3A, C_4AF a C_2S adičně podle rovnic:

$$CA + 2C \rightarrow C_3A$$

$$C_2A + C_2F \rightarrow C_4AF$$

$$2C + S \rightarrow C_2S$$

V tomto stádiu v žádném případě nevzniká trikalciumsilikát C_3S.

3.3.4. Stádium taveninového slinování (1350-1450 °C)

Při těchto teplotách dochází ke vzniku taveniny, do které přecházejí jako první alumináty a ferity (C_3A a C_4AF), dále zbylý CaO, MgO a jako poslední C_2S. V tekuté fázi pak probíhá reakce CaO s C_2S za vzniku C_3S, který je v tavenině málo rozpustný, a proto se z ní vylučuje ve formě malých nestabilních krystalků obsahujících i menší množství Al_2O_3 a MgO. Rovnice vzniku alitu:

$$CaO + C_2S \rightarrow C_3S$$

Optimální obsah taveniny je udáván kolem 12 až 20 % z celkové hmotnosti slinku. Při nižším obsahu by se ztížila difuze Ca^{2+} do C_2S fáze. Z toho plyne, že by slinek obsahoval méně alitu C_3S a více nezreagovaného vápna.

3.3.5. Stádium chladicí

Velmi důležitou funkci pro zachování jednotlivých fází C_3S a β - C_2S má proces chlazení. Musí být rychlé a intenzivní. Zvláště při teplotě 1250 °C by při pomalém chlazení došlo k rozkladu alitu na CaO a belit podle reakce:

$$C_3S \rightarrow C_2S + CaO$$

Také při teplotě 675 °C je nutno rychle a intenzivně slinek chladit, protože by došlo k modifikační přeměně z β - C_2S na γ - C_2S. Tato přeměna je nežádoucí z důvodu, že γ - C_2S nemá téměř žádné hydraulické schopnosti a navíc vede vlivem objemové změny až k samovolnému rozpadu slinku.

(1)

4. Oxid uhličitý

Oxid uhličitý je plyn bez chuti a zápachu, vznikající reakcí uhlíku s kyslíkem a běžně se vyskytující v atmosféře. Udávaná hodnota jeho koncentrace je 390 ppm[1], každý rok se toto číslo zvýší o přibližně 2 ppm.

Oxid uhličitý je uvolňován z rozmanitých přírodních zdrojů, např. dýchací procesy aerobních živočichů, sopečná činnost aj. Za posledních 150 let se však množství CO_2 v atmosféře zvedlo o 100 – 110 ppm, což se dá vysvětlit stále vyšší spotřebě energií, které jsou získávány z fosilních paliv, růstu dopravy, výrobě maltovin, rostoucí lidské populaci a s tím související stále větší množství hospodářských zvířat.

Jako všechny tři a víceatomové plyny odráží oxid uhličitý část tepelného záření zemského povrchu nazpět, a spolu s dalšími složkami atmosféry a skleníkovými plyny se podílí na vytváření skleníkového efektu a z toho plynoucím globálním oteplováním[2].

Omezení emisí oxidu uhelného a uhličitého lze omezit zdokonalením spalovacího procesu, co nejvyšší účinnosti spalovaných paliv a vývojem nových technologií pro průmysl a dopravu.

(6) (7)

5. Alternativní postupy snižování emisí

5.1. Nahrazení části vápence v surovinové moučce fluidním popílkem

Ročně vzniká v ČR kolem 10 mil. tun popílků po spalování černého a hnědého uhlí. Z ekonomických a technologických důvodů je však využíváno jen přibližně 20 % z celkového množství.

V současné době se hledá vhodné využití fluidních popílků. Dnes se používají pro rekultivaci skládek, jako součást podkladních vrstev silničních staveb a při výrobě

[1] ppm je jednotka, která udává počet částic ve směsi na milion ostatních částic
[2] O CO_2 se v druhé polovině 20. století intenzivně spekulovalo jako o hlavní příčině globálního oteplování. Tato hypotéza doposud nebyla přesvědčivě prokázána, ale ani zcela vyvrácena. Definitivně o její platnosti či neplatnosti rozhodne až vývoj globálních teplot v letech 2010 až 2020.

pórobetonových stavebních dílců. Elektrárny nepotřebný popílek také často skladují ve své blízkosti na ložištích z ekonomických důvodů (nízké poplatky).

Na ústavu THD VUT v Brně se provádí dlouhodobý výzkum zaměřený na využití fluidních popílků při výrobě hydraulických pojiv, zejména portlandského cementu.

(7) (8)

5.1.1. Fluidní popílek

V energetickém průmyslu je uhlí nejpoužívanější jako základní palivo v tepelných elektrárnách. Z toho důvodu je nutné věnovat zvýšenou pozornost nejen exhalacím, ale i tuhým zbytkům po spalování. V současné době je v elektrárnách často používaná technologie tzv. fluidního spalování.

Paliva vhodná pro fluidní spalování se dělí na:

- Koks
- Černé uhlí
- Hnědé uhlí
- Lignit

Principem fluidního spalovacího procesu je spalování pomletého uhlí ve vznosu za relativně nízké teploty 800-850°C s přídavkem vápence jako sorbentu. Nižší teplota oproti klasickému spalovacímu procesu je ideální pro absorpci oxidu siřičitého vznikajícím vápnem za vzniku anhydritu. Tento proces je velmi žádoucí z ekologického hlediska, protože jeho výsledkem je odstranění nebezpečného oxidu siřičitého z plynných produktů spalování, který způsobuje kyselé deště. Pevné zbytky ze spalování jsou tvořeny směsí odsiřovacích produktů, minerálního podílu paliva a přebytku sorbentu vypáleného na volné vápno. Fluidní popílky se dělí na ložové (z prostoru topeniště) a filtrové (z odlučovačů). Díky transportu kouřových plynů z topeniště dochází k separaci jednotlivých frakcí. Jemnější podíly popílku jsou unášeny kouřem ve formě úletu a následně zachyceny v odlučovačích. Hrubší podíly popílku zůstávají v prostoru topeniště.

(7) (9)

- Filtrový popílek (někdy nazývaný cyklónový)
- Ložový popílek

5.1.2. Mineralogické složení

Vysokopecní popílky obsahují především amorfní SiO_2 a jeho vysokoteplotní modifikace crystobalit či tridymit a dále mullit $3Al_2O_3.2SiO_2$. Naproti tomu fluidní popílky obsahují vyšší podíl Ca ve formě oxidu, síranu a nezreagovaného uhličitanu vápenatého. Krystalická fáze je tvořena následujícími mineralogickými sloučeninami: anhydrit $CaSO_4$, portlandit $Ca(OH)_2$, sádrovec $CaSO_4.2H_2O$, kalcit $CaCO_3$, křemen SiO_2, hematit Fe_2O_3, magnetit Fe_3O_4, bassanit $CaSO_3.1/2H_2O$, ettringit $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$, tobermorit $C_5S_6H_5$.

Složky popílku můžeme rozdělit na aktivní a neaktivní podle hydraulicity:

Aktivními složkami jsou:

- hydraulické amorfní (amorfní bazické strusky s vysokým obsahem Al_2O_3, část sklovité fáze, aktivní SiO_2)
- hydraulické krystalické (metakaolinit, hlinitany)
- nehydraulické (CaO, MgO, anhydrid)
- budiče (sulfidy, alkalické soli)

Neaktivními složkami jsou:

- nespálené zbytky uhlí,
- struska s vysokým podílem SiO_2,
- krystalické složky (křemen, mullit).

Fyzikální vlastnosti ložového a filtrového popílku i ze stejného technologického procesu se velmi odlišují (hustota, měrný povrch, sypná hmotnost, granulometrie). Je to způsobeno kolísáním chemických a fyzikálních vlastností uhlí i sorbentu (vápence).

(10)

5.1.3. Doposud dosažené výsledky

Poslední dokončená studie prokázala, že fluidní popílky jsou vhodné pro výrobu surovinové moučky určené pro výpal portlandského slinku, ale je třeba vyřešit některé závažné problémy.

Prvním problémem je otázka možných emisí SO_x, vzniklých rozkladem anhydritu $CaSO_4$, který je součástí popílku. Podle předchozí studie bude tato okolnost závislá na způsobu výpalu v pecním systému. Je udáváno, že na rozdíl od laboratorního výpalu dojde při poloprovozním či provozním výpalu v krátké rotační peci s výměníkem k interakci mezi SO_x a alkáliemi, přičemž vzniklé alkalické sírany zkondenzují ve výměníkovém systému anebo budou odvedeny bypassem. Tuto problematiku je možné zhodnotit pouze na základě poloprovozního výpalu, proto není její řešení v daném stádiu výzkumu aktuální.

Druhým problémem je otázka korekce skladby surovinové moučky tak, aby se přerozdělil ve vzorcích, připravených v rámci citované studie, získaný obsah slinkových minerálů ve prospěch kalciumsilikátů, z nich pak především ve prospěch alitu.

(7)

5.2. Belitický cement

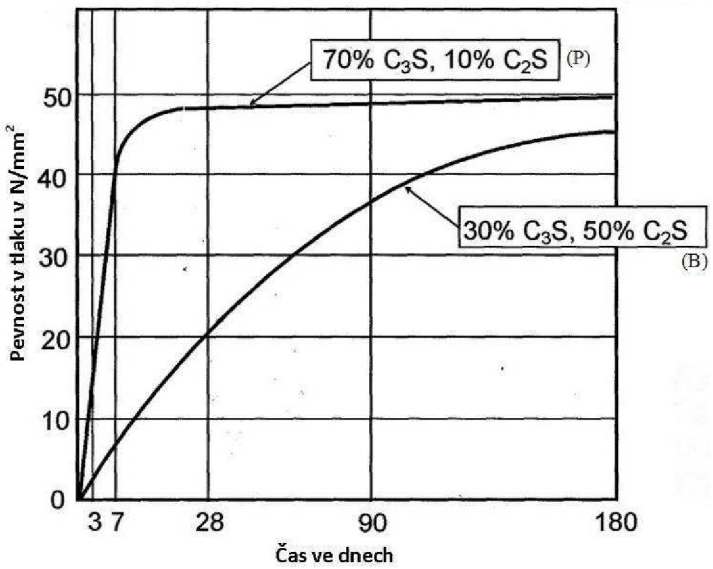
Dle Bárty je jako belitický cement definován cement, který obsahuje maximálně 20% alitu C_3S a minimálně 48% belitu C_2S. Tento dosahuje menších počátečních pevností než klasické alitické cementy. Naopak jeho výhodou je vyšší odolnost vůči agresivnímu prostředí a také nemá sklon k tvorbě výkvětů oproti klasickému alitickému cementu. Belitický cement je charakteristický nízkým vývinem

hydratačního tepla a z tohoto důvodu se jeví jako velmi vhodný pro betonáž velmi masivních konstrukcí s nízkým odvodem hydratačního tepla např. přehradních hrází či podzemních staveb.

(4) (5)

5.2.1. Výroba

Výroba probíhá obvyklým cementářským způsobem, volí se surovina chudší na CaO z důvodu nežádoucí adice CaO na alit C_3S. Stupeň sycení vápnem dle Boguea se snižuje z 95 až 98% na hodnotu 80 až 82%. Jako velmi perspektivní se jeví možnost použít pro výrobu těchto cementů betonových recyklátů. Surovina se vypaluje na nižší teplotu než alitický cement, z čehož plyne nižší množství oxidu uhličitého uvolněné výrobou cementu do ovzduší. Navíc při snížení teploty výpalu o více než 100 °C dochází k poklesu spotřeby tepla o 10 až 14 %, což má příznivý ekonomický a ekologický efekt z důvodu snížení spotřeby paliv.



Obrázek 7: Časová závislost vývoje pevností pro belitický (B) a portlandský (P) cement

Hlavním problémem belitických cementů je jednoznačně jejich velmi pomalá hydratace a z toho plynoucí velmi pomalý nárůst pevností. Je však známo, že hydraulicky aktivovaný belitický cement s obsahem belitu 50 %, kde polovina z tohoto množství je tvořena hydraulicky aktivními modifikacemi α a α', se dosahovanými pevnostmi dokonce vyrovnává klasickému portlandskému cementu. Tento slinek

s obsahem modifikací α a α' je v současné době mimo možnosti průmyslového výpalu, proto zatím u belitického slinku v drtivé míře převažuje modifikace β-C_2S.

Za účelem radikálního zvýšení kinetiky hydratačního procesu belitických cementů byla v průběhu předchozích prací navržena modifikace struktury belitického slinku způsobem izomorfní substituce draselných iontů. Bylo prokázáno, že tento zásah je pro zvýšení kinetiky hydratačního procesu dostatečně účinný, avšak zároveň vyvstal problém s předčasným vytěkáním oxidu draselného ze surovinové moučky podrobené ostřejším palicím režimům.

Aby bylo možné studovat procesy, kterými lze zamezit předčasnému odtěkání K_2O během výpalu, byla v této etapě sledována tvorba čistého dikalciumsilikátu ze surovinové báze sestávající z vysokoprocentního vápence a křemenného písku, modifikované draselnými ionty, v závislosti na zvolených pálicích režimech. Draselný iont byl vnášen stejně jako v předchozím výzkumu prostřednictvím potaše, K_2CO_3.

(4) (5) (11) (12)

II. Experimentální část

Cíl práce

Diplomová práce byla zaměřena na sledování problematiky možného snižování emisí v cementářském průmyslu. Teoreticky lze snížení emisí realizovat více způsoby, mezi něž se řadí např. zvýšení produkce směsných cementů na úkor cementu jednosložkového, zavedení výroby belitických cementů či dílčí náhrada vápence bezkarbonátovou vápenatou surovinou při výpalu portlandského slinku. Diplomové zadání bylo zaměřeno na řešení posledních dvou jmenovaných okruhů, v jejichž rámci bylo cílem práce vyhodnocení nízkoteplotních výpalů belitického slinku a studie parciální náhrady vápence fluidním popílkem v surovinové moučce portlandského slinku.

1. Metodika práce

V cementářském průmyslu jsou emise CO_2 vyvolány tepelným rozkladem vápence při výpalu surovinové moučky. Jelikož vápenec je hlavním a prakticky jediným přírodním surovinovým zdrojem oxidu vápenatého, a ten je hlavní a nezastupitelnou složkou portlandského slinku, je snižování emisí CO_2 při jeho výpalu takřka neřešitelným problémem.

Jednou z mála možností, jak tyto emise snížit, je parciální náhrada vápence jinou vápenatou surovinou, která neobsahuje karbonátový anion. Takovouto surovinu mohou představovat fluidní popílky, vznikající při spalování fosilních paliv za současné desulfatace kouřových plynů. Díky tomuto technologickému procesu mají fluidní popílky chemické složení kvalitativně blízké chemismu surovinových mouček. Významné rozdíly jsou však patrné v kvantitativním zastoupení jednotlivých složek, přičemž nejzávažnější je podstatně nižší obsah CaO a současně podstatně vyšší obsah SO_3. Nedostatek CaO je bezproblémově řešitelný kombinací fluidních popílků s vápencem, pro možné použití fluidních popílků jako dílčího surovinového zdroje je pak determinující otázka vlivu SO_3 na průběh výpalu a vlastnosti vzniklého slinku.

Další možností snížení emisí CO_2 v cementářském průmyslu by mohlo představovat zavedení výroby níževápenatého cementu, tj. cementu belitického. Díky tomu, že jeho hlavním slinkovým minerálem je dikalciumsilikát (narozdíl od běžného cementu, jehož hlavní fází je trikalciumsilikát) činí teoretické snížení emisí CO_2 při výrobě belitického slinku 8% oproti výrobě stejného množství slinku alitického. Problém zavedení této výroby však spočívá ve velmi nízké hydratační rychlosti belitického cementu, a tudíž jeho obtížné využitelnosti pro stavební činnost. V dřívějších pracích byla pro zvýšení hydratační rychlosti belitického slinku navržena modifikace jeho surovinové moučky draselnými ionty. Tato se pro daný účel osvědčila, ale jen tehdy, pokud draselné ionty v průběhu příliš ostrého výpalu neodtěkaly. Proto bylo v dalším navrženo odzkoušení nízkoenergetických režimů výpalu belitického slinku. K jeho řešení se přistoupilo v rámci předcházející bakalářské práce, na niž diplomová práce přímo navazuje.

Na základě výše uvedeného byly experimentální práce rozděleny do dvou etap, z nichž první se zabývala vyhodnocením vlivu nízkoenergetických výpalů na vlastnosti belitického slinku modifikovaného draselnými ionty a druhá technologickými vlastnostmi alitického slinku připraveného v předchozí studii na bázi fluidních popílků.

1.1. Belitický slinek

V předcházející bakalářské práci byly připraveny vzorky čistě belitického slinku (C_2S) ze surovinové moučky na bázi vysokoprocentního vápence (CaO >54 %) a křemenného písku (SiO_2 > 96 %). Modifikace draselnými ionty byla uskutečněna přídavkem potaše, K_2CO_3, v množství 0% (referenční vzorky řady B0), 1 % (vzorky řady B1) a 2 % (vzorky řady B2) K_2O vztaženo na hmotnost slinku. Nízkoenergetické výpaly byly vedeny za podmínek (pálicí teplota/izotermická výdrž):

950 ℃ / 1h, 950 ℃ /3h, 950 ℃/5h,

1050 ℃/1h, 1050 ℃/3h, 1050 ℃/5h,

1150 ℃/1h, 1150 ℃/3h, 1150 ℃/5h.

Po provedených výpalech byly slinky podrobeny stanovení fázového složení a orientačním pevnostním zkouškám.

Náplní experimentální části navazující diplomové práce bylo sledování hydratačního procesu cementových past z belitických slinků řady B0, B1 a B2, vypálených všemi výše definovanými režimy. Na jeho základě byl dále vypočten stupeň syntézy belitu v jednotlivých vzorcích a následně stupeň hydratace belitických slinků v době 7 až 90 dnů hydratace. Závěrem bylo uskutečněno komplexní vyhodnocení problematiky nízkoenergetických výpalů belitických slinků modifikovaných draselnými ionty.

1.2. Alitický slinek

V předcházející studii byla navržena skladba surovinové směsi na bázi fluidních popílků a vysokoprocentního vápence s event. Fe-korekcí a Si-korekcí. Návrh složení byl ztěžován možnou tvorbou Kleinova komplexu, $C_4A_3SO_4$, vznikajícího tepelnou syntézou anhydritu II z popílku, vápna či vápence a hlinitokřemičité fáze za teplot nad 1000°C, který váže určitou část vápna ze surovinové směsi. Pokud není známa jeho existenční oblast, nelze navrhnout množství CaO v surovinové směsi, které je potřebné vedle nejednoznačného podílu Kleinova komplexu na tvorbu slinkových minerálů. Proto byla provedena úvodní studie, zaměřená na stanovení existenční oblasti Kleinova komplexu, jejímž výsledkem bylo konstatování, že tato sloučenina nevzniká nad teplotou 1300°C. Jelikož výpal portlandského slinku se realizuje za teplot vyšších než zjištěná, mohl být proveden návrh skladby surovinové směsi běžným způsobem na zvolené hodnoty jednotlivých modulů, konkrétně na modul hydraulický M_H = 2,1÷2,25, aluminátový M_A = 2 a silikátový M_S = 3,1÷3,5. Na jejich základě byly uskutečněny tři návrhy surovinových směsí, z nichž první dva respektovaly obvyklé proporce mezi slinkovými minerály a lišily se typem použitého popílku, třetí představoval zjednodušenou dvousložkovou směs, která zohledňovala pouze obvyklé proporce mezi alitem a belitem, ale již ne mezi kalciumaluminátferity a kalciumsilikáty. Dávkování jednotlivých surovin bylo následující:

vzorek S1 - ložový popílek : vápenec : Fe-korekce = 1 : 1,65 : 0,0005

vzorek S2 - filtrový popílek : vápenec : Si-písek : Fe-korekce = 1 : 4,5 : 0,43 : 0,0355

vzorek S3 - filtrový popílek : vápenec = 1 : 2,415.

Surovinové směsi byly v dalším vypáleny předem zvolenými režimy. Navržené pálicí teploty byly tři, a to 1350°C, 1400°C a 1450°C. Navržené izotermické výdrže byly rovněž tři, a to 1 hodina, 3 hodiny a 5 hodin (v dalším textu značeno způsobem teplota/výdrž, např. 1350/1, 1450/5). Vypálené vzorky byly poté podrobeny stanovení chemického a fázového složení.

Pokračování tohoto řešení, uskutečněné v rámci předkládané diplomové práce, bylo zaměřeno na stanovení technologických vlastností vypálených slinků a závěrečné komplexní vyhodnocení vhodnosti navržené skladby surovinové směsi, vhodnosti daného pálicího režimu, event. na další okolnosti, spojené s kvalitou slinku.

2. Postup prací

2.1. Belitický slinek

Vypálené slinky byly v množství cca 500 g rozdruženy v laboratorním vibračním mlýnku na měrný povrch 400 m^2kg^{-1} dle Blaina. Z nich připravené cementové pasty byly rozmíchány s takovým množstvím vody, které odpovídalo subjektivně odhadnuté konzistenci cementové kaše[3] a zaformovány do mikrotrámečků 10 x 10 x 30 mm.

Po odformování byly vzorky deponovány v prostředí nasycené vodní páry, odkud byly po 7, 90, 180 a 360 dnech hydratace odebírány ke stanovení fázového složení metodou RTG-difrakční analýzy a termické analýzy. Kvůli přerušení hydratačního procesu byly tyto vzorky po odběru rozdrceny na velikost zrna 0,063 mm. Následně byly přes filtrační papír prolity třikrát roztokem lihu a jednou acetonem. Takto zpracované vzorky byly následně označeny a umístěny do mrazicího boxu.

[3] Velice nízká výtěžnost výpalů neumožnila normativní zkoušku normální konzistence, která proto byla odhadnuta subjektivním srovnáním s normální konzistencí pasty z komerčního portlandského cementu

RTG-difrakční analýza byla provedena na přístroji Philips PW 1170 za podmínek:
Použité záření: CuKα
Napětí/proud: 40 kV/25 mA
Skanovací rychlost: 2° 2θ/min
Vyhodnocení: dle kartotéky ASTM

Termická analýza byla uskutečněna na přístroji DTA Mettler Toledo TG 871 za podmínek:
Navážka: cca 50 mg,
Gradient: 20 ^oC/min
Maximální teplota: 1000 ^oC

2.2. Alitický slinek

Z chemických analýz vstupních surovin a na jejich základě uskutečněných návrhů dávkování jednotlivých složek surovinových směsí bylo pro možnost dalšího srovnání nejprve vypočteno teoretické fázové složení vypálených slinků.

Výpaly surovinových mouček výše uvedenými pálicími režimy byly uskutečněny v laboratorní superkantalové peci. Vypálené slinky byly podrobeny stanovení chemického složení a fázové analýze.

Po provedených odběrech na stanovení chemického a mineralogického složení byly vzorky podrcených slinků převedeny na cementy pomletím s 5% sádrovce na konstantní měrný povrch 400 $m^2.kg^{-1}$ dle Blaina. Mletí bylo uskutečněno v laboratořích VUMO Praha na laboratorním kulovém mlýnu s náplní mlecích koulí a cylpebsů. Připravené cementy byly podrobeny základním zkouškám technologických vlastností, a to:

- stanovení zbytku na sítech 0,2mm a 0,09 mm
- stanovení normální konzistence, počátku a doby tuhnutí dle Vicata
- stanovení objemové stálosti dle Le Chateliera
- stanovení pevnosti v tlaku cementových past s vodním součinitelem odpovídajícím jejich normální konzistenci. Za tímto účelem byly vzhledem

k výtěžnosti výpalů zaformovány nenormové trámečky 20 x 20 x 100 mm, které byly po odformování exponovány v prostředí nasycené vodní páry.

3. Použité suroviny a přístroje

3.1. Belitický slinek

3.1.1. Použité suroviny

K přípravě surovinových směsí byl použit jako zdroj CaO vysokoprocentní vápenec Čertovy Schody a jako zdroj SiO_2 byl použit křemenný písek z lokality Šajdíkové Humence (SR). Chemické složení obou výchozích surovin je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 4: Chemické složení výchozích surovin

Složka [%]	Vápenec Čertovy schody	Kř. písek Kerkosand
SiO_2	0,92	96
TiO_2	< 0,01	
Al_2O_3	0,44	2
Fe_2O_3	0,26	0,2
P_2O_5	0,02	
MnO	0,009	
MgO	0,43	
CaO	54,41	
Na_2O	0,032	
K_2O	0,069	0,98
Ztráta žíháním	43,15	0,3
SO_3 celkový	0,05	
SO_3 síranový	<0,01	
Cl^-	0,01	
vlhkost	0,37	

3.1.2. Použité přístroje

Rozdružení a pomletí surovin bylo provedeno v laboratorním čelisťovém drtiči viz obr.9, dále v kulovém laboratorním mlýně, obr. 10. V případě vápence pak ve vibračním mlýnku, obr.11 . Výpal slinků byl proveden v laboratorní superkantalové peci, viz obr. č. 12.

Laboratorní čelisťový drtič

Obrázek 8: Laboratorní čelisťový drtič

Laboratorní mlýn VM-3

Umístěn v laboratoři ÚTHD FAST BRNO.

Laboratorní vibrační mlýn VM-3 je určen k mletí surovin a materiálu do tvrdosti 9 stupňů dle Mohsovy stupnice. Navážka je v množství od 100 do 200 g hmotnosti vzorku a velikosti zrna maximálně 10 mm. Ve skříni přístroje je volně zavěšeno na šesti pružinách vlastní mlecí zařízení, na němž je pevně připojen elektromotor. V horní části skříně se nachází víko, které při provozu uzavírá přístroj.

- maximální vstupní zrno 10 mm
- doba mletí vzorku 2 – 15 minut
- otáčky elektromotoru 930 ot./min
- příkon 1,1 kW
- rok výroby 1974

- jmenovité napětí 380 V
- kmitočet 50 Hz

Obrázek 9: Vibrační mlýn VM-3

Laboratorní kulový mlýn

typ KM 1-93:

- mlecí tělesa: kovové válečky o průměru 1,5 cm a délce 3 cm

Obrázek 10: Laboratorní kulový mlýn

Superkantalová pec

Umístěná v laboratořích VUSTAH Brno.

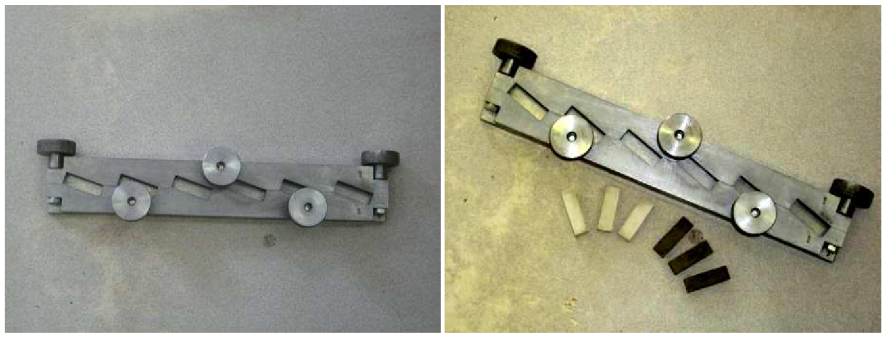
Vzorky byly vypáleny za těchto pálicích režimů:

- teplota výpalů: 950 ºC, 1050 ºC, 1150 ºC
- izotermická výdrž: 1, 3 a 5 hodin

Obrázek 11: Superkantalová pec

Formy na mikrotrámečky

Technologické vlastnosti belitických cementů byly sledovány na normou stanovených zkušebních zařízeních a přístrojích, avšak na nenormových zkušebních tělesech 10 x 10 x 30 mm, viz obr. 15.



Obrázek 12: Formy a zkušební tělesa

3.2. Alitický slinek

3.2.1. Použité suroviny

Pro přípravu surovinových mouček byly použity následující suroviny:

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

Chemické složení jednotlivých surovin je uvedeno v tabulce č. 5.

Tabulka 5: Chemické složení vstupních surovin

Složka	Fluidní popílek Hodonín		Vápenec Čertovy Schody	Písek Šajdíkové Humence	Fe-korekce Mokrá
	filtr	lože			
SiO_2	42,74	39,56	0,92	96	4,46
TiO_2	1,16	0,59	<0,01	<0,01	0,8
Al_2O_3	17,44	7,23	0,44	1,8	0,87
Fe_2O_3	5,75	3,51	0,26	0,18	39,16
FeO					30,40[4]
P_2O_5	1,06	0,48	0,02	<0,01	0,29
MnO	0,15	0,096	0,009	<0,01	1,05
MgO	1,34	0,95	0,43	<0,05	1,31
CaO	16,84	29,48	54,41	<0,05	8,21
Na_2O	0,52	0,36	0,032	<0,05	0,32
K_2O	2,27	1,42	0,069	<0,05	0,21
ztr. žíh.	4,86	1,81	43,15	0,3	4,81
SO_3 celk.	5,75	14,42	0,05	<0,01	0,5
CELKEM	99,88	99,91	99,79		
SO_3 síran.	5,74	14,36	<0,01	<0,01	0,29
Ztr. suš.	0,2	+	0,37	<0,2	0,53
CaO vol	12,81	19,39	Nestan.	Nestan.	Nestan.

[4] tj. 33,78% jako Fe_2O_3

3.2.2. Použité přístroje

Kulový laboratorní mlýn

Umístěný v laboratořích VUMO Praha.

Laboratorní kulový mlýn je využíván k mletí surovinové moučky o hmotnosti do 5kg. Jako mlecí náplň jsou zde využívány ocelové koule a ocelové válečky, zvané cylpebsy.

Obrázek 13: Laboratorní kulový mlýn

Superkantalová pec

Popsána výše

Difraktograf Bruker D8 Advance

Umístěn v laboratořích VUSTAH Brno.

RTG - difrakční analýza byla na tomto přístroji uskutečněna za podmínek:

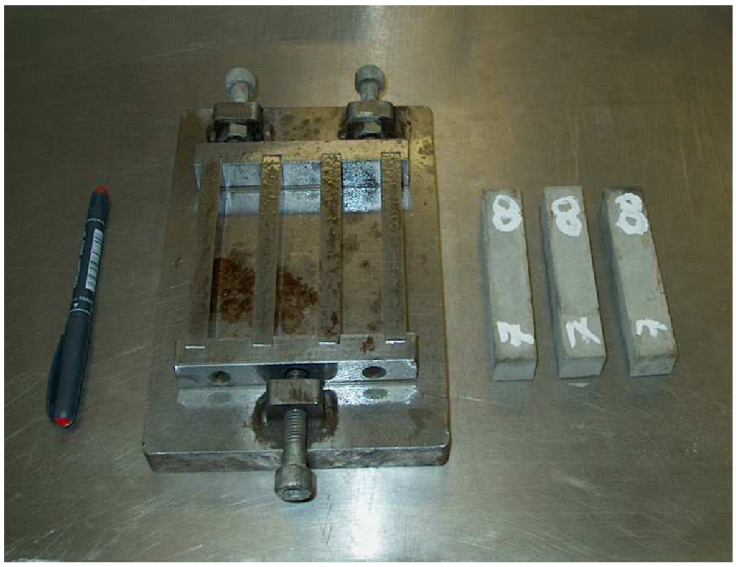
- použité záření: CuKα;
- vlnová délka: λ Kα = 1,541845 Å

- kvantitativní analýza – Rietveldovskou metodou

Obrázek 14: Difraktograf

Formy na trámečky

Technologické vlastnosti cementů byly sledovány na normou stanovených zkušebních zařízeních a přístrojích, avšak na nenormových zkušebních tělesech o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. K jejich přípravě byly použity formy ÚTHD FAST Brno.



Obrázek 15: Forma na zkušební trámečky, zkušební trámečky

4. Vyhodnocení zkoušek

4.1. Belitický slinek

4.1.1. Shrnutí dosavadních výsledků

Vyhodnocení fázového složení a pevností belitických slinků, vypálených nízkoenergetickými režimy ze surovinových mouček modifikovaných draselnými ionty, uskutečněné na základě výsledků z předcházející bakalářské práci, lze shrnout následovně:

- kromě $CaCO_3$, SiO_2 a K_2CO_3 obsahovaly surovinové moučky maximálně 2% ostatních oxidů. Ty byly zastoupeny převážně seskvioxidy (cca 1,2%), výpalem reagujícími společně s CaO na C_3A a C_4AF. Ostatní oxidy, potenciálně související s kinetikou tvorby dikalciumsilikátu, tj. především SO_3, Na_2O a P_2O_5, byly kvantifikovány v řádu setin procenta, a jejich vliv na výpal byl proto zanedbatelný
- chemickou analýzou stanovený obsah K_2O ve slincích se od obsahu tohoto oxidu stanoveného v surovinových moučkách téměř nelišil, tudíž při zvolených pálicích režimech k odtěkání K_2O prakticky nedošlo
- modifikace draselnými ionty podstatně zvýšila kinetiku tvorby dikalciumsilikátu. Jestliže např. proces výpalu nemodifikované surovinové moučky vedl při teplotě 950°C i při nejdelší izotermické výdrži pouze ke stádiu kalcinace, byla za tohoto režimu u vzorku modifikovaného 2% K_2O počáteční tvorba belitu jednoznačně prokazatelná. Stav ukončené tvorby dikalciumsilikátu pak vykázaly vzorky modifikované 2% K_2O již při výpalu na 1050°C a izotermické výdrži 3 hodiny
- bylo pozorováno, že kromě katalytického účinku vykazují draselné ionty i efekt mineralizační přísady. Slinek B0, bez modifikace draselnými ionty, vypálený nejostřejším režimem 1150/5 (částečně i slinek B1) totiž obsahoval nežádoucí modifikaci γ-C_2S, kdežto ve slinku B2 byla identifikována pouze modifikace

β-C_2S, a dokonce i nepatrný podíl nejvíce žádané vysokoteplotní modifikace α-C_2S

- pevnosti slinků rostly při daném pálicím režimu úměrně zvyšujícímu se obsahu K_2O v surovinové moučce. Při režimech s teplotou 950°C byl ve vypalovaných soustavách i přes provedenou modifikaci draselnými ionty nedostatek tepelné energie k procesu tvorby dikalciumsilikátu, a pevnosti byly nízké. Naopak při režimech s pálicí teplotou 1150°C se vzniklé slinky zpravidla již staly méně reaktivními v důsledku lepší konsolidace struktury vzniklého belitu. Nejvyšších pevností dosahovaly vzorky vypalované na teplotu 1050°C, a to po dobu 3 i 5 hodin, a modifikované 1 až 2% K_2O.

4.1.2. Fázové složení hydratovaných vzorků

Fázové složení hydratovaných cementových past bylo kvalitativně stanoveno metodou RTG-difrakční analýzy. V rentgenogramech jednotlivých vzorků byly identifikovány tyto minerály:

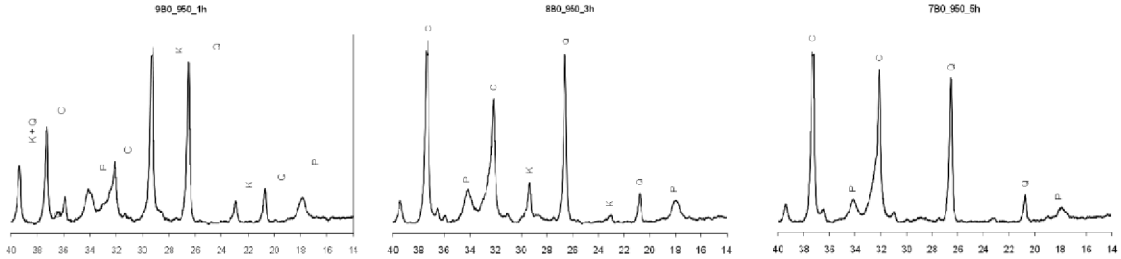
- β-C_2S, $2CaO.SiO_2$ (d_{hkl} = 2.78, 2.73, 2.403 Å) (B)
- γ-C_2S, $2CaO.SiO_2$ (d_{hkl} = 5.62, 3.002, 2.73 Å) (γ-C_2S)
- portlandit, $Ca(OH)_2$ (d_{hkl} = 4.92, 2.627 Å) (P)
- křemen, SiO_2 (d_{hkl} = 4.21, 3.34 Å) (Q)
- kalcit, $CaCO_3$ (d_{hkl} = 3.86, 3.035 Å) (K)

a) Fázové složení hydratovaných slinků, vypálených na teplotu 950°C

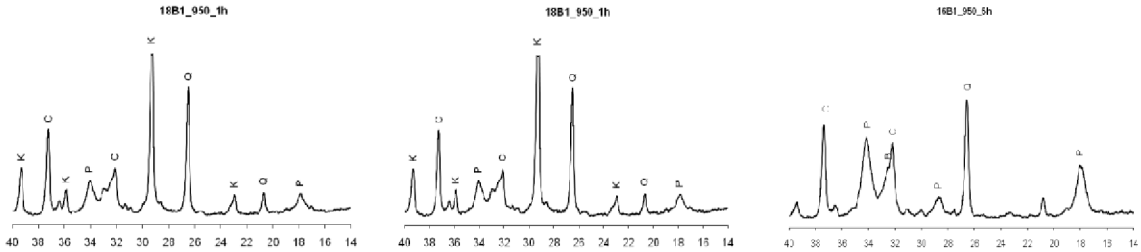
Průběh rentgenogramů slinků a hydratovaných vzorků, připravených výpalem surovinových směsí B0, B1 a B2 režimy 950°C /1hod, 950°C /3hod a 950°C /5hod, je uveden na obr. 16, 17, 18 a 19.

Slinky

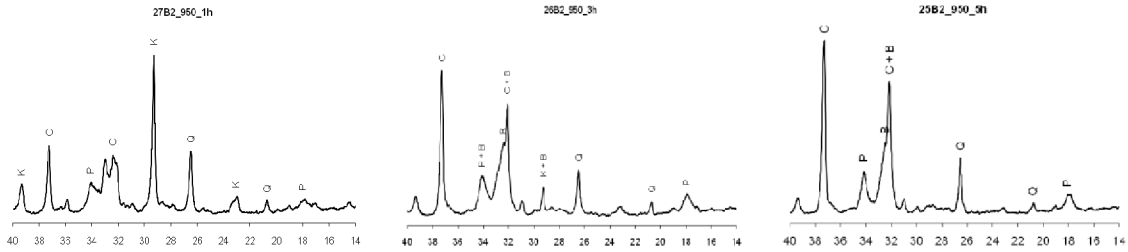
B0 950/1 **B0 950/3** **B0 950/5**



B1 950/1 **B1 950/3** **B1 950/5**



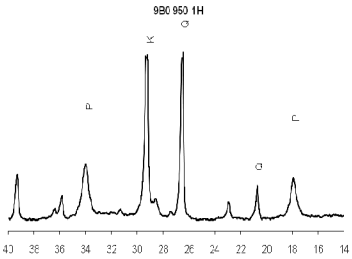
B2 950/1 **B2 950/3** **B2 950/5**



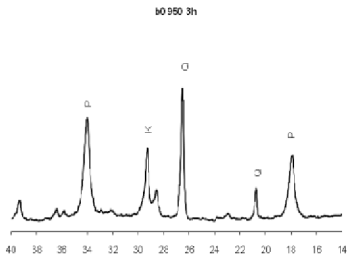
Obrázek 16: Rentgenogramy vypálených slinků, teplota výpalu 950 ºC

7 dnů

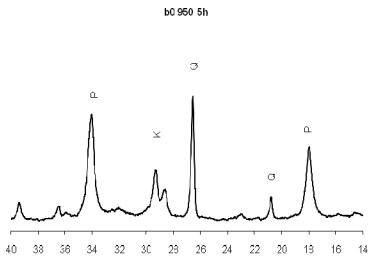
B0 950/1



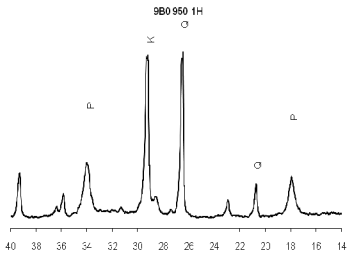
B0 950/3



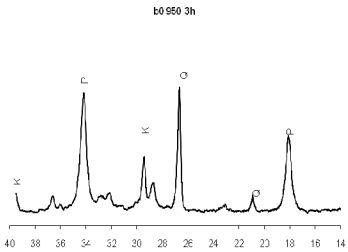
B0 950/5



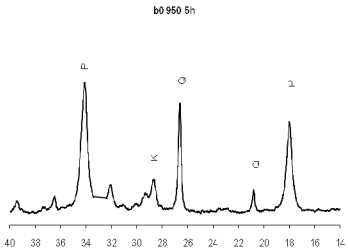
B1 950/1



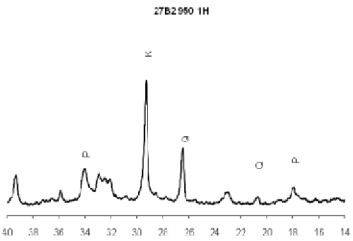
B1 950/3



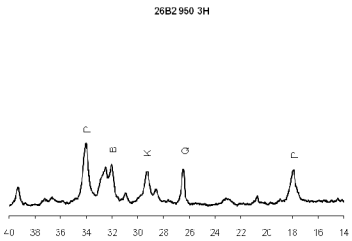
B1 950/5



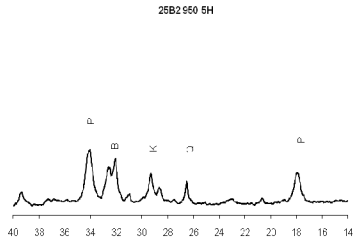
B2 950/1



B2 950/3



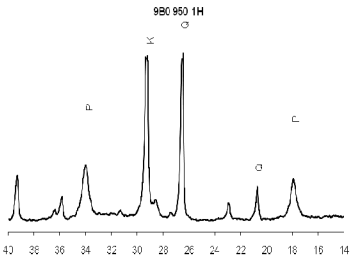
B2 950/5



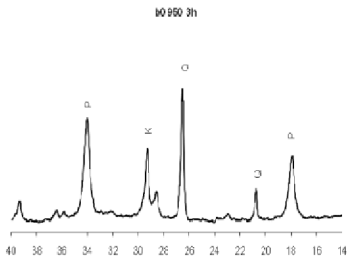
Obrázek 17: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 950 ºC, 7dnů hydratace

90 dnů

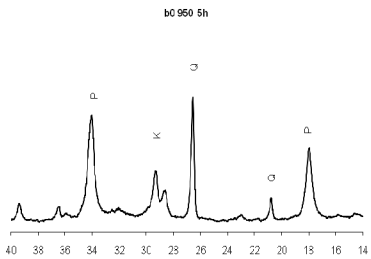
B0 950/1



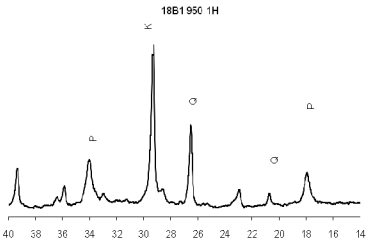
B0 950/3



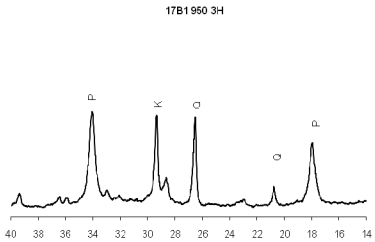
B0 950/5



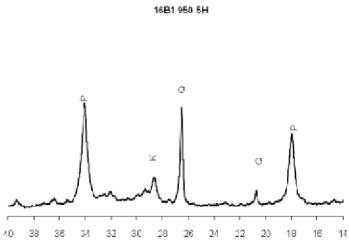
B1 950/1



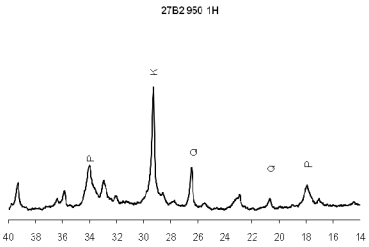
B1 950/3



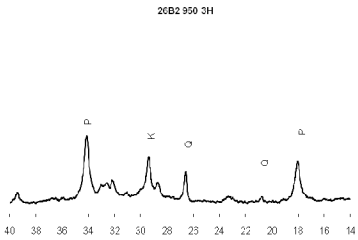
B1 950/5



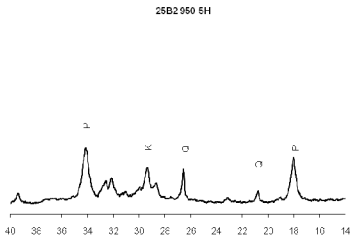
B2 950/1



B2 950/3



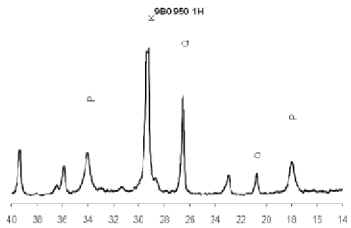
B2 950/5



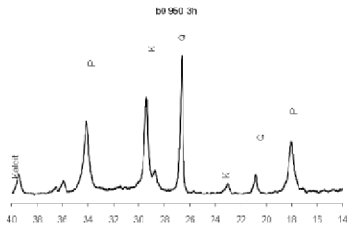
Obrázek 18: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 950 ºC, 90 dnů hydratace

180 dnů

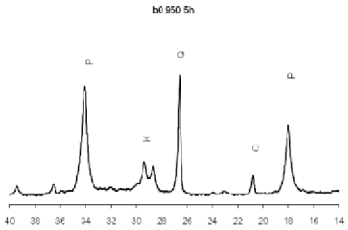
B0 950/1



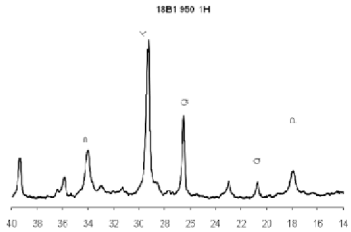
B0 950/3



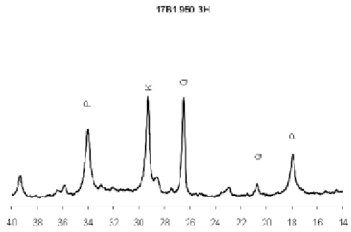
B0 950/5



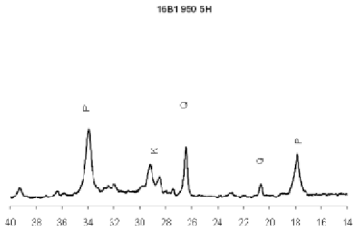
B1 950/1



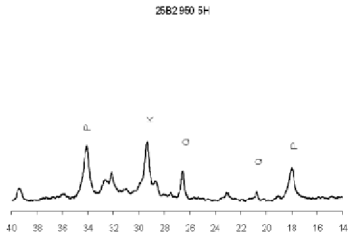
B1 950/3



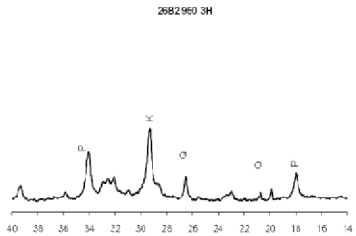
B1 950/5



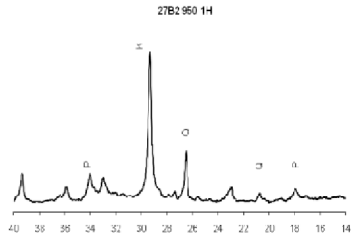
B2 950/1



B2 950/3



B2 950/5



Obrázek 19**:** Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 950 ºC, 180 dnů hydratace

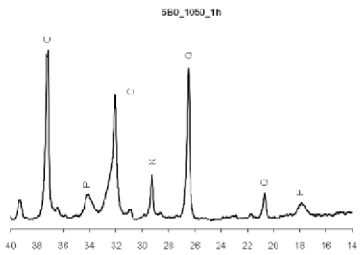
Na obr. 19 je zřejmý výrazný rozdíl v průběhu rentgenogramů vzorků B0 a B1 na jedné straně a vzorků řady B2 na straně druhé. Zatímco hlavními fázemi cementových past B0 a B1, vypalovanými všemi izotermickými výdržemi, je hydratací volného CaO vzniklý portlandit, původní křemen a rezidua kalcitu, byl ve vzorcích řady B2 patrný podstatně nižší obsah portlanditu, vzniklého jednak hydratací zbytkového podílu volného vápna, ale především hydratací belitu. Přítomnost původního belitu zde byla dobře identifikovatelná ještě po době hydratace 7 dnů, po 90 dnech expozice došlo k jeho značnému úbytku, přičemž u vzorku vypáleného režimem 950/5 byl v této době již prakticky zhydratován. Vedle uvedeného obsahovaly vzorky řady B2 jen reziduální podíl křemene. Lze tedy konstatovat, že vzorky řady B2, zejména s delší izotermickou výdrží, modifikované 2% draselných iontů, vykazovaly chování belitického cementu s poměrně rychlým průběhem hydratace, kdežto vzorky řady B0 a B1, tj. nemodifikované či jen nedostatečně modifikované ionty draslíku, měly charakter hydraulického vápna.

b) Fázové složení hydratovaných slinků, vypálených na teplotu 1050°C

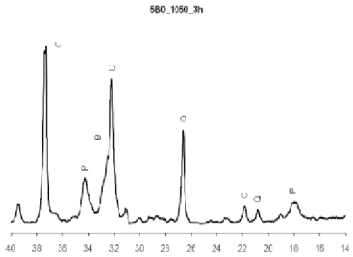
Průběh rentgenogramů slinků a hydratovaných vzorků, připravených výpalem surovinových směsí B0, B1 a B2 režimy 1050°C /1hod, 1050°C /3hod a 1050°C /5hod, uvádějí obr. 20, 21, 22 a 23.

Slinky

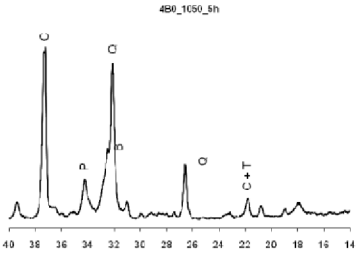
B0 1050/1



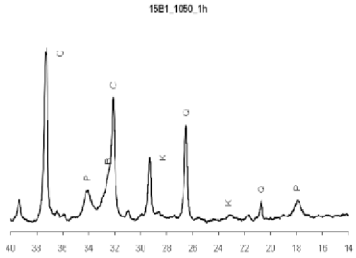
B0 1050/3



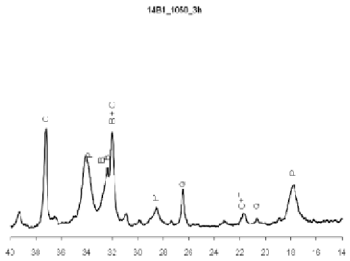
B0 1050/5



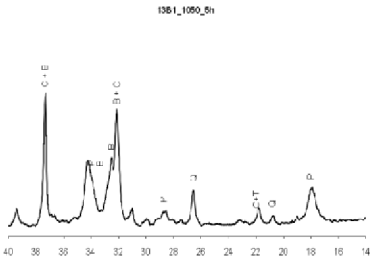
B1 1050/1



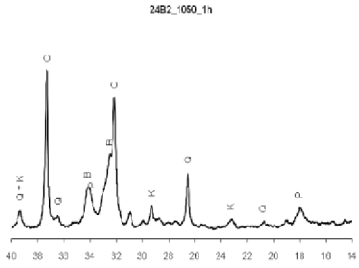
B1 1050/3



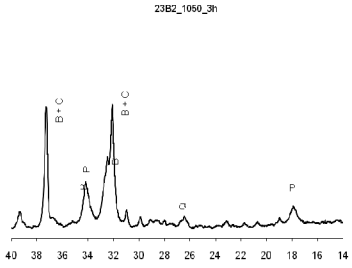
B1 1050/5



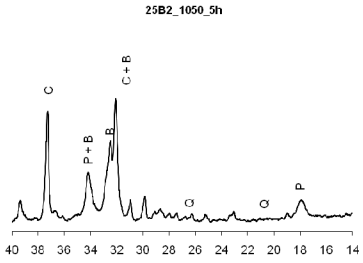
B2 1050/1



B2 1050/3



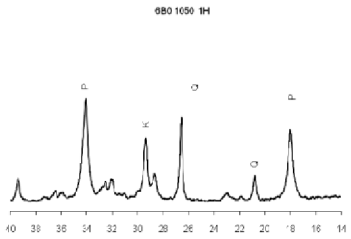
B2 1050/5



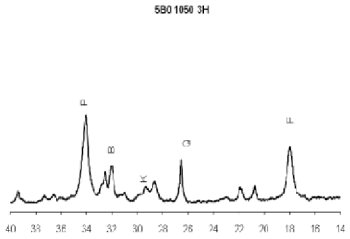
Obrázek 20**:** Rentgenogramy vypálených slinků, teplota výpalu 1050 ºC

7 dnů

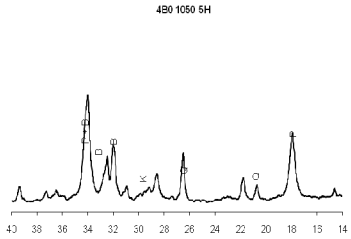
B0 1050/1



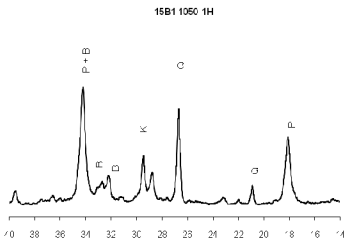
B0 1050/3



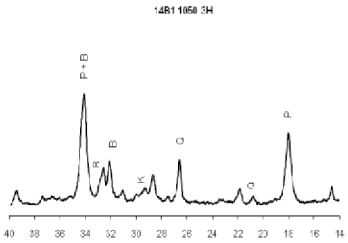
B0 1050/5



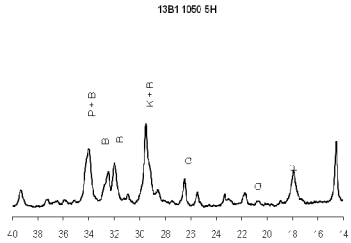
B1 1050/1



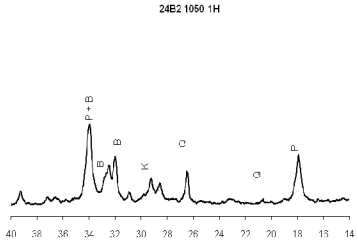
B1 1050/3



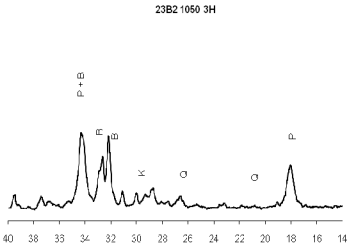
B1 1050/5



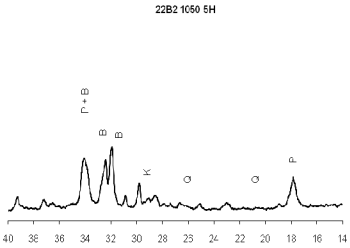
B2 1050/1



B2 1050/3



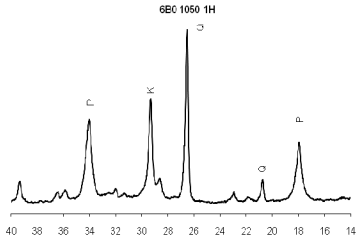
B2 1050/5



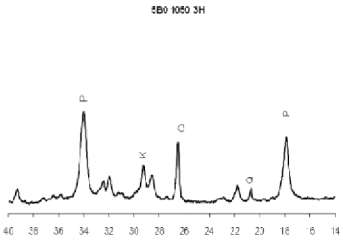
Obrázek 21: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 1050 ºC, 7 dnů hydratace

90 dnů

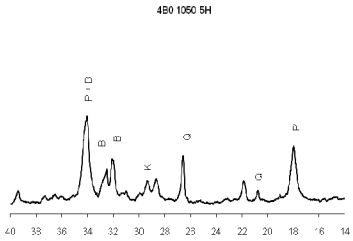
B0 1050/1



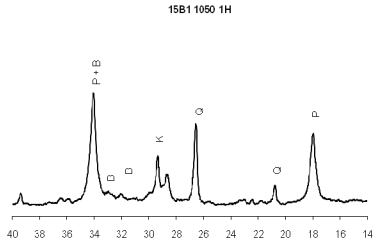
B0 1050/3



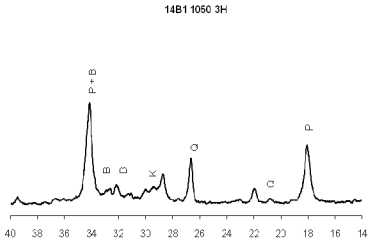
B0 1050/5



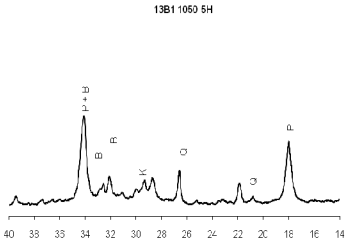
B1 1050/1



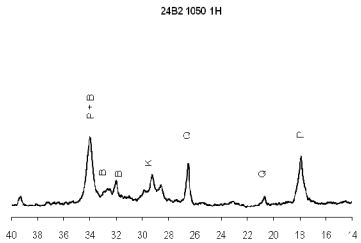
B1 1050/3



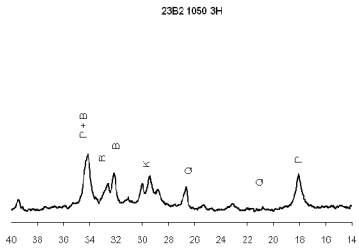
B1 1050/5



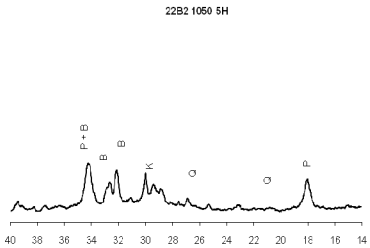
B2 1050/1



B2 1050/3



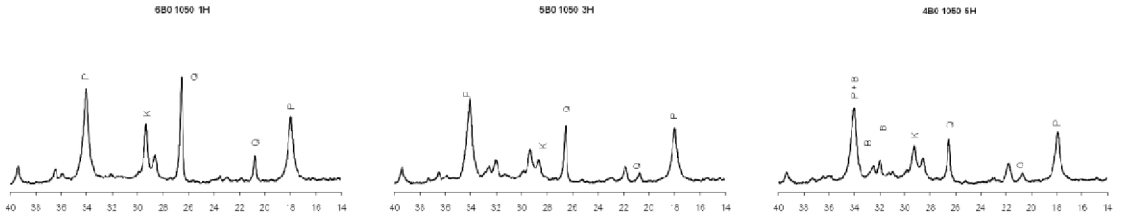
B2 1050/5



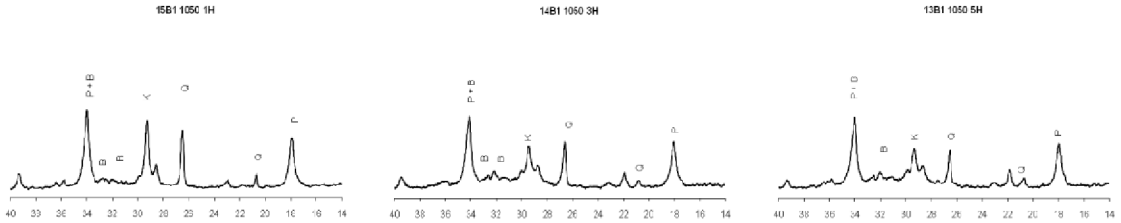
Obrázek 22: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 1050 ºC, 90 dnů hydratace

180 dnů

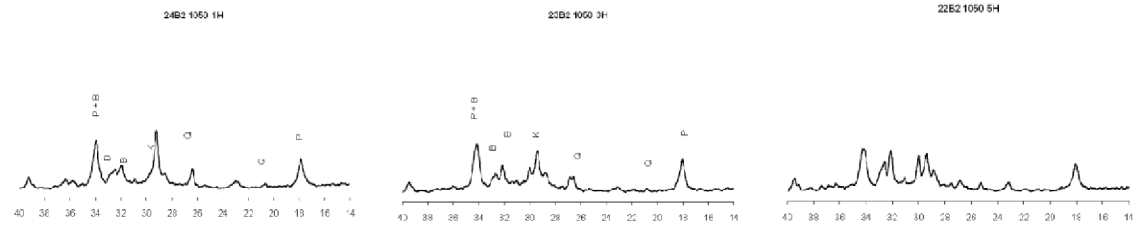
B0 1050/1 **B0 1050/3** **B0 1050/5**



B1 1050/1 **B1 1050/3** **B1 1050/5**



B2 1050/1 **B2 1050/3** **B2 1050/5**



Obrázek 23: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 1050 ºC, 180 dnů hydratace

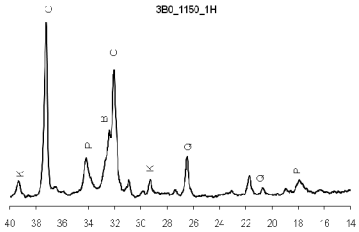
Z přítomnosti difrakční linie křemene d_{hkl} = 3,34Á všech vzorků, vyjma slinků řady B2, plyne, že zde dosud nebyla ukončena syntéza CaO a SiO_2 na belit. Tomu pak odpovídaly i poměrně vysoké linie portlanditu, vzniklého hydratací zbytkového volného vápna. Nejvyšší intenzitu difrakčních linií křemene, a tím i nejmenší stupeň syntézy belitu, lze pozorovat u slinků řady B0, zejména pak vypálených krátkou izotermicky výdrží. Podobná situace byla zřejmá i u vzorků řady B1 s tím rozdílem, že bazální difrakce křemene byly již nízké až zanedbatelné. Snížení obsahu portlanditu, které by odpovídalo sníženému podílu volného vápna, bylo však v tomto případě neprůkazné, neboť se kombinovalo s určitým jeho nárůstem, vzniklým v důsledku hydratace belitu. Typický průběh hydratace belitu byl zřejmý až u vzorků řady B2, kde byl výpal katalyzován dostatečným podílem draselných iontů.

c) Fázové složení hydratovaných slinků, vypálených na teplotu 1150°C

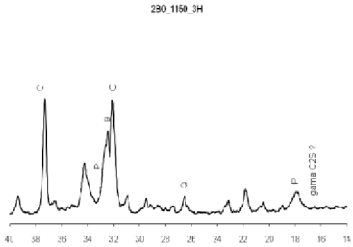
Průběh rentgenogramů slinků a hydratovaných vzorků, připravených výpalem surovinových směsí B0, B1 a B2 režimy 1150°C /1hod, 1150°C /3hod a 1150°C /5hod, je uveden obr. 24, 25, 26 a 27.

Slinky

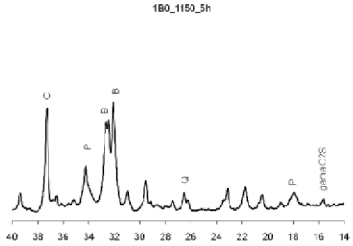
B0 1150/1



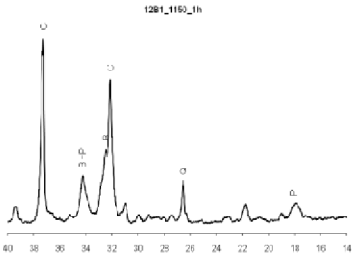
B0 1150/3



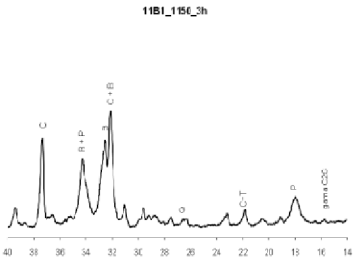
B0 1150/5



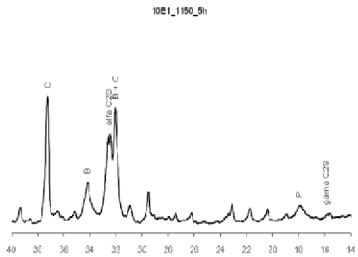
B1 1150/1



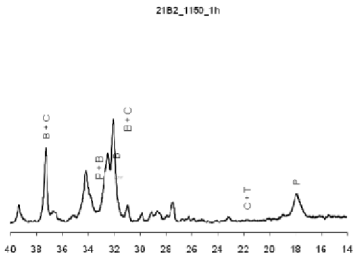
B1 1150/3



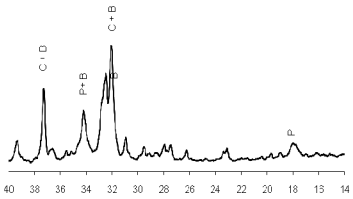
B1 1150/5



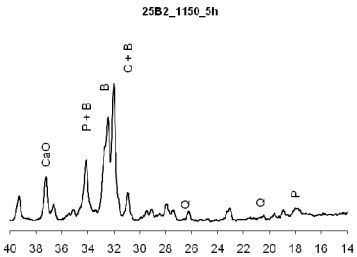
B2 1150/1



B2 1150/3



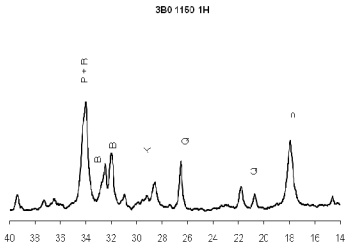
B2 1150/5



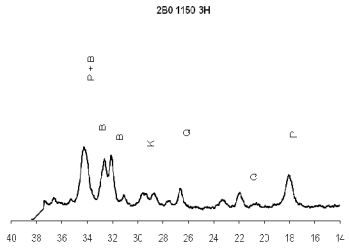
Obrázek 24**:** Rentgenogramy vypálených slinků, teplota výpalu 1150 ºC

7 dnů

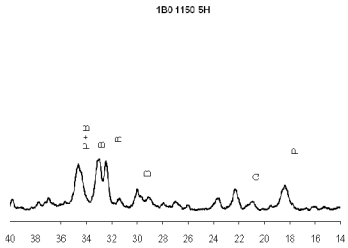
B0 1150/1



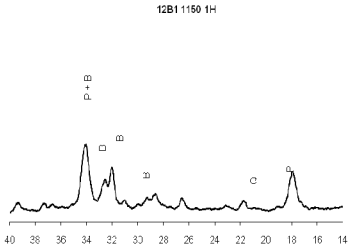
B0 1150/3



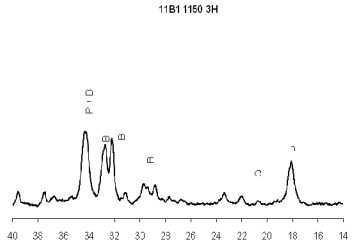
B0 1150/5



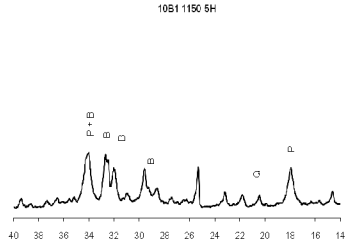
B1 1150/1



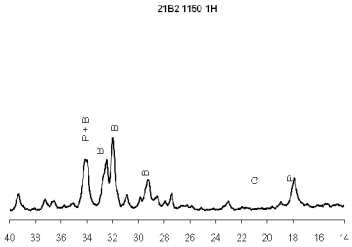
B1 1150/3



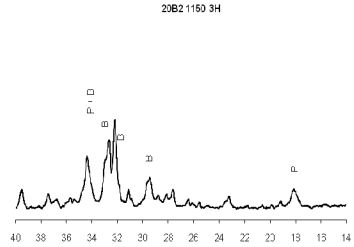
B1 1150/5



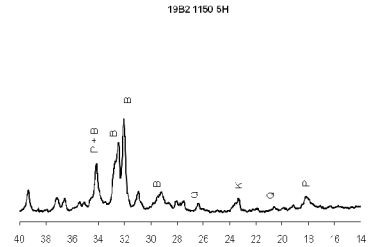
B2 1150/1



B2 1150/3



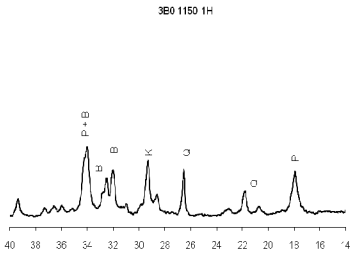
B2 1150/5



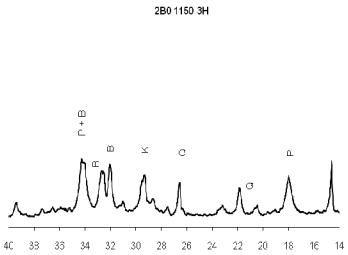
Obrázek 25**:** Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 1150 ºC, 7 dnů hydratace

90 dnů

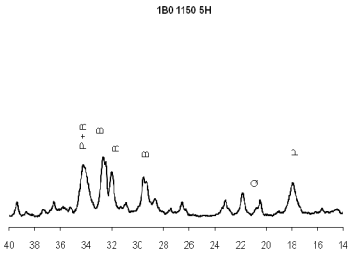
B0 1150/1



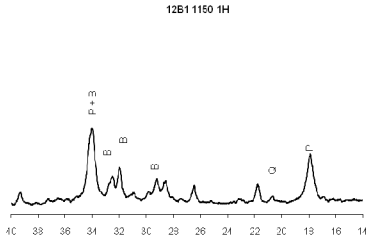
B0 1150/3



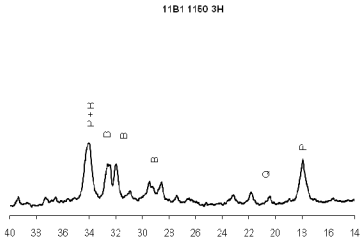
B0 1150/5



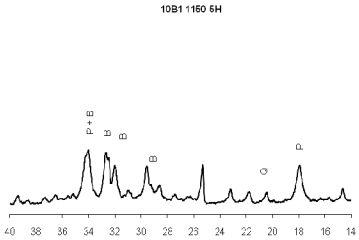
B1 1150/1



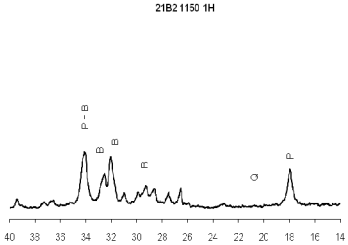
B1 1150/3



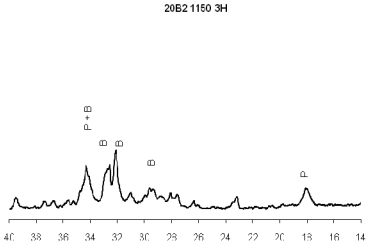
B1 1150/5



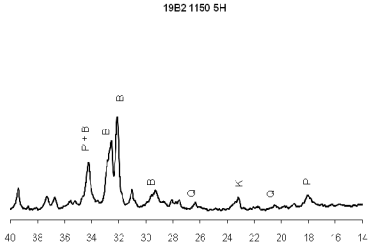
B2 1150/1



B2 1150/3



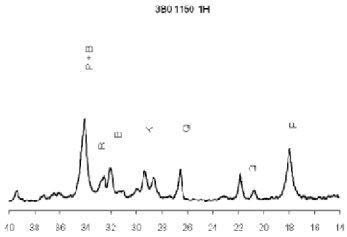
B2 1150/5



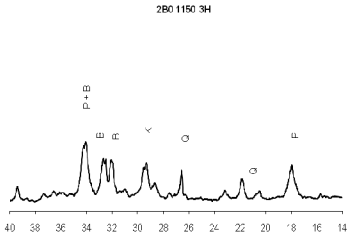
Obrázek 26**:** Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 1150 ºC, 90 dnů hydratace

180 dnů

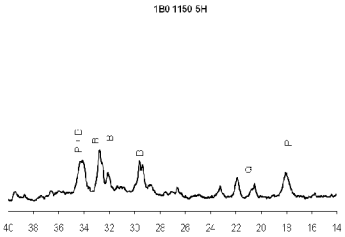
B0 1150/1



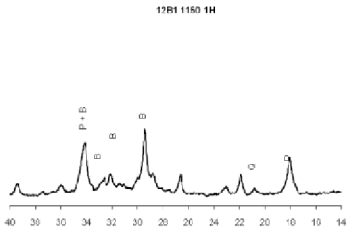
B0 1150/3



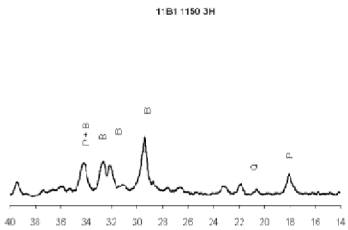
B0 1150/5



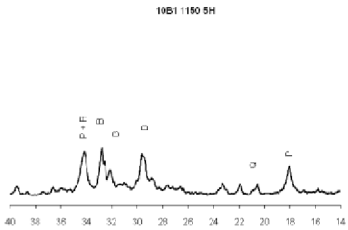
B1 1150/1



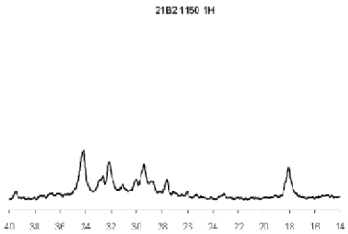
B1 1150/3



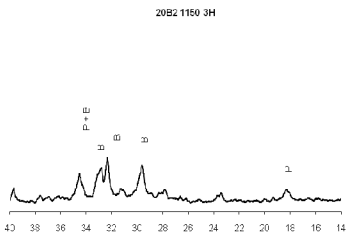
B1 1150/5



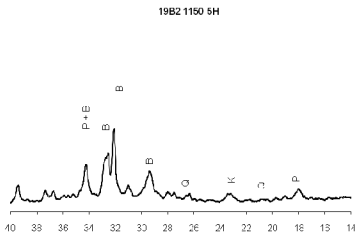
B2 1150/1



B2 1150/3



B2 1150/5



Obrázek 27**:** Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota výpalu 1150 ºC, 180 dnů hydratace

Určitá, ne příliš výrazná, modifikační přeměna β-C_2S na nehydraulickou γ-C_2S, ke které došlo během chlazení slinků u vzorků řady B0 a B1 vypálených s izotermickou výdrží 3 hodiny a 5 hodin, průběh hydratace v podstatě nijak neovlivnila. Projevem hydratačního procesu slinků pak byla, stejně jako v předchozím, přítomnost portlanditu, který se při dlouhodobém uložení částečně transformoval do kalcitu. Nejnižší obsah portlanditu byl během celého sledování hydratačního procesu zaznamenán u vzorku B2 1150/5, který po výpalu představoval prakticky čistý β-C_2S. Na základě nižších intenzit portlanditových linií ve srovnání se vzorky vypálenými za teploty 1050°C lze však konstatovat, že slinky B2, vypálené tímto ostřejším režimem, byly díky lepší konsolidaci struktury již méně reaktivní.

Kvantifikace fázového složení hydratovaných vzorků:

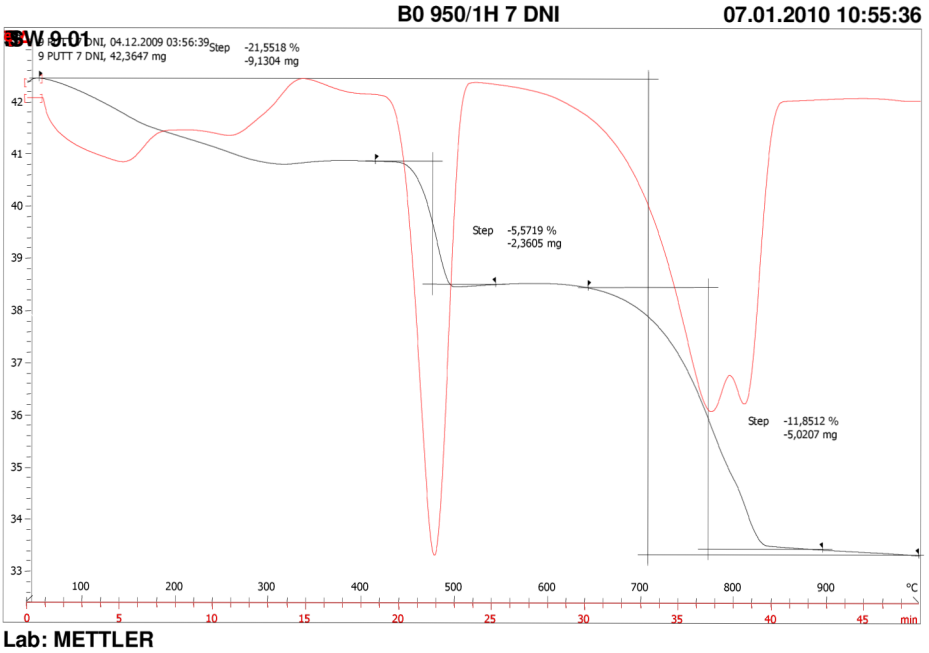
Fázová analýza hydratovaných belitických cementů byla u vybraných vzorků doplněna metodou termické analýzy, viz termogramy na obr. 28 až 75.

Na čáře diferenciálně termické byl u všech vzorků identifikován nejprve hluboký endotermický efekt s maximem 160°C až 210°C, náležející dehydrataci C-S-H fází, event. ztrátě vlhkosti. Čára po delší indiferentní prodlevě pokračovala endoefektem rozkladu hydroxidu vápenatého s minimem cca 480°C, na který bezprostředně navázala endoterma rozkladu uhličitanu vápenatého.

Z termogravimetrické části analýzy byla uskutečněna parciální kvantifikace CaO, jako ukazatele kinetiky probíhajícího hydratačního procesu.

Za tímto účelem byl z čáry termogravimetrické kvantifikován jednak CaO, připadající a) na $CaCO_3$, b) na $Ca(OH)_2$ a c) na ztrátu žíháním pod první endotermou v dané hydratované cementové pastě (dále v textu $CaO_{kalcit\ hydratovaný}$, $CaO_{portlandit\ hydratovaný}$, $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$) a jednak tytéž podíly CaO, přepočítané na stav po odečtu ztráty žíháním (dále v textu $CaO_{kalcit\ slinek}$, $CaO_{portlandit\ slinek}$, $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$).

Termogramy hydratovaných vzorků včetně popsané kvantifikace uvádějí obr. 28 až 75.

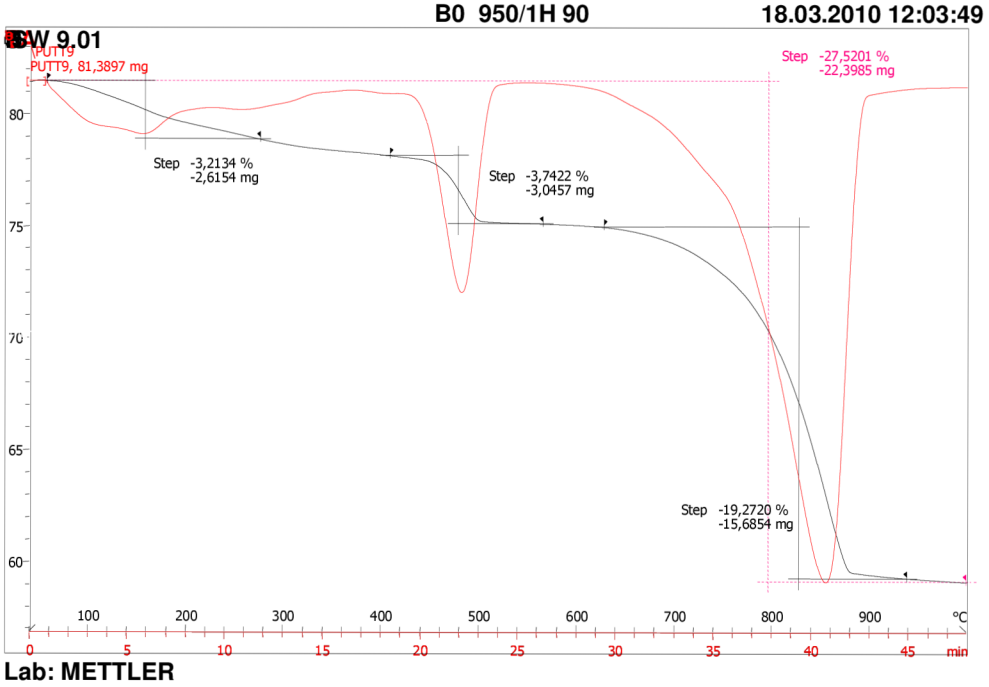


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 15,08% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 19,22%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 17,33% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 22,09%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 12,84% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 16,37%**

Obrázek 28**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

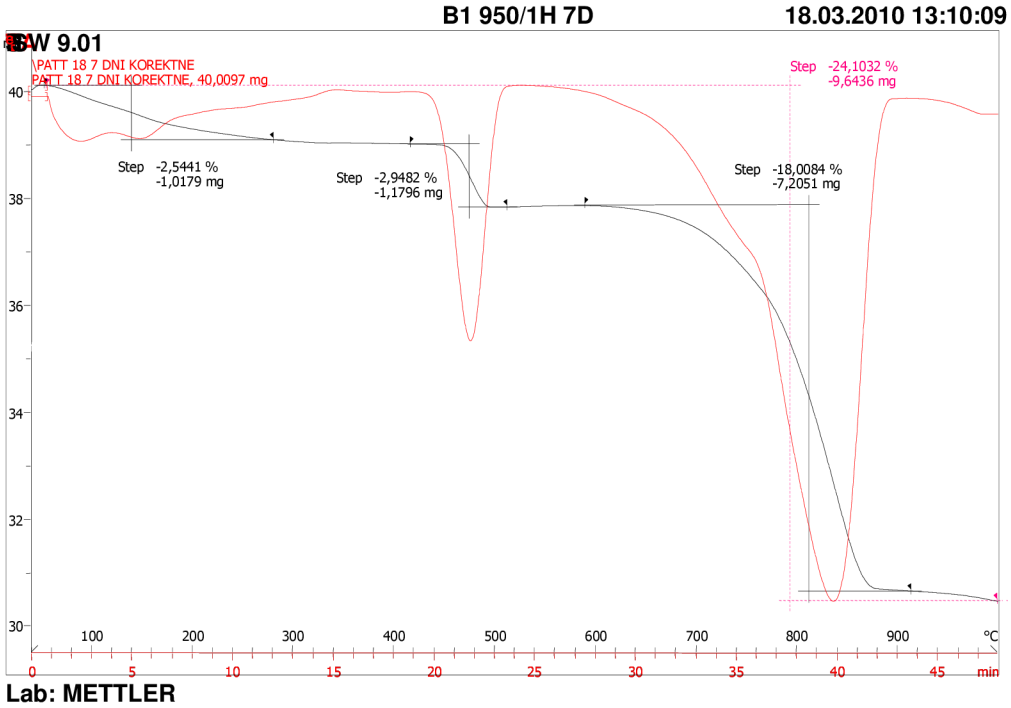


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 24,53% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 33,84%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 11,64% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 16,06%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 10,00% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 13,80%**

Obrázek 29**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 1h, 90 dnů hydratace

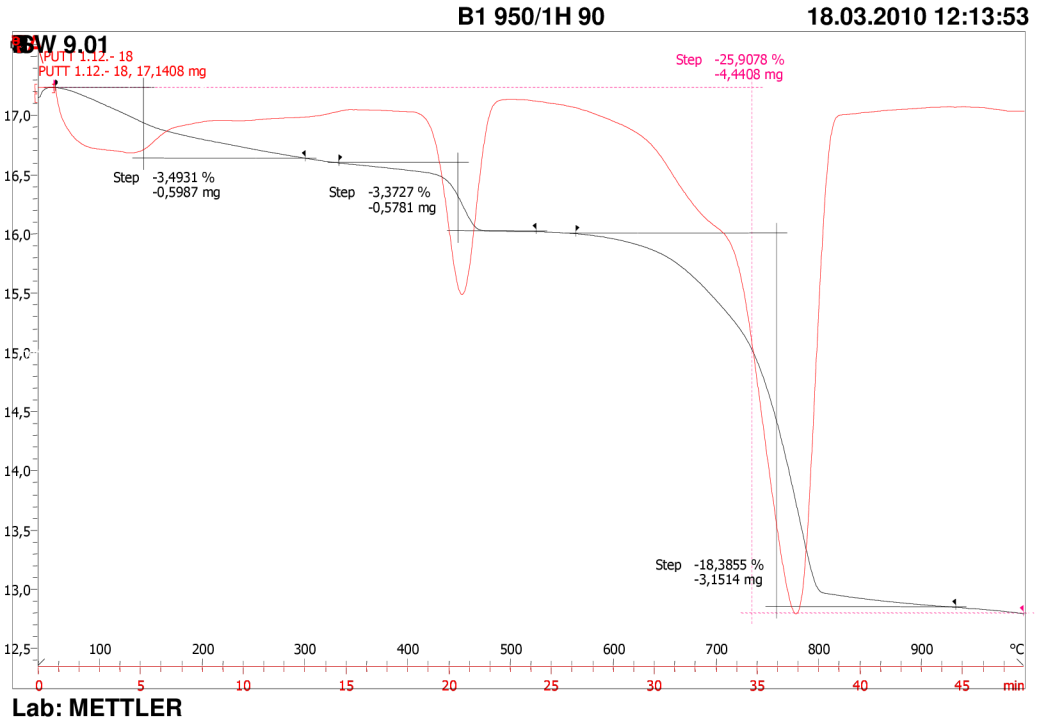


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 22,92% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 30,20%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 9,17% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 12,08%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 7,91% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 10,42%**

Obrázek 30**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

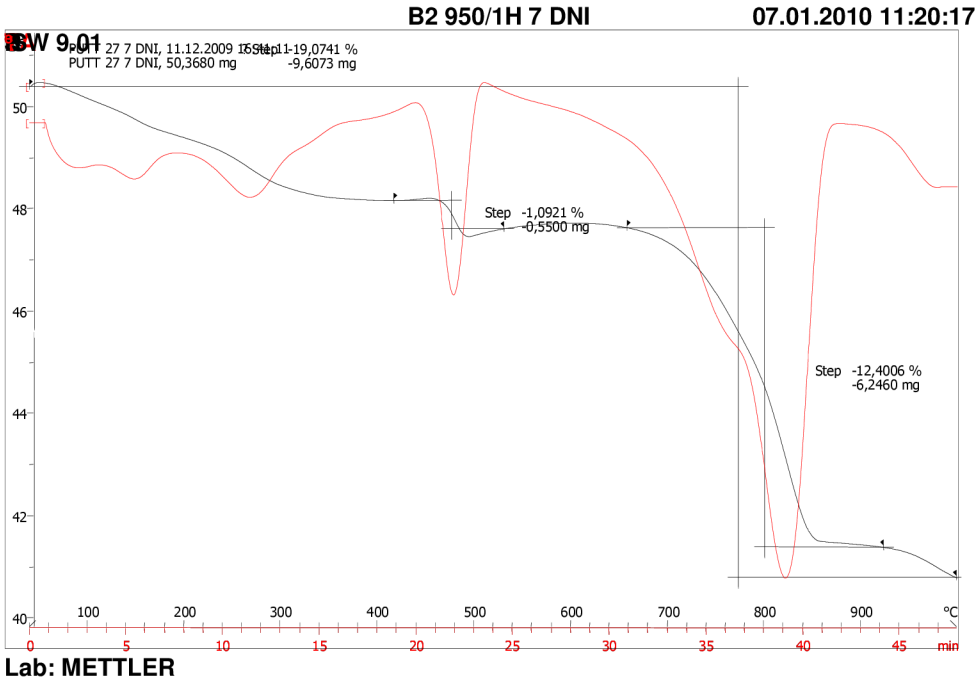


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 23,40% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 31,58%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 10,49% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 14,16%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 10,87% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 14,67%**

Obrázek 31**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 1h, 90 dnů hydratace

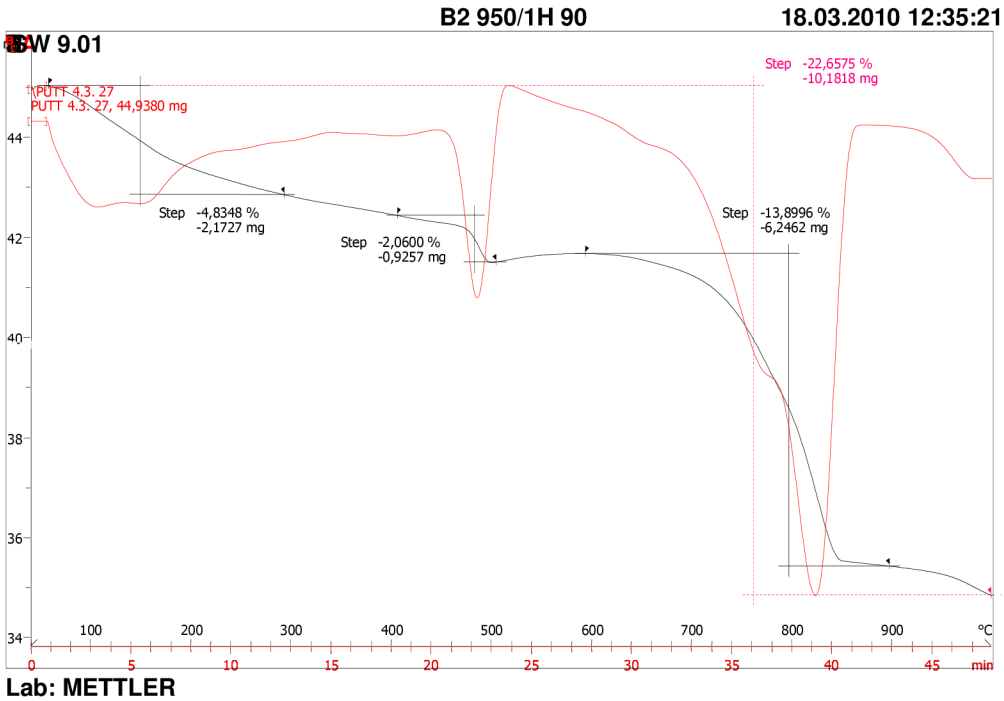


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 15,78% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 19,50%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 3,40% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 4,20%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 17,36% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 21,45%

Obrázek 32**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

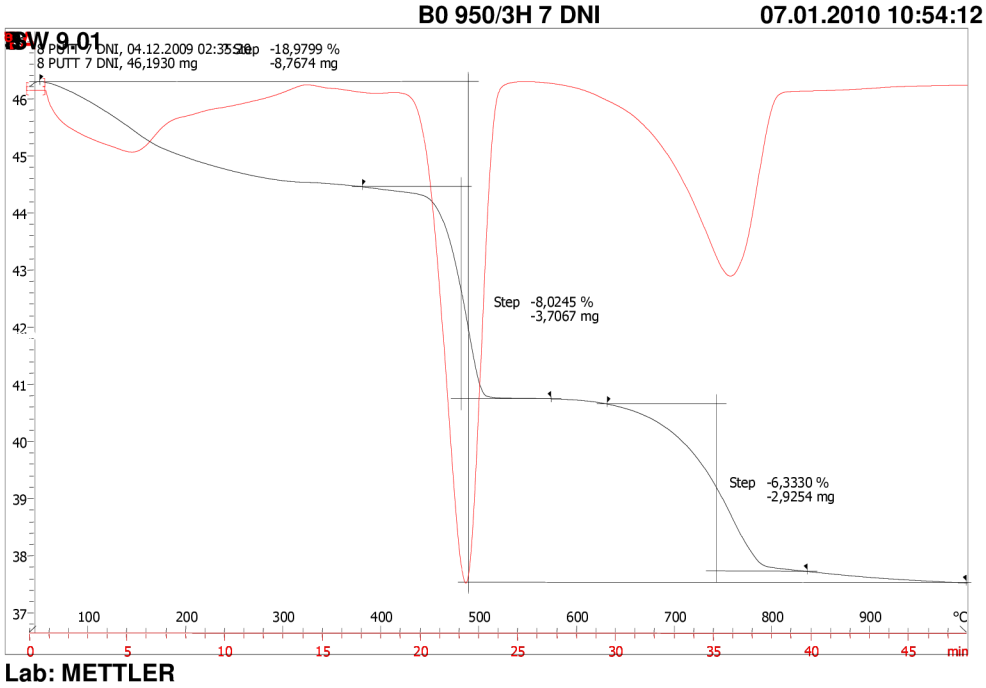


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 17,69% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 22,87%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 6,41% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 8,29%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 15,04% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 19,45%

Obrázek 33**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 1h, 90 dnů hydratace

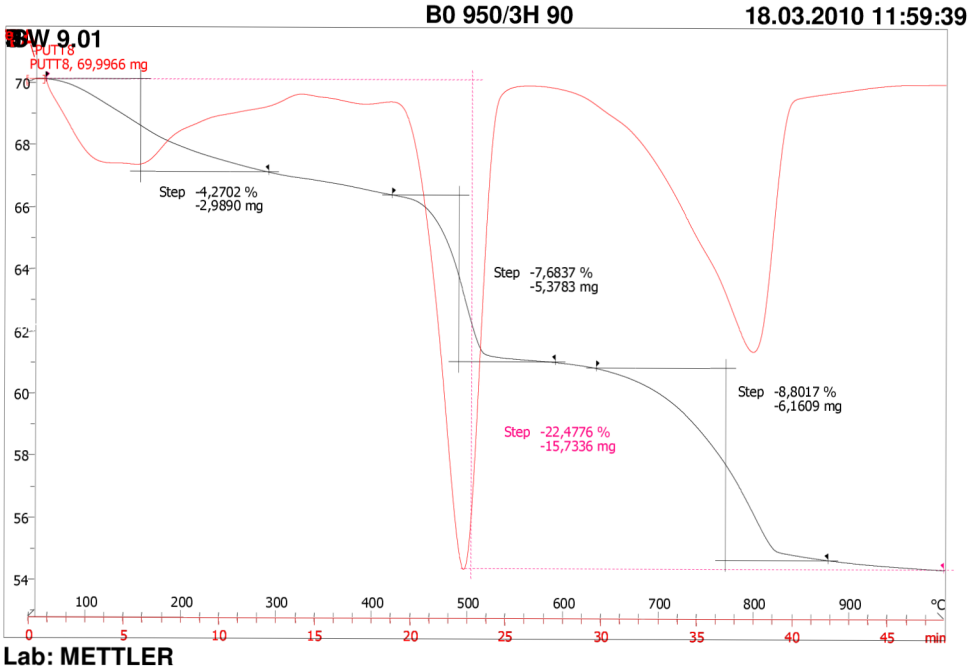


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 8,06% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 9,95%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 24,96% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 30,81%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 14,38% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 17,75%

Obrázek 34**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 3h, 7 dnů hydratace

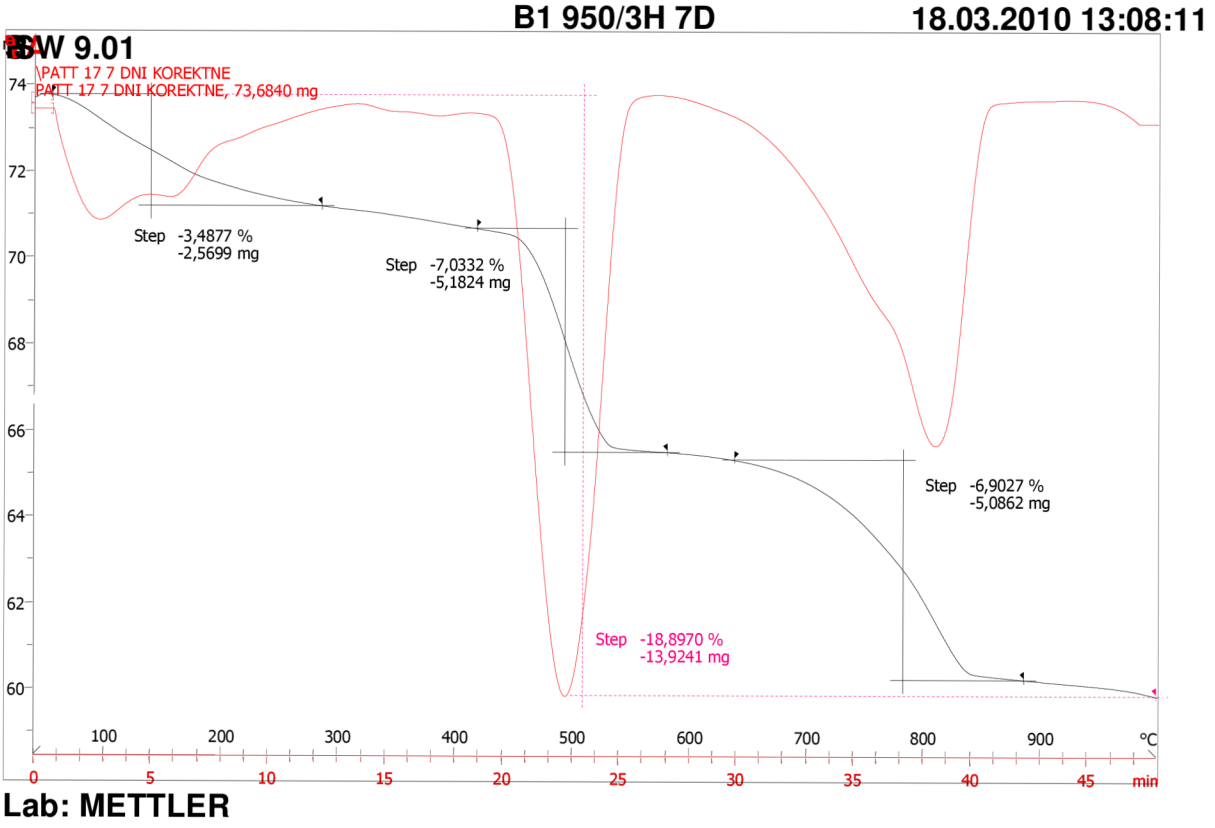


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 11,20% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 14,45%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 23,90% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 30,83%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 13,28% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 17,13%**

Obrázek 35: Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 3h, 90 dnů hydratace

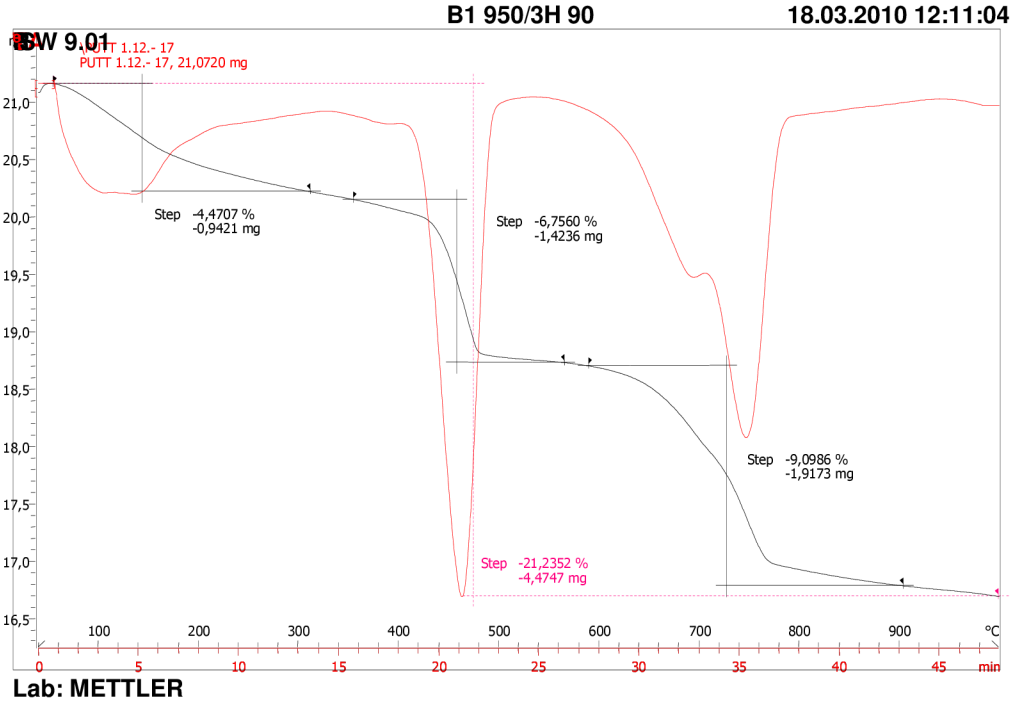


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 8,78% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 10,82%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 21,88% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 26,98%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 10,85% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 13,38%**

Obrázek 36**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 3h, 7 dnů hydratace

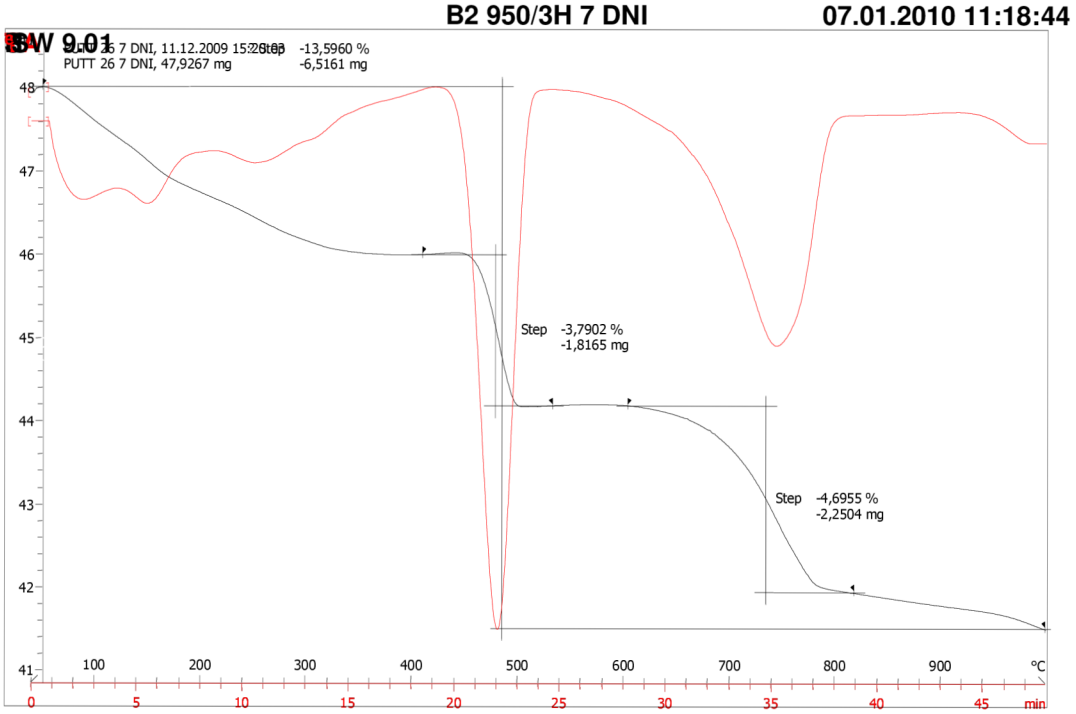


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 11,58% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 14,70%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 21,02% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 26,69%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 13,91% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 17,66%**

Obrázek 37**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 3h, 90 dnů hydratace



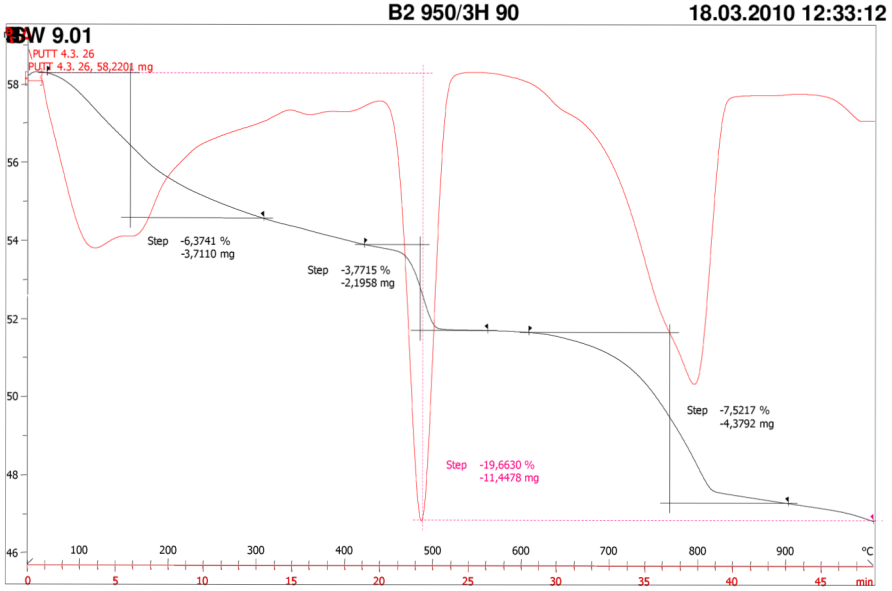
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 5,98% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 6,92%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 11,79% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 13,65%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 15,90% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 18,40%**

Obrázek 38**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 3h, 7 dnů hydratace



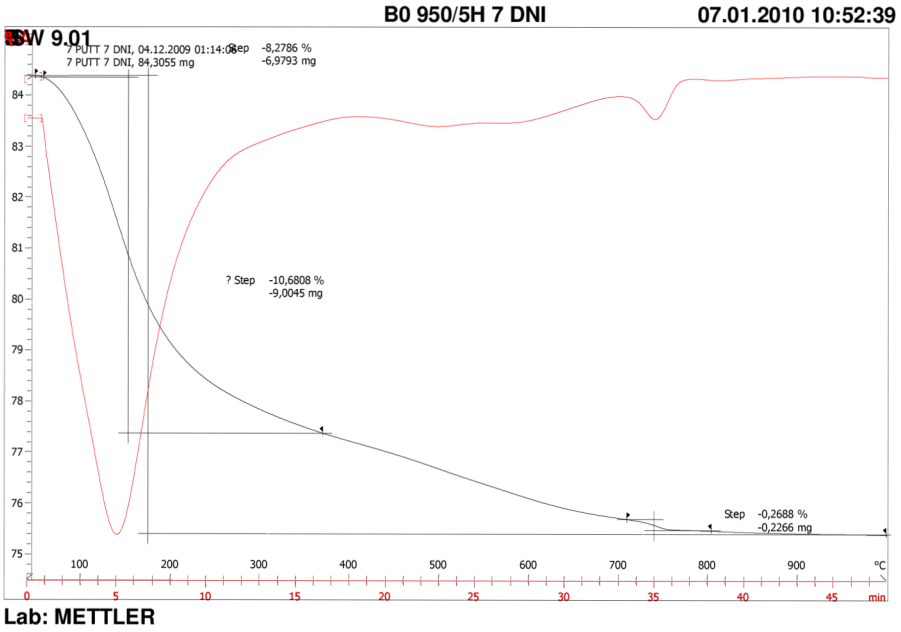
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 9,57% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 11,91%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 11,73% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 14,60%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 19,83% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 24,68%

Obrázek 39**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 3h, 90 dnů hydratace

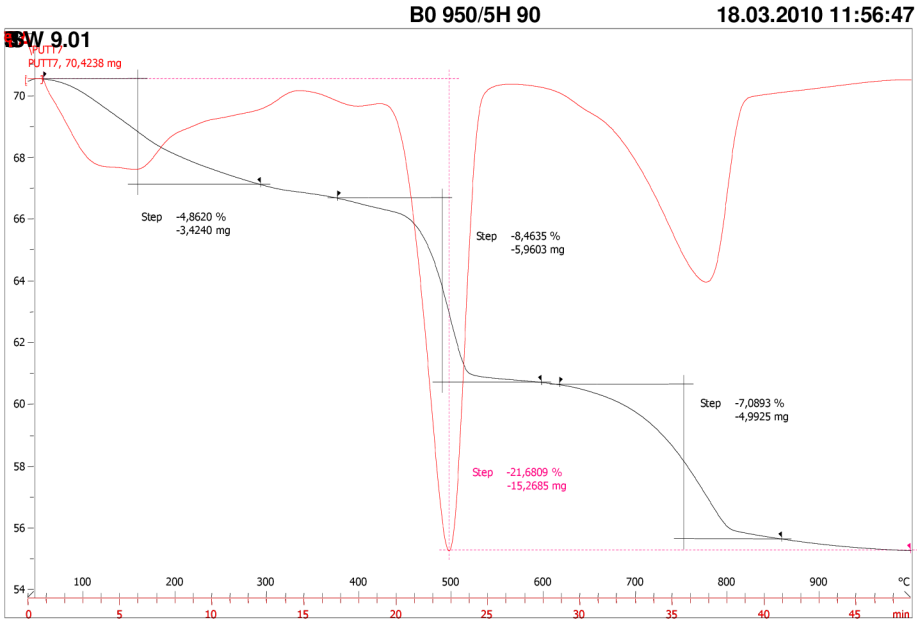


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 0,34% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 0,38%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 6,64% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 7,43%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 25,76% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 28,83%

Obrázek 40**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 5h, 7 dnů hydratace



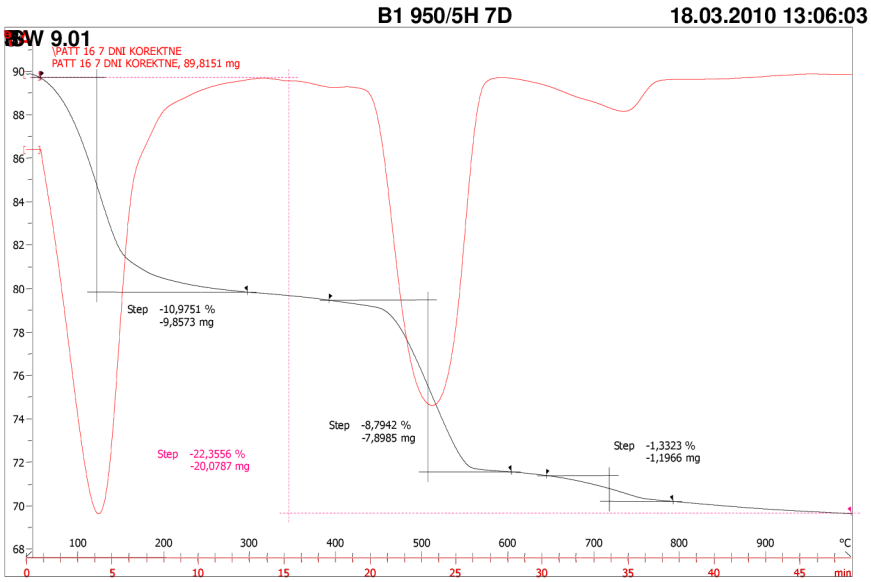
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 9,02% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 11,52%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 26,33% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 33,62%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 15,12% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 19,31%

Obrázek 41**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 5h, 90 dnů hydratace



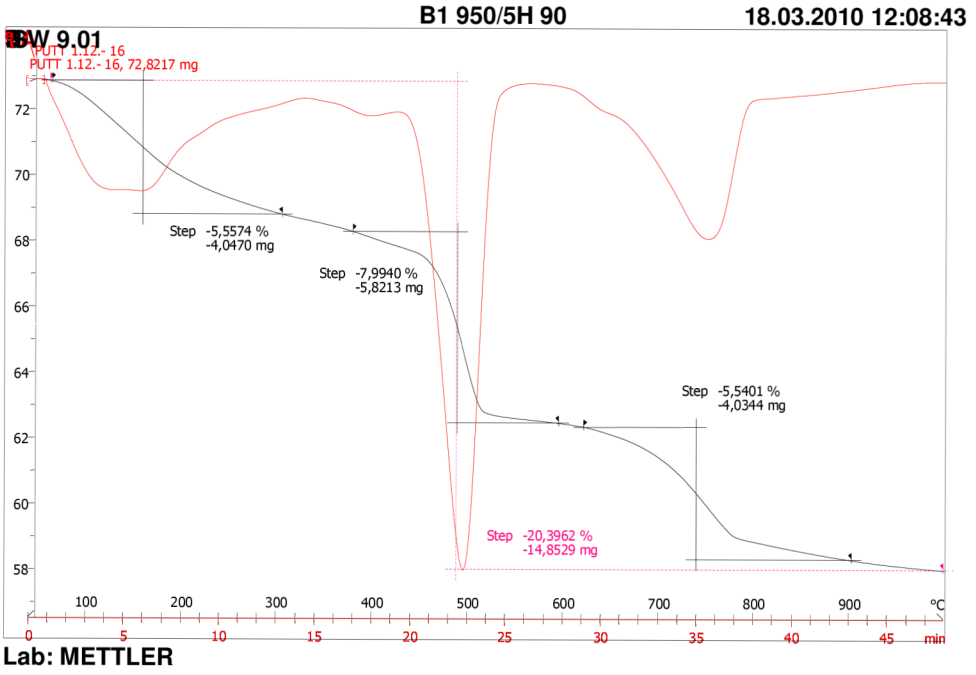
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 1,69% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 2,18%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 27,36% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 35,24%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 34,14% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 43,97%

Obrázek 42**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 5h, 7 dnů hydratace

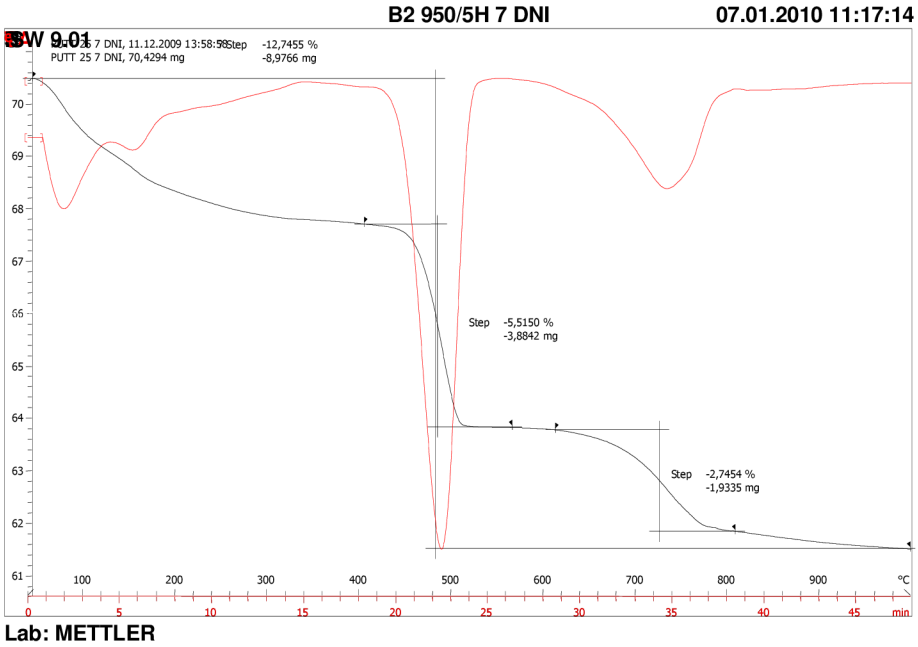


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 7,05% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 8,86%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 24,87% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 31,24%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 17,29% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 21,72%

Obrázek 43**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 5h, 90 dnů hydratace

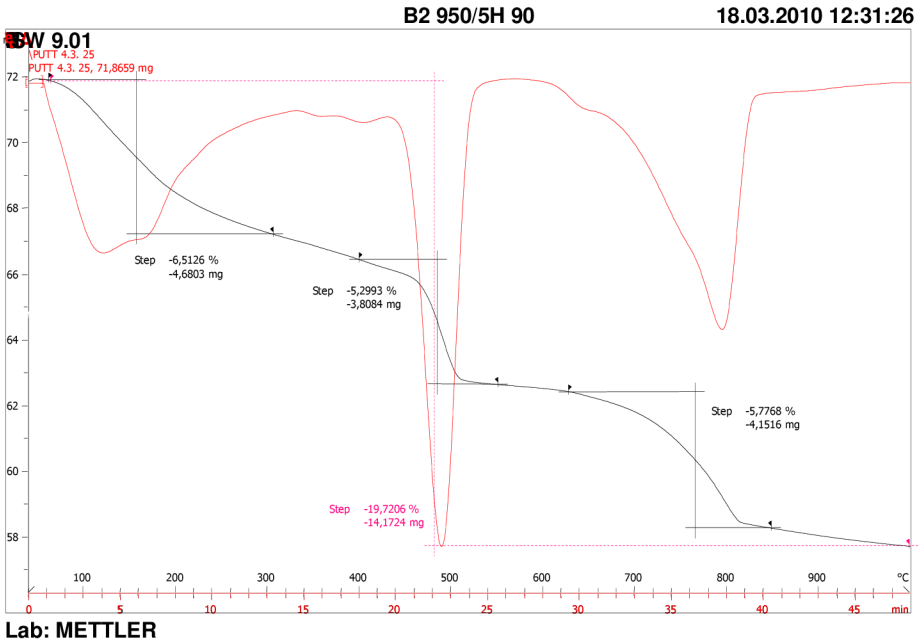


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 3,49% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 4,00%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 17,16% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 19,67%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 13,95% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 15,99%**

Obrázek 44**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 5h, 7 dnů hydratace

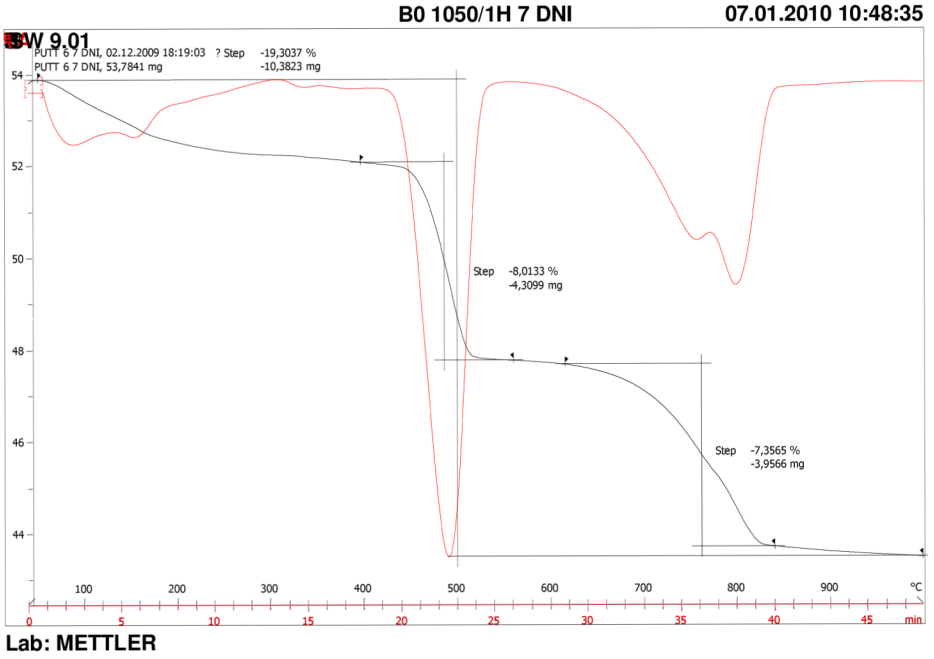


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 7,35% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 9,16%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 16,49% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 20,54%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 26,89% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 33,50%

Obrázek 45: Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 5h, 90 dnů hydratace

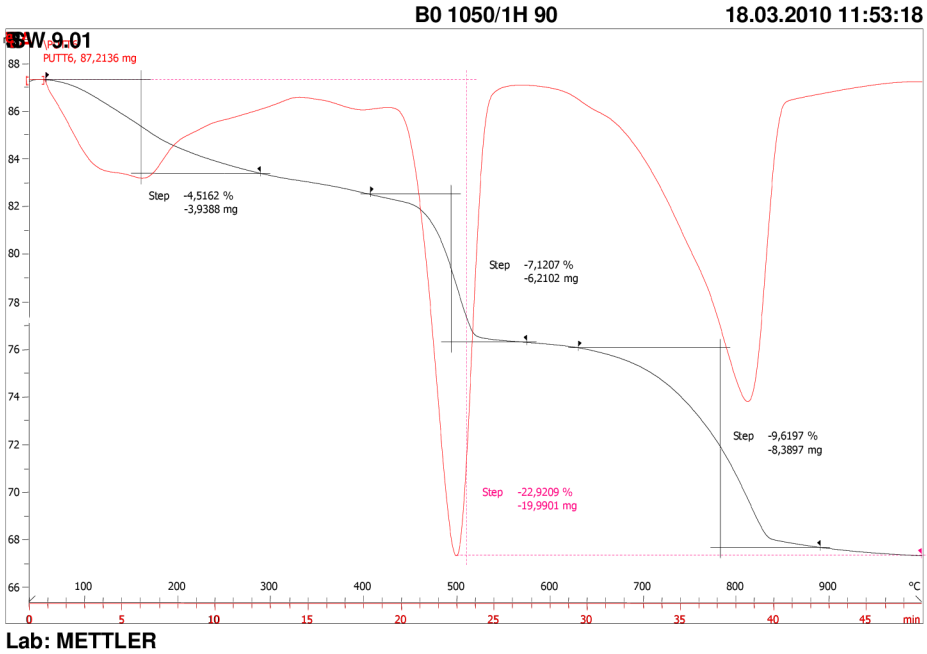


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 9,36% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 11,60%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 24,93% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 30,89%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 12,24% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 15,17%

Obrázek 46: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

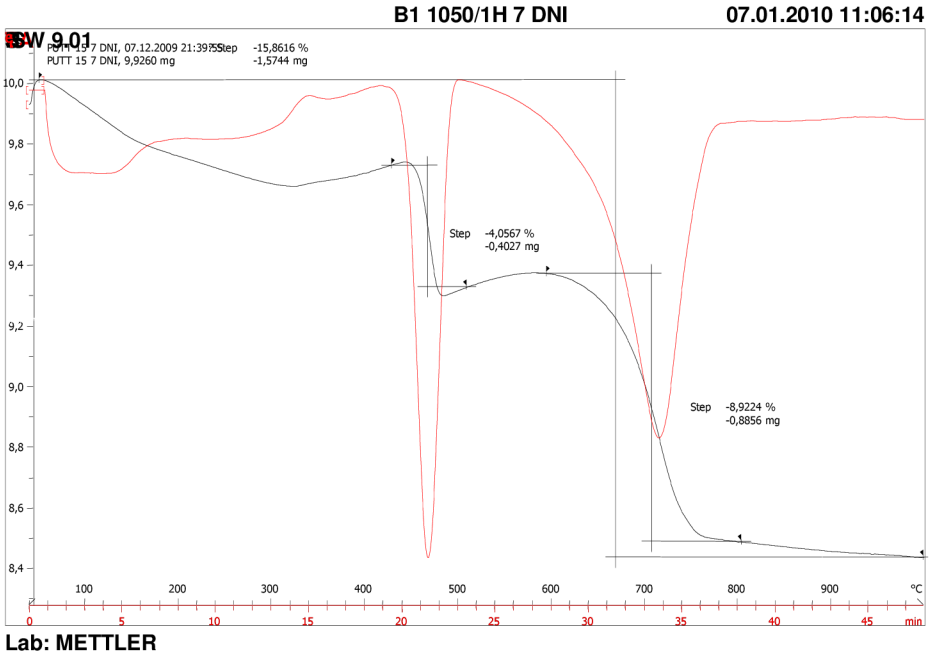


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 12,24% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 15,88%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 22,15% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 28,74%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 14,05% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 18,23%**

Obrázek 47**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 1h, 90 dnů hydratace

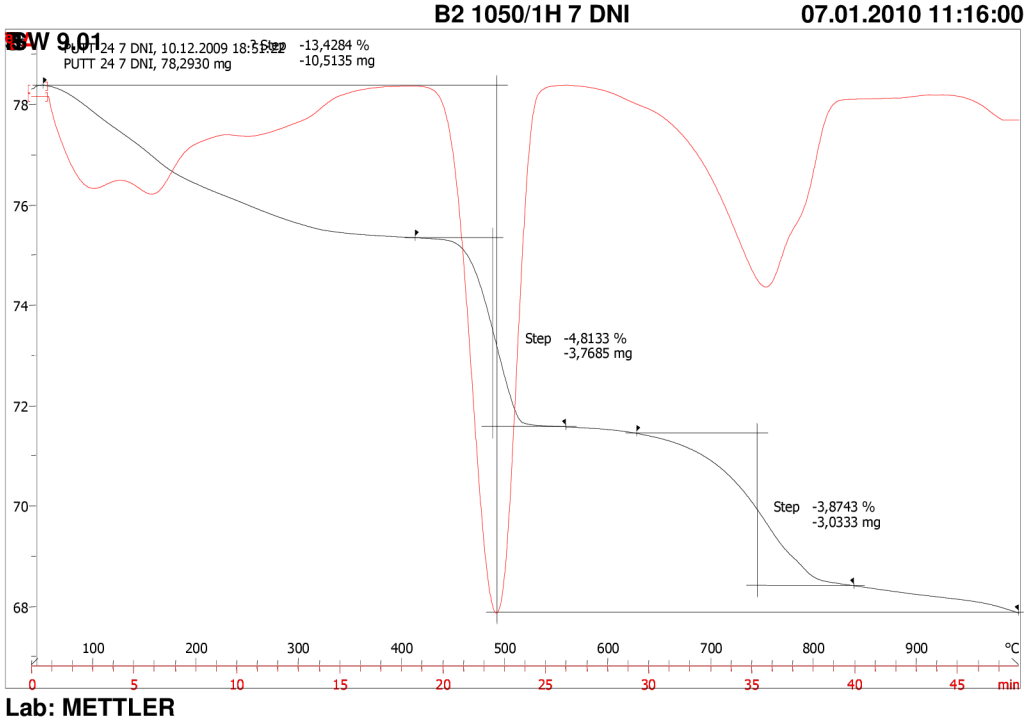


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 11,36% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 13,50%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 12,62% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 15,00%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 8,97% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 10,66%**

Obrázek 48**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 1050 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

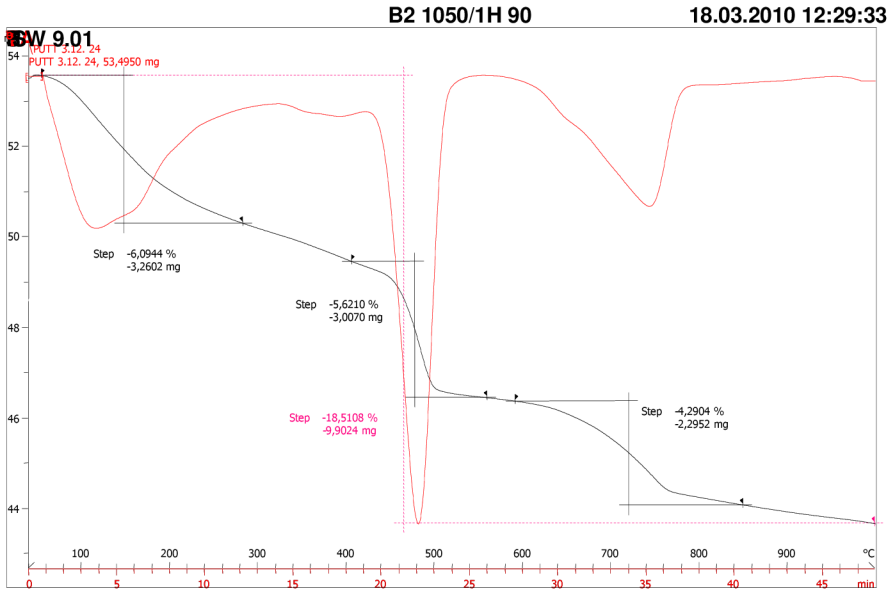


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 4,93% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 5,69%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 14,97% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 17,29%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 14,75% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 17,04%

Obrázek 49**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 1h, 7 dnů hydratace



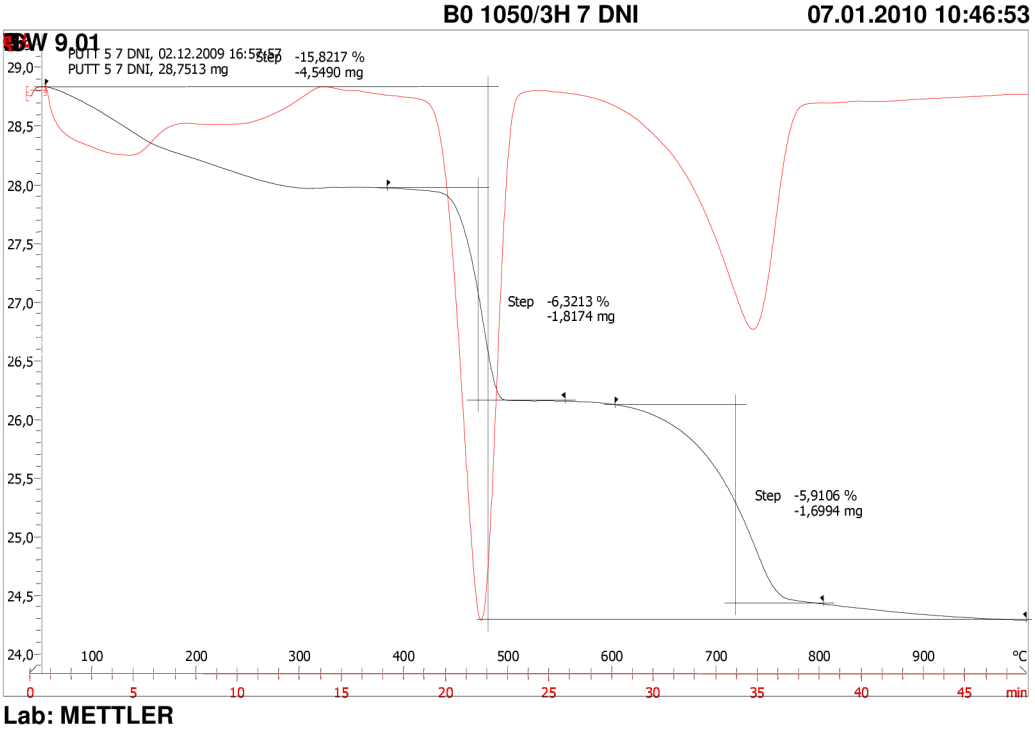
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 5,46% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 6,70%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 17,49% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 21,46%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 18,96% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 23,27%

Obrázek 50**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 1h, 90 dnů hydratace

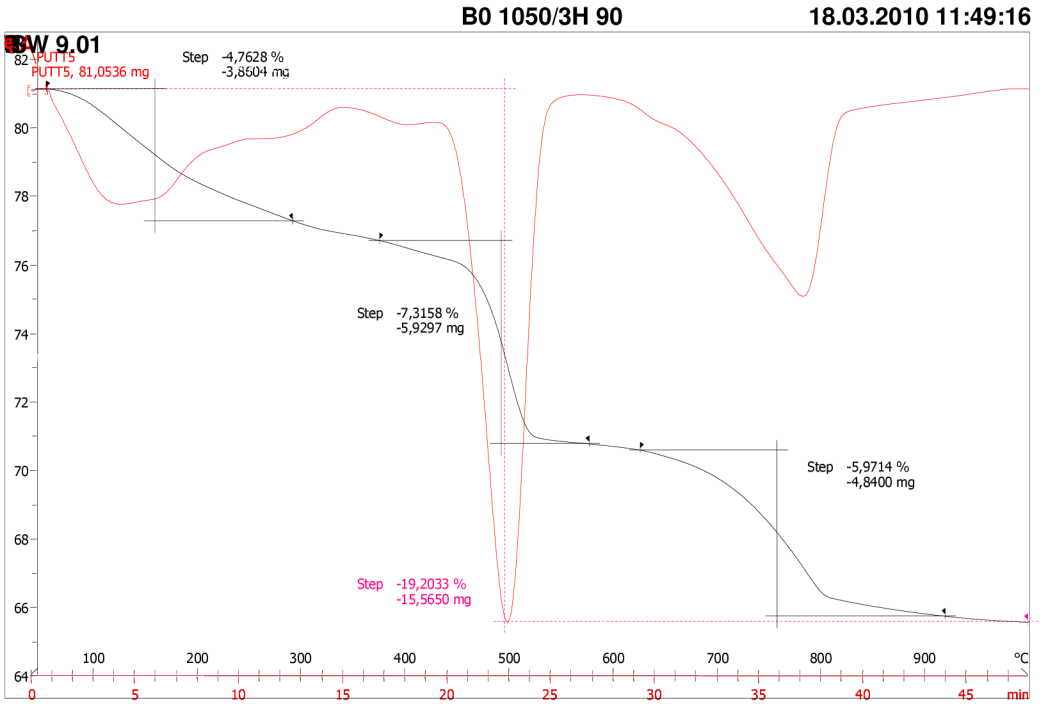


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 7,52% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 8,94%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 19,67% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 23,36%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 11,17% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 13,27%**

Obrázek 51**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 3h, 7 dnů hydratace



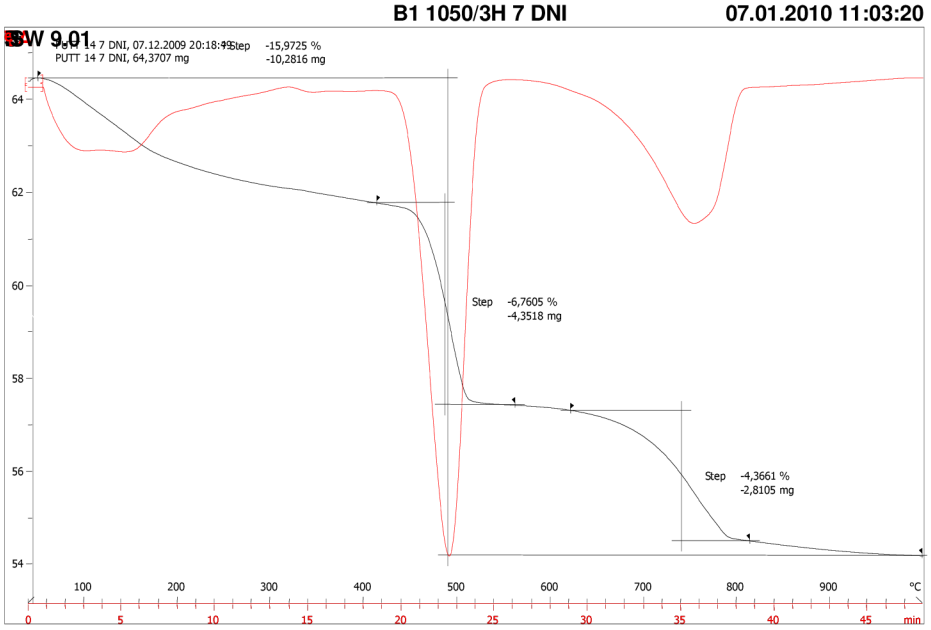
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 7,60% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 9,41%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 22,76% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 28,17%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 18,41% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 22,78%**

Obrázek 52**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 3h, 90 dnů hydratace



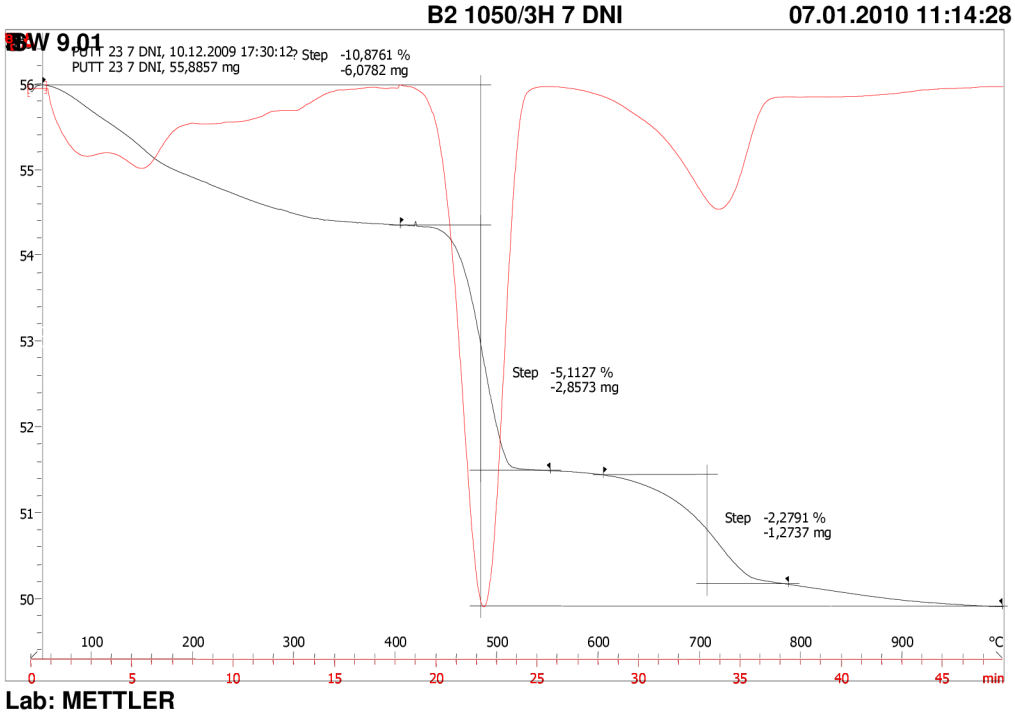
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 5,56% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 6,62%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 21,03% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 25,03%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 15,08% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 17,95%**

Obrázek 53**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 1050 ºC / 3h, 7 dnů hydratace

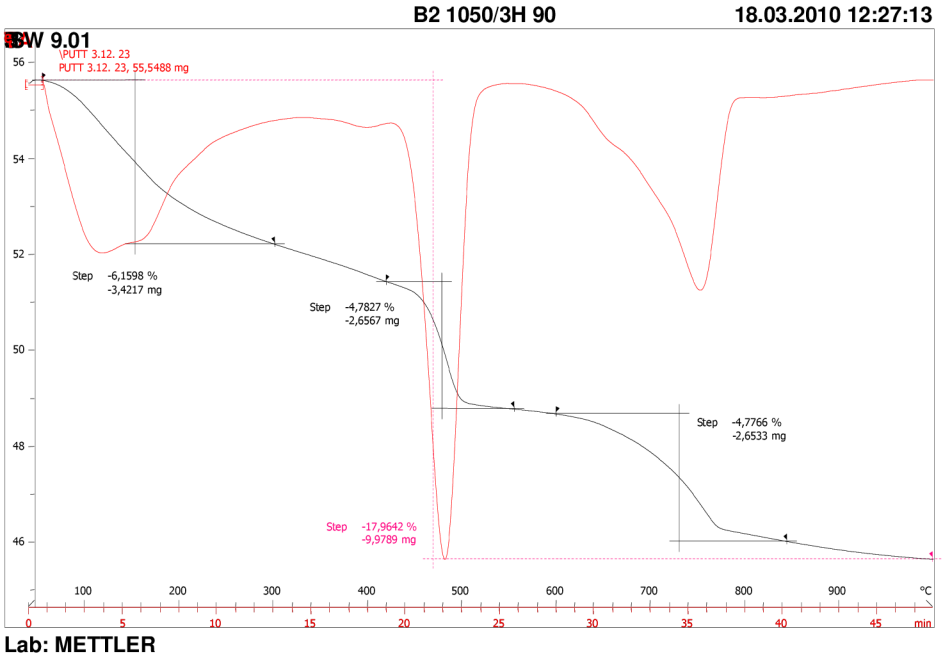


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 2,90% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 3,25%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 15,91% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 17,85%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 10,84% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 12,16%**

Obrázek 54**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 3h, 7 dnů hydratace

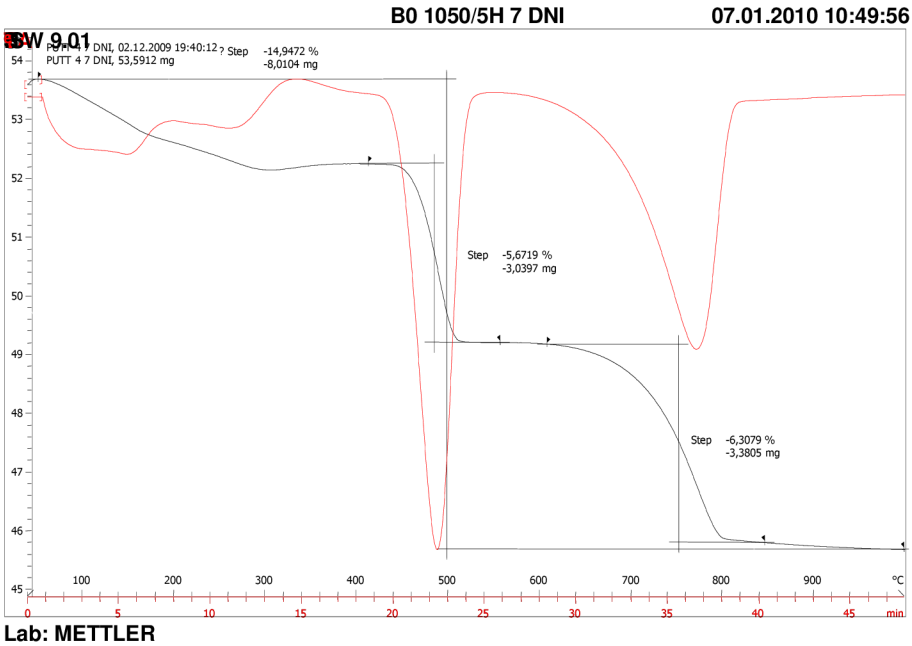


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 6,08% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 7,41%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 14,88% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 18,14%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 26,15% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 31,87%**

Obrázek 55**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 3h, 90 dnů hydratace

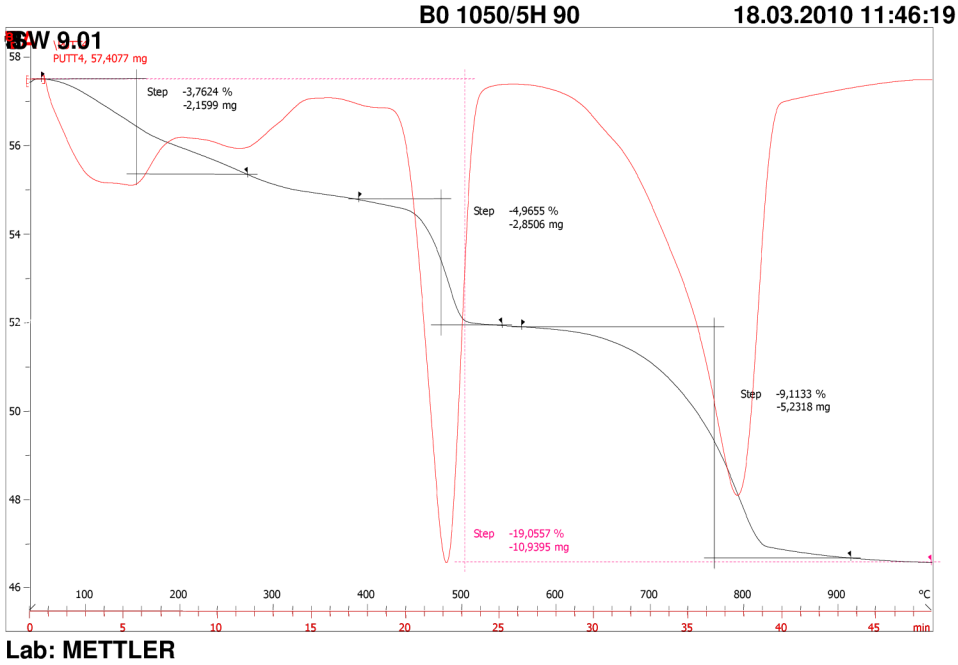


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 8,03% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 9,44%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 17,64% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 20,75%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 9,23% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 10,85%**

Obrázek 56**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 5h, 7 dnů hydratace

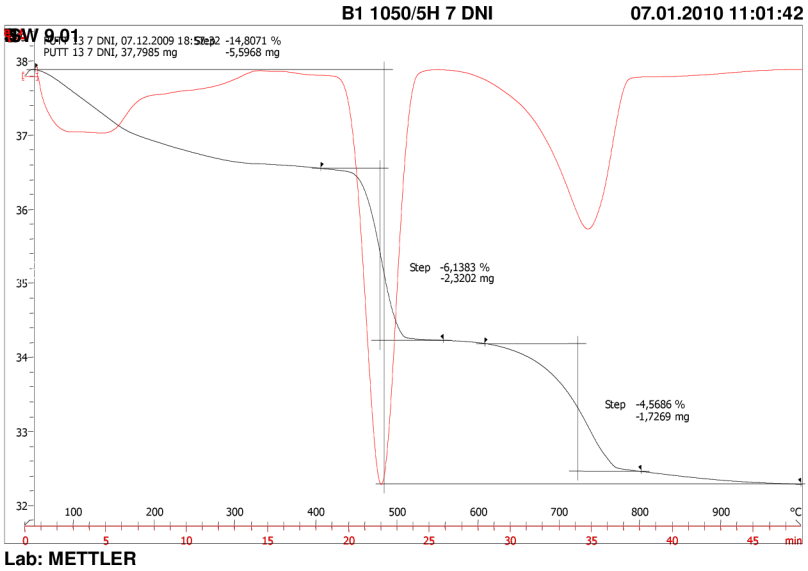


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 11,60% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 14,33%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 15,45% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 19,09%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 15,48% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 19,13%**

Obrázek 57**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 5h, 90 dnů hydratace

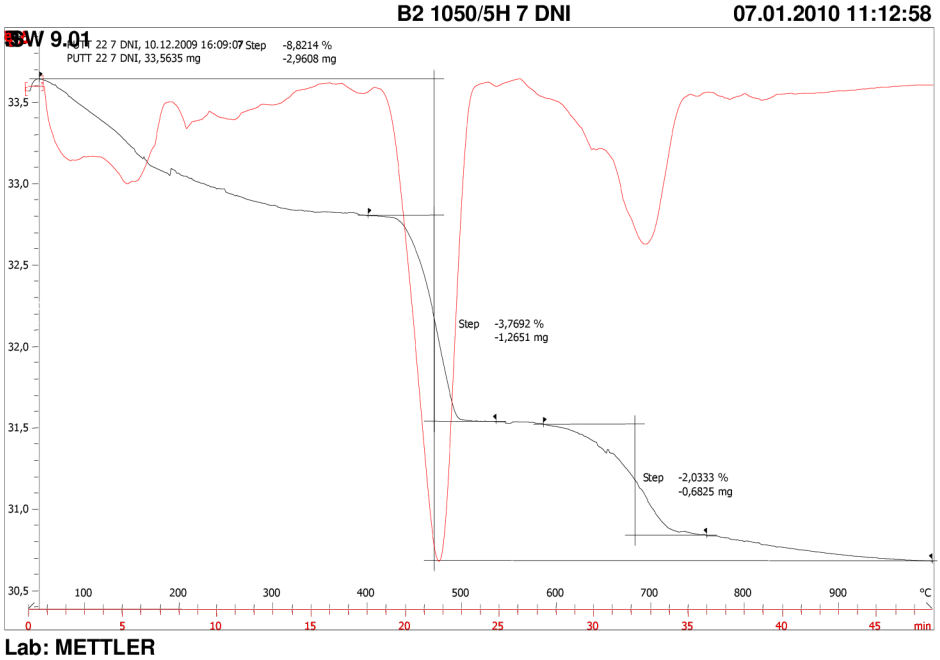


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 5,81% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 6,82%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 19,09% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 22,41%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 12,76% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 14,98%**

Obrázek 58**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 1050 ºC / 5h, 7 dnů hydratace

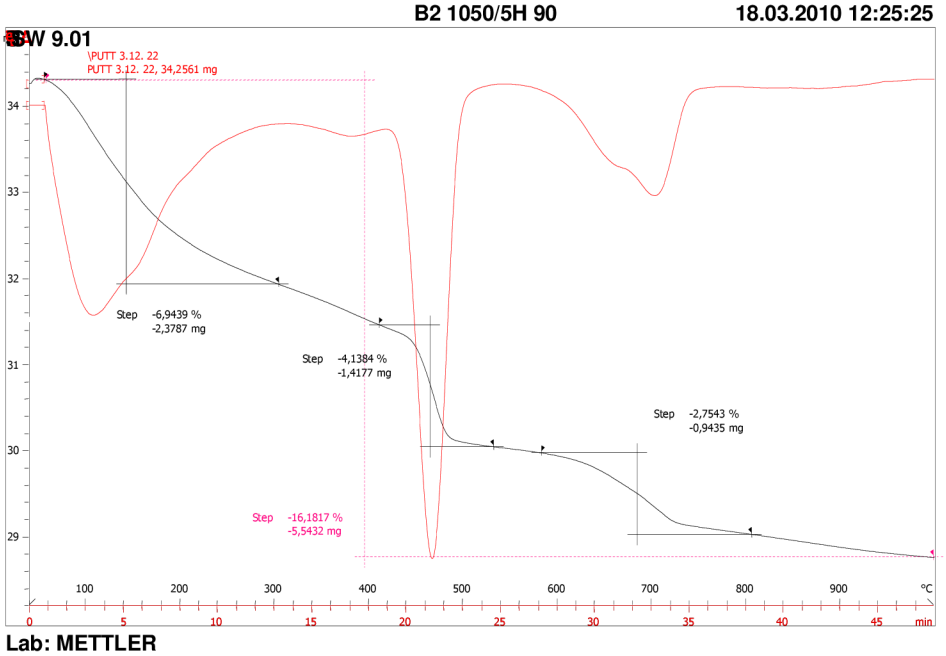


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 2,59% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 2,84%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 11,72% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 12,86%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 9,39% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 10,30%**

Obrázek 59**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 5h, 7 dnů hydratace

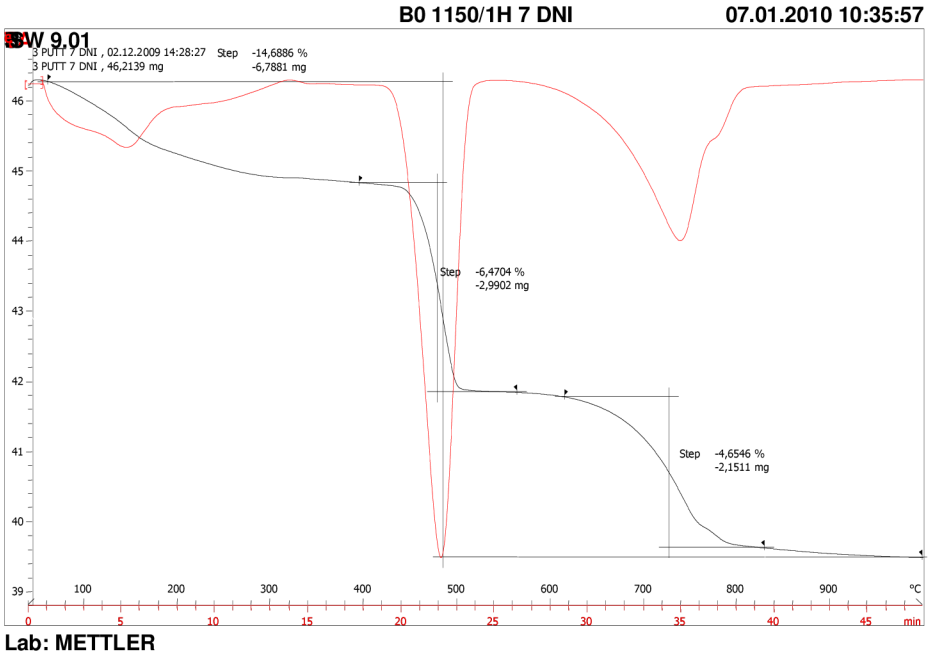


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 3,51% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 4,18%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 12,87% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 15,36%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 28,90% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 34,48%**

Obrázek 60**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 5h, 90 dnů hydratace

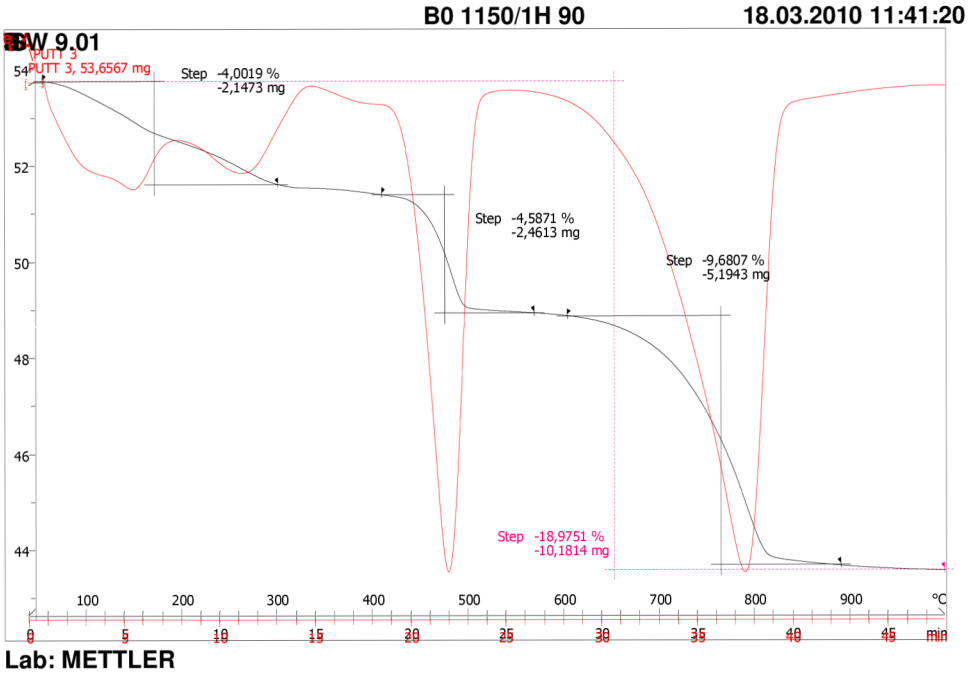


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 5,92% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 6,94%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 20,13% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 23,59%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 11,09% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 13,00%**

Obrázek 61**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

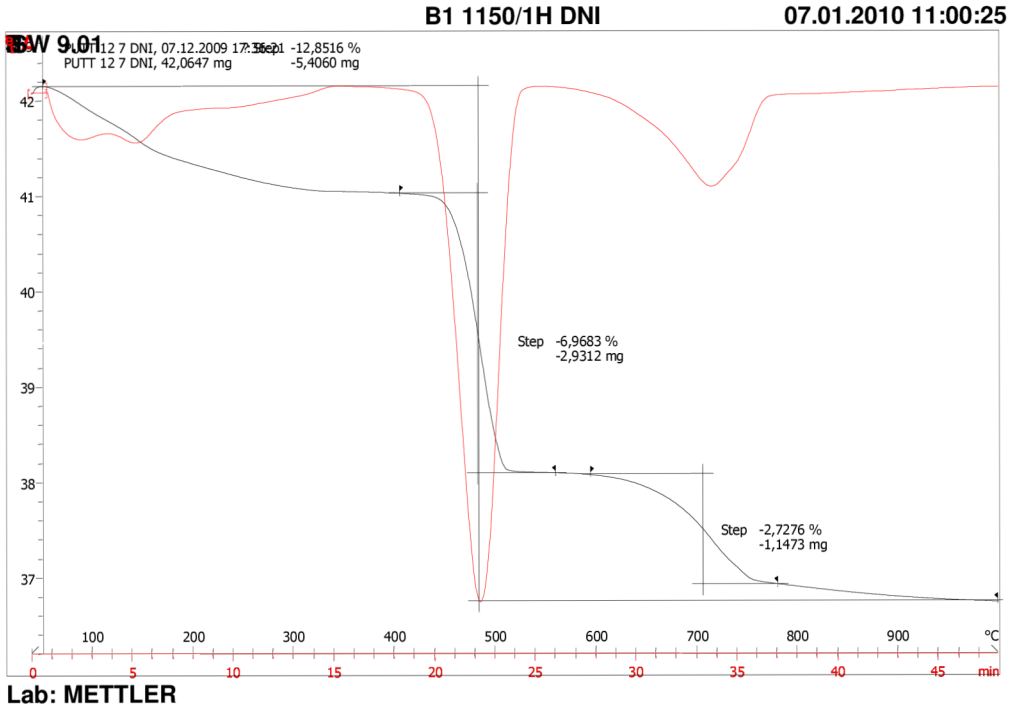


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 12,32% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 15,21%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 14,27% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 17,61%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 12,45% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 15,37%**

Obrázek 62**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 1h, 90 dnů hydratace

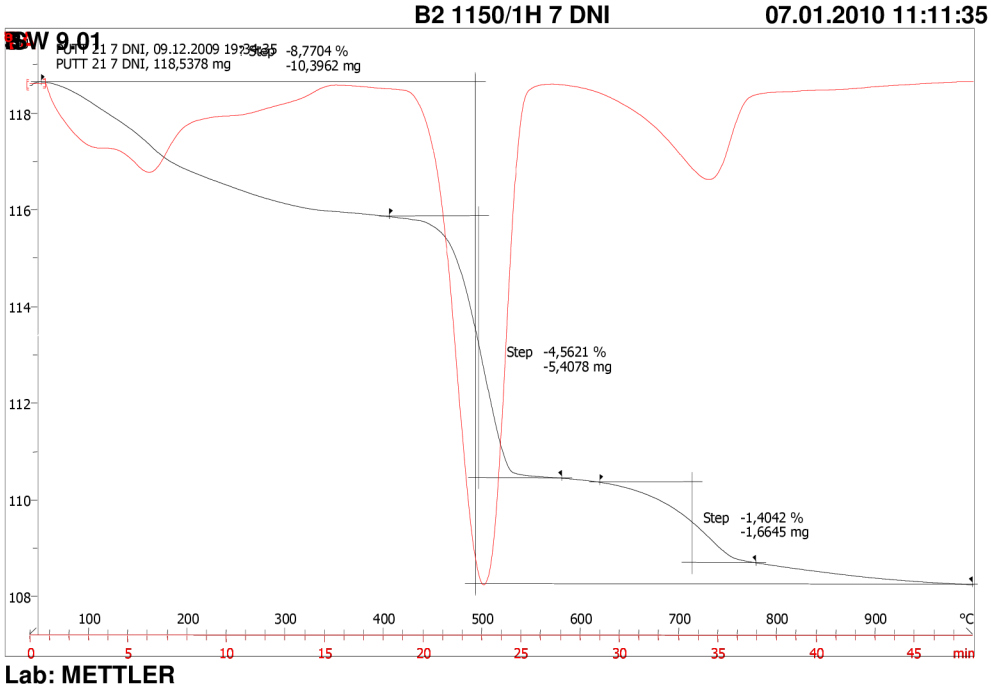


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 3,47% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 3,98%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 21,68% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 24,88%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 9,82% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 11,27%

Obrázek 63**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 1150 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

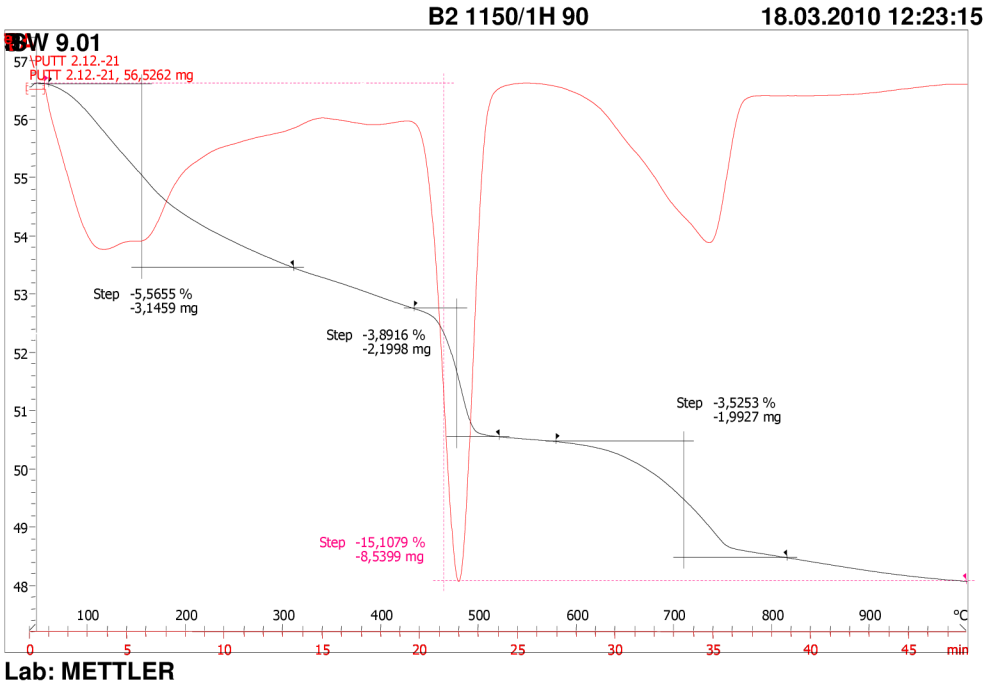


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 1,79% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 1,96%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 14,19% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 15,55%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 8,72% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 9,56%

Obrázek 64**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 1h, 7 dnů hydratace

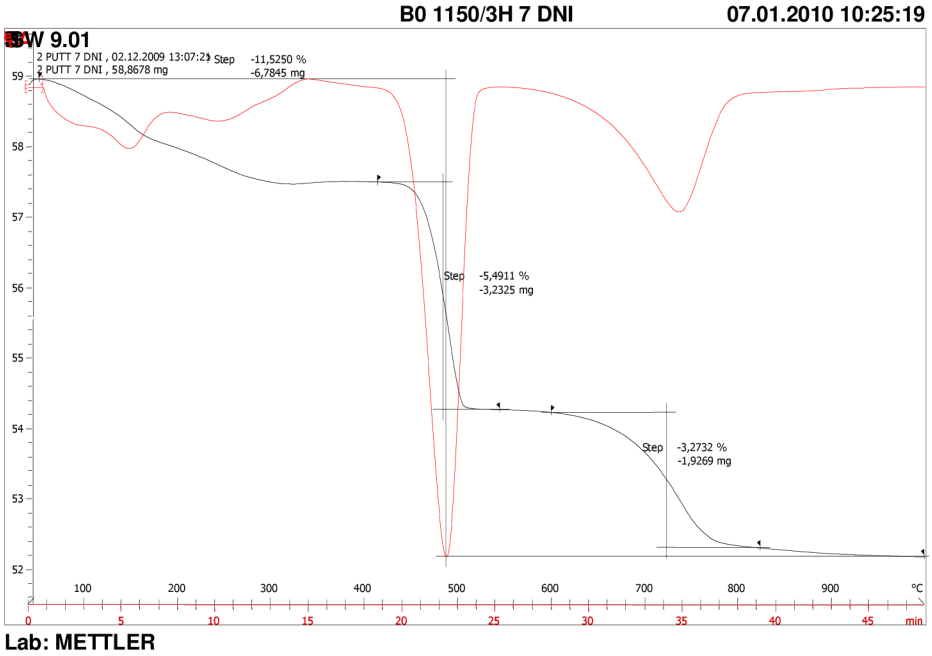


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 4,49% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 5,29%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 12,11% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 14,27%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 17,31% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 20,39%**

Obrázek 65**:** Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 1h, 90 dnů hydratace

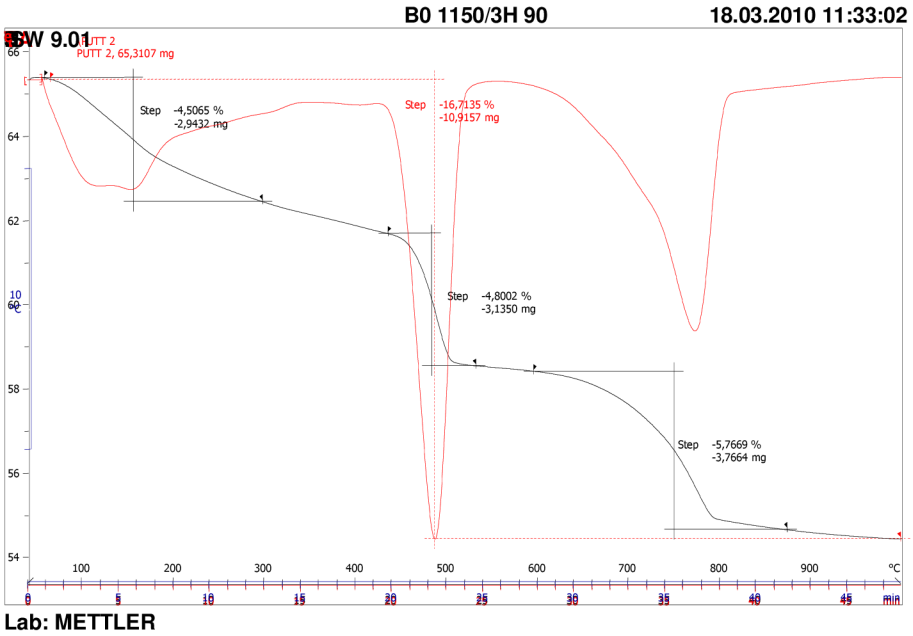


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 4,16% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 4,71%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 17,08% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 19,31%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 8,59% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 9,71%**

Obrázek 66**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 3h, 7 dnů hydratace

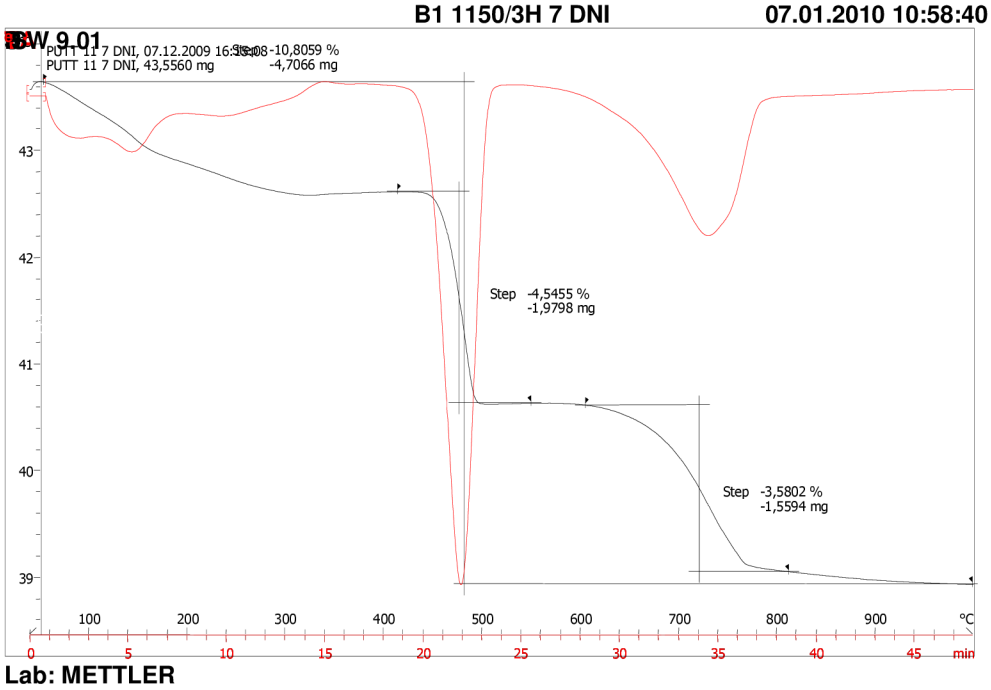


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 7,34% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 8,81%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 14,93% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 17,93%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 19,12% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 22,96%**

Obrázek 67**:** Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 3h, 90 dnů hydratace

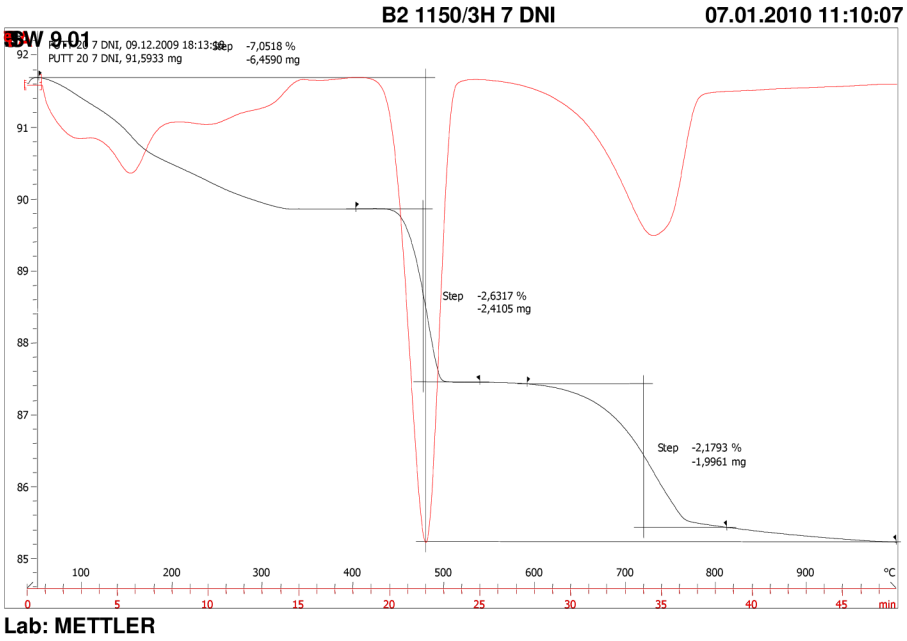


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 4,56% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 5,11%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 14,14% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 15,85%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 8,34% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 9,35%**

Obrázek 68**:** Termogram hydratované cementové pasty B1, 1150 ºC / 3h, 7 dnů hydratace

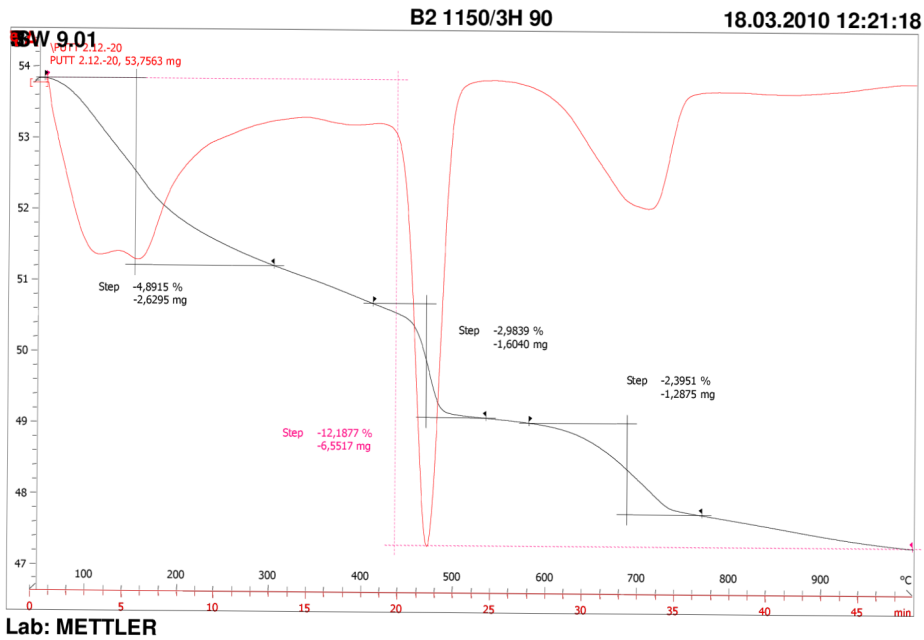


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 2,77% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 2,98%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 8,18% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 8,80%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 6,98% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H\ slinek+w}$ = 7,51%**

Obrázek 69: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 3h, 7 dnů hydratace



Lab: METTLER

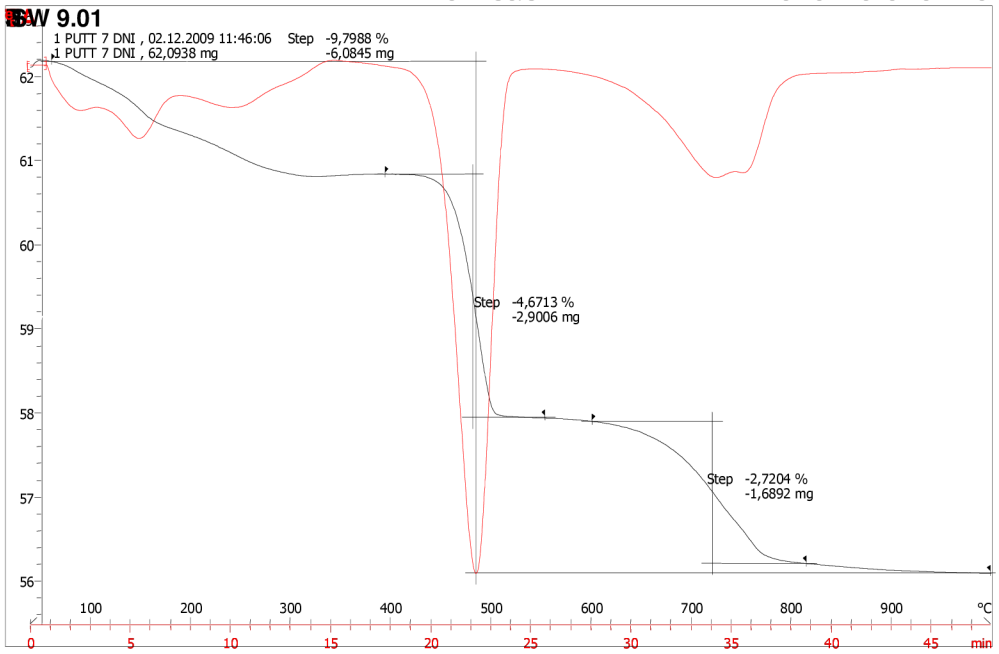
$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 3,05% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 3,47%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 9,28% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 10,57%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 21,18% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 24,12%**

Obrázek 70: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 3h, 90 dnů hydratace

B0 1150/5H 7 DNI **07.01.2010 10:24:07**



Lab: METTLER

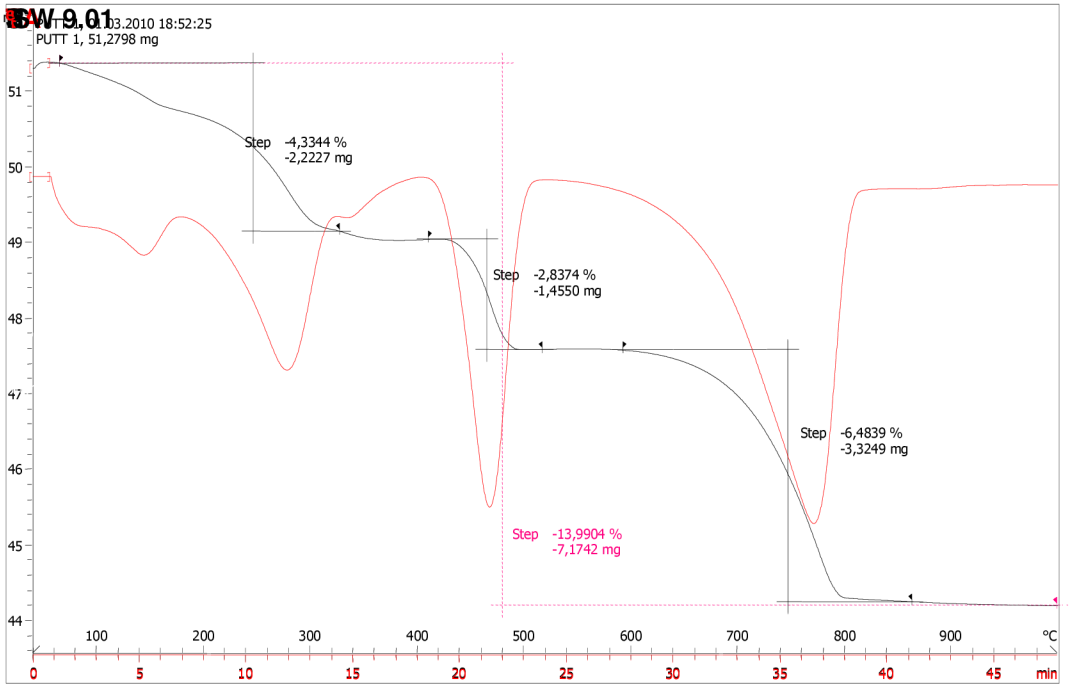
$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 3,46% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 3,83%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 14,53% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 16,11%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 7,49% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 8,30%**

Obrázek 71: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 5h, 7 dnů hydratace

B0 1150/5H 90 **18.03.2010 11:26:22**



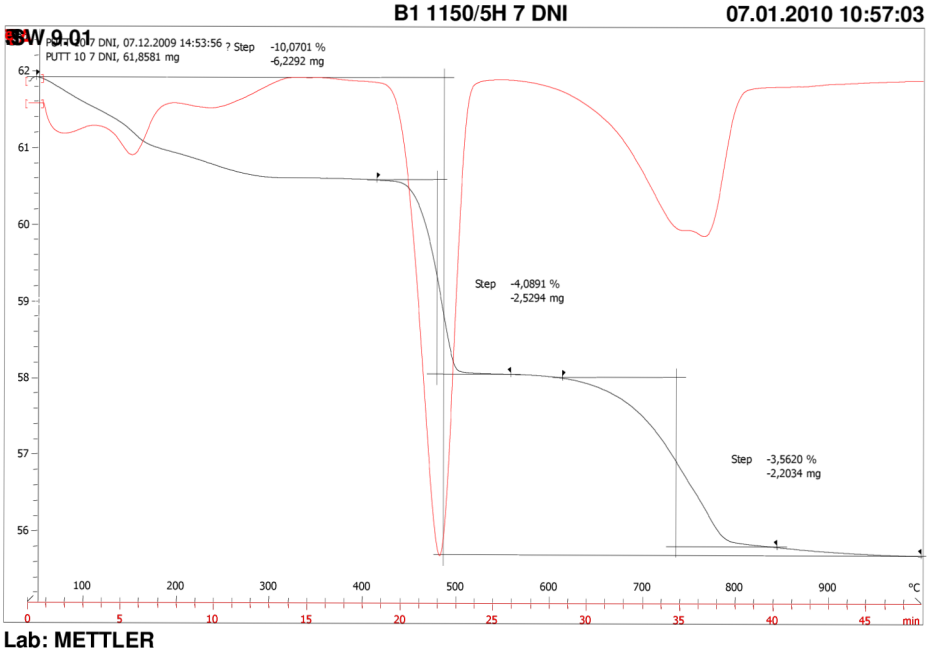
Lab: METTLER

$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 8,25% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 9,59%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 8,83% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 10,27%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 13,48% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 15,67%

Obrázek 72: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 5h, 90 dnů hydratace

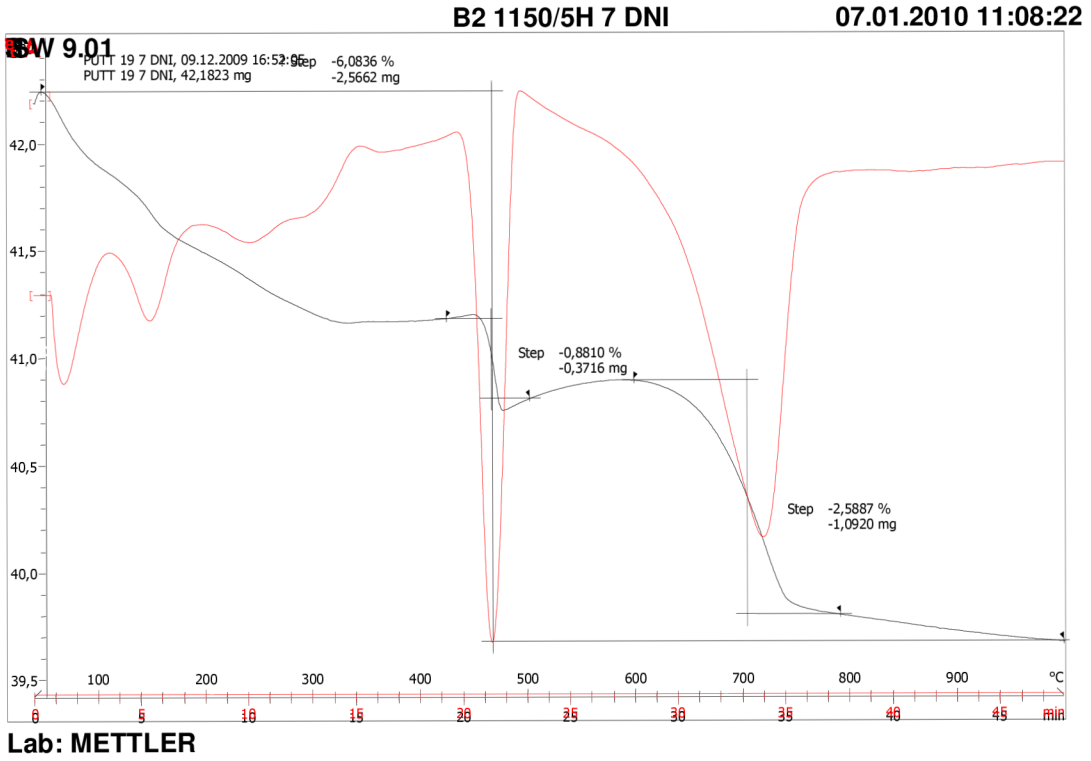


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 4,53% $CaO_{kalcit\ slinek}$ = 5,04%

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 12,72% $CaO_{portlandit\ slinek}$ = 14,14%

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 7,52% $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 8,36%

Obrázek 73: Termogram hydratované cementové pasty B1, 1150 ºC / 5h, 7 dnů hydratace

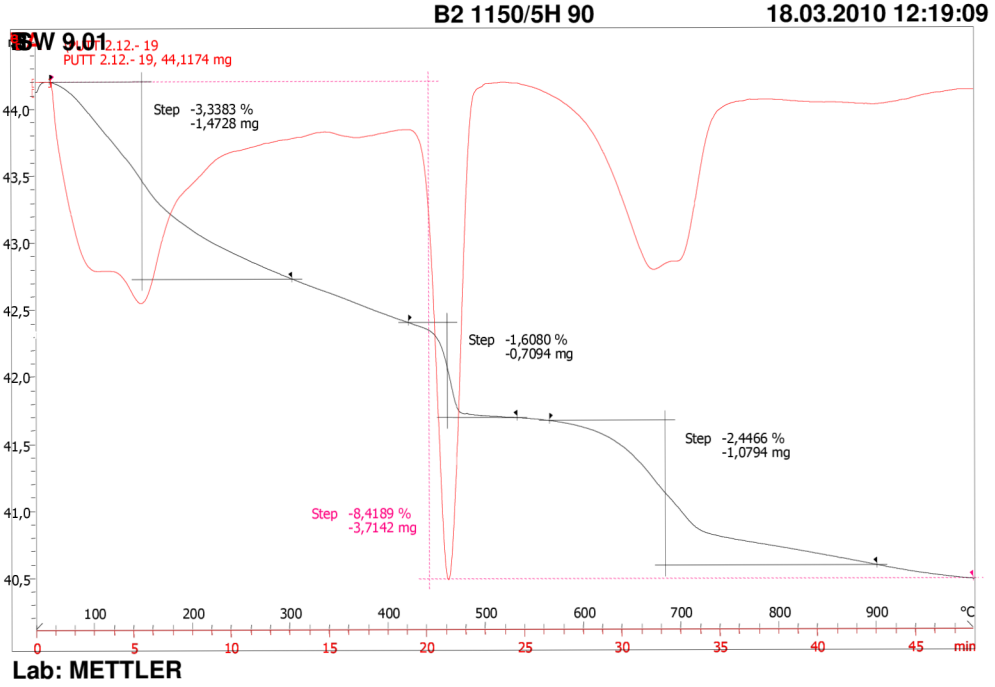


$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 3,29% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 3,50%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 2,74% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 2,92%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 8,13% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 8,66%**

Obrázek 74: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 5h, 7 dnů hydratace



$CaO_{kalcit\ hydratovaný}$ = 3,11% **$CaO_{kalcit\ slinek}$ = 3,39%**

$CaO_{portlandit\ hydratovaný}$ = 5,01% **$CaO_{portlandit\ slinek}$ = 5,47%**

$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ hydratovaný}$ = 10,38% **$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ = 11,33%**

Obrázek 75: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 5h, 90 dnů hydratace

Pro objektivitu srovnávacích podmínek byly v dalším vyhodnocovány pouze obsahy CaO po přepočtu na stav bez ztráty žíháním.

Z odečtených hodnot byl nejprve vyjádřen podíl oxidu vápenatého, připadajícího na hydrataci, resp. následnou karbonataci, původního volného vápna ve vzorku. Tento byl vyjádřen na základě stechiometrické rovnice:

$$2C_2S + 4H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2,$$

dle které k 1 molu CaO z $C_3S_2H_3$ náleží 1/3 molu CaO z portlanditu, resp. kalcitu. Po odečtu třetinové hodnoty $CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$ (za předpokladu, že vlhkost vzorku se blíží nule) od sumy CaO na portlandit a kalcit, se získá požadovaný obsah CaO, vzniklého hydratací volného vápna, dle vzorce:

$$CaO_{volné\ CaO\ slinek} = CaO_{kalcit\ slinek} + CaO_{portlandit\ slinek} - 1/3CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}\ [\%]$$

s tím, že u vzorků, ve kterých nebyla pomocí RTG-difrakční analýzy prokázána přítomnost belitu, se vzorec zjednodušuje na tvar:

$$CaO_{volné\ CaO\ slinek} = CaO_{kalcit\ slinek} + CaO_{portlandit\ slinek}.\ [\%]$$

Přítomnost belitu nebyla prokázána jmenovitě ve vzorcích: B0 950/1, B0 950/3, B0 950/5, B1 950/1, B1 950/3, B1 950/5 a B0 1050/1.

Výsledky kvantifikace výše specifikovaných obsahů CaO, doplněné o hodnotu obsahu celkového CaO v surovinové moučce po odečtu ztráty žíháním, jsou uvedeny v tab. 6 až 13.

Tabulka 6: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 950°C/1 hodina, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	950°C/1hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	19,22	33,84	30,20	31,58	19,50	22,87
$CaO_{portlandit\ slinek}$	22,09	16,06	12,08	14,16	4,20	8,29
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	16,37	13,80	10,42	14,67	21,45	19,45
∑ CaO	57,68	49,9	52,7	60,41	45,15	50,61
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	41,31	49,9	42,28	45,74	16,55	24,67
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 7: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 950°C/3 hodiny, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	950°C/3hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	9,95	14,45	10,82	14,70	6,92	11,91
$CaO_{portlandit\ slinek}$	30,81	30,83	26,98	26,69	13,65	14,60
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	17,75	17,13	13,38	17,66	18,40	24,68
∑ CaO	58,51	62,41	51,18	59,05	38,97	51,19
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	40,76	45,28	37,80	41,39	14,43	18,28
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 8: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 950°C/5 hodin, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	950°C/5hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	0,38	11,52	2,18	8,86	4,00	9,16
$CaO_{portlandit\ slinek}$	7,43	33,62	35,24	31,24	19,67	20,54
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	28,83	19,31	43,97	21,72	15,99	33,50
∑ CaO	36,64	64,45	81,39	61,82	39,66	63,20
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	7,81	45,14	37,42	40,10	18,34	18,53
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 9: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 1050°C/1 hodina, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	1050°C/1hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	11,60	15,88	13,50	Nest.	5,69	6,70
$CaO_{portlandit\ slinek}$	30,89	28,74	15,00	Nest.	17,29	21,46
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	15,17	18,23	10,66	Nest.	17,04	23,27
∑ CaO	57,66	62,85	39,16	Nest.	40,02	51,43
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	42,49	44,62	24,94	Nest.	17,30	20,40
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 10: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 1050°C/3 hodiny, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	1050°C/3hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	8,94	9,41	6,62	Nest.	3,25	7,41
$CaO_{portlandit\ slinek}$	23,36	28,17	25,03	Nest.	17,85	18,14
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	13,27	22,78	17,95	Nest.	12,16	31,87
∑ CaO	45,57	60,36	49,60	Nest.	33,26	56,42
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	27,87	29,98	25,67	Nest.	17,05	14,92
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 11: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 1050°C/5 hodin, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	1050°C/5hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	9,44	14,33	6,82	Nest.	2,84	4,18
$CaO_{portlandit\ slinek}$	20,75	19,09	22,41	Nest.	12,86	15,36
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	10,85	19,13	14,98	Nest.	10,30	34,48
∑ CaO	41,04	52,55	44,21	Nest.	26,00	54,02
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	26,57	27,04	24,24	Nest.	12,27	8,04
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 12: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 1150°C/1 hodina, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	1150°C/1hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	6,94	15,21	3,98	Nest.	1,96	5,29
$CaO_{portlandit\ slinek}$	23,59	17,61	24,88	Nest.	15,55	14,27
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	13,00	15,37	11,27	Nest.	9,56	20,39
∑ CaO	43,53	48,19	40,13	Nest.	67,20	39,95
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	26,19	27,69	25,10	Nest.	14,32	12,76
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 13: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 1150°C/3 hodiny po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	1150°C/3hod					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
$CaO_{kalcit\ slinek}$	4,71	8,81	5,11	Nest.	2,98	3,47
$CaO_{portlandit\ slinek}$	19,31	17,93	15,85	Nest.	8,80	10,57
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	9,71	22,96	9,35	Nest.	7,51	24,12
∑ CaO	33,73	49,70	30,31	Nest.	19,29	38,16
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	20,78	19,09	17,84	Nest.	9,28	6,0
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Tabulka 14: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 1150°C/5 hodin, po odečtu ZŽ

Obsah CaO [%]	**1150°C/5hod**					
	B0		**B1**		**B2**	
	7 d	**90 d**	**7 d**	**90 d**	**7 d**	**90 d**
$CaO_{kalcit\ slinek}$	3,83	9,59	5,04	Nest.	3,50	3,39
$CaO_{portlandit\ slinek}$	16,11	10,27	14,14	Nest.	2,92	5,47
$CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek}$	8,30	15,67	8,36	Nest.	8,66	11,33
∑ CaO	28,24	35,53	27,54	Nest.	15,08	20,19
$CaO_{volné\ CaO\ slinek}$	17,17	14,63	16,39	Nest.	3,53	5,08
$CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}$	64,67		63,85		63,75	

Obsah volného vápna v cementových postách, vztažený na stav po odečtu ztráty žíháním, viz samostatná sumarizace v tab. 15, byl dále použit k výpočtu stupně syntézy belitu dle rovnice, navržené ve tvaru:

$$SB = [(CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ} - CaO_{volné\ CaO\ slinek}) : CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}] \cdot 100 \quad [\%]$$

Tabulka 15: Kvantifikace volného CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 1150°C/5 hodin, po odečtu ZŽ

Pálicí režim [°C/hod]	Obsah volného CaO [%]					
	B0		B1		B2	
	7 d	90 d	7 d	90 d	7 d	90 d
950/1	41,31	49,9	42,28	45,74	16,55	24,67
950/3	40,76	45,28	37,80	41,39	14,43	18,28
950/5	7,81	45,14	37,42	40,10	18,34	18,53
1050/1	42,49	44,62	24,94	Nest.	17,30	20,40
1050/3	27,87	29,98	25,67	Nest.	17,05	14,92
1050/5	26,57	27,04	24,24	Nest.	12,27	8,04
1150/1	26,19	27,69	25,10	Nest.	14,32	12,76
1150/3	20,78	19,09	17,84	Nest.	9,28	6,0
1150/5	17,17	14,63	16,39	Nest.	3,53	5,08

Jak je z tabulky patrné, snižuje se obsah volného vápna dosti výrazně vlivem zvyšující se tepelné energie výpalu a zvláště výrazně vlivem modifikace surovinové moučky draselnými ionty. Rozdíly mezi obsahem volného vápna po době uložení 7 a 90 dnů nevykazují průkaznou funkční závislost, s největší pravděpodobností byly vyvolány pouze nedokonalým odstraněním vlhkosti ze vzorků před vlastní realizací termické analýzy, a tudíž poněkud zkreslují výsledek. Proto pro zvýšení objektivity byla při výpočtu stupně syntézy belitu za $CaO_{volné\ CaO\ slinek}$ dosazena zprůměrovaná hodnota stanovení po 7 a 90 dnech hydratace.

Tabulka 16: Stupeň syntézy belitu

Pálicí režim [°C/hod]	Stupeň syntézy belitu [%]		
	B0	B1	B2
950/1	29,5	31,1	67,7
950/3	33,5	38,0	74,3
950/5	30,2	39,3	71,1
1050/1	34,7	60,9	70,4
1050/3	55,3	59,8	74,9
1050/5	58,6	62,1	84,1
1150/1	58,3	60,7	79,1
1150/3	69,2	72,1	88,0
1150/5	75,4	74,3	93,2

Z výsledků uvedených v tabulce zcela jednoznačně vyplývá závislost stupně syntézy belitu na tepelně energetických podmínkách výpalu a na modifikaci surovinové moučky draselnými ionty. Rovněž je zřejmé, že modifikace 1% K_2O sice do jisté míry katalyzuje tvorbu belitu, ale ve srovnání s druhým navrženým dávkováním K_2O ve výši 2% je podstatně méně účinná. Lze konstatovat, že dobré syntézy belitu se dociluje již při výpalu surovinové moučky modifikované 2% K_2O režimem 1050°C/5.

Z provedené kvantifikace hydratačních produktů byl závěrem vypočten stupeň hydratace jednotlivých slinků, pro který byla navržena rovnice ve tvaru:

$$SH_{7\text{-}90} = \frac{(CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek\ 90\ dnů} - CaO_{C\text{-}S\text{-}H+w\ slinek\ 7\ dnů}) \cdot 100}{SB \cdot CaO_{sur.směs\text{-}ZŽ}} \cdot 100 \quad [\%]$$

K výpočtu byly vybrány vzorky referenční řady B0 a řady B2, modifikované optimální 2% dávkou K_2O, výsledky takto provedené kvantifikace jsou uvedeny v tab. 17.

Tabulka 17: Stupeň hydratace belitu mezi 7. a 90. dnem hydratace SH v [%]

Pálicí režim	**Označení slinku**	
	B0	**B2**
950/1	0	0
950/3	0	13,3
950/5	0	38,7
1050/1	13,6	13,9
1050/3	26,6	41,3
1050/5	21,9	45,1
1150/1	6,3	21,5
1150/3	29,6	29,6
1150/5	15,1	4,5

I když, jak výše uvedeno, jsou výsledky ovlivněny nedokonalým vysušením vzorků před provedením termické analýzy, je z tabulky zřejmé, že hydratační rychlost slinků, modifikovaných 2% K_2O, je podstatně vyšší než slinků referenčních. Pokud se odhlédne od výsledků, evidentně zkreslených ztrátou žíháním z nedokonale vysušené vlhkosti vzorku, lze se značnou mírou spolehlivosti říci, že stupeň

hydratace mezi 7. a 90. dnem uložení se u slinků nemodifikovaných pohybuje kolem 20%, kdežto u vzorků modifikovaných 2% K_2O dociluje až 40%. Současně je pozorovatelné, že u vzorků řady B2 se stupeň hydratace po dosažení maxima při pálicím režimu 1050/5 s další rostoucí ostrostí výpalu postupně snižuje, velmi nápadný pokles pak nastává při pálicím režimu 1150/5. Tento efekt souvisí s pokračující konsolidací struktury krystalů belitu v důsledku velmi ostrého pálicího režimu a počínajícího odpařování K_2O, jejichž důsledkem je snižování obsahu volné vnitřní energie, a tudíž i reaktivity.

Z hlediska rychlosti hydratačního procesu tedy optimální případ laboratorně vypalovaného belitu představuje vzorek B2, modifikovaný 2% K_2O a vypálený režimem 1050°C /5hod. Uvedené konstatování je v souladu i s dosahovanými pevnostmi, neboť po 90 dnech hydratace vykázal tento vzorek tlakovou pevnost 48,7 Mpa, která byla vůbec nejvyšší z celého souboru zkoušených vzorků.

4.2. Alitický slinek

4.2.1. Shrnutí dosavadních výsledků

Vyhodnocení fázového složení alitických slinků, vypálených předem zvolenými režimy ze surovinových mouček na bázi fluidních popílků a vysokoprocentního vápence, uskutečněné na základě výsledků z předcházející etapy řešení, lze shrnout následovně:

- co do skladby surovinové směsi se vyznačoval poměrně dobrou shodou fázového složení s původním návrhem vypálený slinek S2. U slinku S3 byla zřejmá největší disproporce ve zvýšeném obsahu C_3S na úkor C_2S, která nastala v důsledku nepřesného nadávkování surovin ve prospěch obsahu CaO
- nejhorší výsledky byly shledány u vzorku S1, který se vyznačoval nejvyšším obsahem SO_3 a současně vlivem nepřesného dávkování sníženým obsahem CaO. Toto, společně s výpalem nadměrného množství vzorku v neodvětrávané komorové peci, vedlo k rychlému ustanovení nasycených par SO_x v pecním prostoru, a tím ke zbrzdění rozkladu $CaSO_4$. Vzniklý nedostatek CaO pro tvorbu slinkových minerálů pak způsobil, že byl vypálen pouze belitický slinek

- pro tvorbu slinku je třeba dodat alespoň takové množství tepelné energie, které za daných podmínek odpovídá pálicím režimům 1400°C/5h, resp. 1450°C/3h. Jednoznačně nejvhodnějším je však pálicí režim 1450°C/5h
- pro ilustraci je v tab. 18 uvedeno teoretické složení slinkových minerálů, vypočtené z návrhu surovinových směsí postupem dle Boguea a v tabulce 19, 20 a 21 fázové složení vypálených slinků, stanovené metodou mikroskopické bodové integrace

.

Tabulka 18: Fázové složení slinků vypočtené z navržené skladby surovinových směsí v [%]

Fáze	Označení vzorku		
	Vzorek S1	Vzorek S2	Vzorek S3
C_3S	64	62	57
C_2S	18	19	14
C_3A	8	9	17
C_4AF	7	7,5	8,5

Tabulka 19: Fázové složení slinků S1 mikroskopickou bodovou integrací v [%]

Fáze	Vzorek S1								
	1350°C			1400°C			1450°C		
	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
C_3S	0,2	1,1	3,9	1,1	7,9	10,9	6,7	11,3	13,1
C_2S	83,4	85,2	83,8	85	80,5	76,3	81,1	79,2	73,8
C_3A	11,1	9,4	9,3	9,7	8,8	12,1	9,9	8,3	11,5
C_4AF	1,6	1,4	0,6	0,6	0,6	0,2	0,6	0,7	1,4
CaO vol.	3,7	2,9	2,5	3,7	2,3	0,5	1,8	0,5	0,2

Tabulka 20: Fázové složení slinků S2 mikroskopickou bodovou integrací v [%]

Fáze	Vzorek S2								
	1350°C			1400°C			1450°C		
	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
C_3S	43,3	58,3	59,4	51,1	60,7	62,7	55	64,5	66
C_2S	40,5	25,8	24,9	33	23,5	23,3	27,6	21,3	20,7
C_3A	8,5	10,7	11,4	11,9	11,3	11,3	11,9	10,6	11,7
C_4AF	3,3	4,2	3,5	2,4	4,2	2,6	4,7	3,2	1,5
CaO vol.	4,5	0,9	0,7	1,7	0,2	0,1	0,7	0,4	0,1

Tabulka 21: Fázové složení slinků S3 mikroskopickou bodovou integrací v [%]

Fáze	Vzorek S3								
	1350°C			1400°C			1450°C		
	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
C_3S	38,9	52,2	60,8	54,2	61,1	65,5	60,4	66,6	71,9
C_2S	33,9	17,4	11,1	16,3	10,3	9	12,4	7,5	5,7
C_3A	14,3	18,7	18,2	19,8	19,9	17,8	19,7	18,5	14,7
C_4AF	4,3	7,1	7,5	5,2	5,6	5,3	4,4	4,5	5,6
CaO vol.	8,5	4,6	2,4	4,5	3,2	2,4	3,1	3	2,1

4.2.2. Technologické vlastnosti

Technologické vlastnosti byly zkoušeny na cementech, připravených z jednotlivých slinků jejich semletím s 5% sádrovce na měrný povrch cca 400 m^2kg^{-1}. Výsledky provedených zkoušek jsou uvedeny v tab. 22, 23 a 24.

Tabulka 22: Technologické vlastnosti cementů S1

Fáze	Vzorek S1								
	1350°C			1400°C			1450°C		
	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
CaO volné [%]	3,7	2,9	2,5	3,7	2,3	0,5	1,8	0,5	0,2
Objemová stálost [mm]	1,35	1,36	0,9	1,04	0,84	0,33	1,42	1,03	0,94
Jemnost mletí Blaine [m^2kg^{-1}]	411,7	406,5	383,2	454,1	390,5	415,1	446,2	401,2	392,4
Norm. konzistence [%]	29,0	27,0	27,3	32,5	29,7	29,3	33,8	27,1	27,0
Počátek tuhnutí [min]	165	95	100	156	110	150	115	145	150
Doba tuhnutí [min]	215	125	140	186	130	190	135	175	200
Pevnost v tlaku [MPa]									
3 dny	46	44	58	47	34	58	37	56	31
7 dnů	56	83	68	61	67	88	53	64	62
28 dnů	64	112	71	83	83	89	70	108	82
90 dnů	94	152	138	100	98	111	73	148	134

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- slinky, vypálené ze surovinové směsi S1 za nejméně energeticky vydatných režimů, vykázaly nejvyšší obsah volného vápna. Vůbec nejvyšší hodnota, 3,7% volného CaO, byla stanovena u slinku vypáleného režimem 1350°C/ 1 hodina, opačně nejnižší hodnota, 0,2% volného CaO, byla stanovena u slinku, který byl vypálen režimem 1450°C/ 1 hodina
- při rozdružování slinků na přibližně stejný měrný povrch 400 $m^2.kg^{-1}$ bylo pozorováno, že mlecí časy slinků řady S1 byly svým rozsahem 2 až 4 hodiny

podstatně delší než vzorků řady S2 (1,5 až 3 hodiny) a zvláště řady S3 (1 až 2 hodiny). Uvedené rozdíly v mlecích časech jednoznačně dokumentují a potvrzují v literatuře zmiňovaný fakt o selektivním mletí slinkových minerálů. Ve shodě s literárními podklady, které uvádějí podstatně horší melitelnost belitu oproti alitu, bylo mletí na konstantní měrný povrch nejdelší u belitických slinků řady S1, již výrazně kratší u svým fázovým složením obvyklých portlandských slinků řady S2 a vůbec nejkratší u prakticky alitických slinků řady S3

- normální konzistence cementových past odpovídala jemnosti mletí jednotlivých cementů, přičemž se vzrůstajícím měrným povrchem vzrůstal i podíl záměsové vody
- tuhnutí cementových past prakticky nevykázalo žádnou závislost ani na pálicím režimu ani na obsahu volného vápna
- téměř nezřetelný byl vliv daného pálicího režimu na průběh pevností. Prakticky nejnižší pevnosti byly stanoveny pro vzorek vypálený nejměkčím režimem 1350°C/ 1 hodina, se zvyšující se tepelnou energií docházelo k jejich určitému nárůstu, maxima, zejména u krátkodobých pevností, bylo dosaženo při výpalu režimem 1400°C/ 5 hodin. Za ostřejších pálicích podmínek bylo možné pozorovat stagnaci anebo dokonce i pokles pevností. Popsaný průběh lze vysvětlit tím, že vzorky řady S1 mineralogicky odpovídaly belitickému slinku, jehož reaktivita výrazně klesá se vzrůstající konsolidací struktury, vyvolané podmínkami ostrého pálicího režimu, tj. vysokou pálicí teplotou a současně dlouhou izotermickou výdrží.

Tabulka 23: Technologické vlastnosti cementů S2

Fáze	Vzorek S2								
	1350°C			1400°C			1450°C		
	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
CaO volné [%]	4,5	0,9	0,7	1,7	0,2	0,1	0,7	0,4	0,1
Objemová stálost [mm]	1,99	0,59	0,65	1,50	0,41	0,71	0,63	0,36	0,57
Jemnost mletí Blaine [m^2kg^{-1}]	428,5	410,0	386,9	388,7	381,4	403,0	404,8	394,1	399,5
Norm. konzistence[%]	26,4	26,0	26,0	25,7	25,4	26,0	26,0	25,5	25,4
Počátek tuhnutí [min]	60	85	110	80	130	130	100	120	130
Doba tuhnutí [min]	90	105	170	100	190	190	170	180	200
Pevnost v tlaku [MPa]									
3 dny	67	74	72	74	75	86	74	39	61
7 dnů	73	79	100	70	102	85	87	91	87
28 dnů	99	85	106	116	107	104	91	66	83
90 dnů	128	109	128	110	155	155	101	114	103

Na základě dosažených výsledků lze pro cementy na bázi surovinové směsi S2 učinit tyto závěry:

- slinky připravené ze surovinové směsi S2 obsahovaly prakticky vždy nižší podíl volného vápna než slinky vypálené ze surovinové směsi S1. Tato skutečnost pak způsobila, že vzorky řady S2 vykázaly při prakticky stejných hodnotách měrného povrchu vždy nižší hodnoty normální konzistence než vzorky řady S1

- počátek i doba tuhnutí cementových past se prodlužovaly úměrně zvyšující se teplotě výpalu i prodlužující se izotermické výdrži příslušných slinků. Ve srovnání se vzorky cementových past řady S1 bylo tuhnutí všech odpovídajících past řady S2 pravidelně kratší. Důvod lze spatřovat v podstatně odlišném fázovém složení, neboť narozdíl od belitických slinků řady S1 představovala řada S2 vzorky s fázovým složením typickým pro běžné portlandské slinky
- pevnosti cementových past vzrůstaly se zvyšující se pálicí teplotou i prodlužující se izotermickou výdrží odpovídajících slinků až po vzorek vypálený režimem 1400°C/5 hodin. Při ostřejších pálicích režimech byla zaznamenána stagnace, event. i pokles pevností, který podobně jako v předchozím souvisí s vyšším stupněm konsolidace struktury slinku, tím nižším obsahem jeho vnitřní volné energie, a tedy i reaktivity.

Tabulka 24: Technologické vlastnosti cementů S3

Fáze	Vzorek S3								
	1350°C			1400°C			1450°C		
	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
CaO volné [%]	8,5	4,6	2,4	4,5	3,2	2,4	3,1	3	2,1
Objemová stálost [mm]	7,17	2,38	1,5	2,27	1,53	1,75	1,9	1,6	1,5
Jemnost mletí Blaine [m^2kg^{-1}]	385,1	381,4	388,7	388,7	401,2	394,1	390,5	411,7	384,0
Norm. konzistence[%]	26,9	27,7	27,2	27,4	27,4	27,1	27,5	27,3	27,2
Počátek tuhnutí [min]	80	80	80	80	60	80	80	70	80
Doba tuhnutí [min]	90	90	100	120	80	90	110	90	100
Pevnost v tlaku [MPa]									
3 dny	61	71	65	57	72	66	51	53	59
7 dnů	75	85	97	88	61	88	71	93	67
28 dnů	81	78	85	85	89	108	71	107	94
90 dnů	95	100	103	116	108	113	102	106	120

Na základě výsledků technologických zkoušek cementových past řady S3 lze konstatovat:

- cementové pasty této řady vykázaly při stejných hodnotách měrného povrchu velmi podobnou normální konzistenci jako vzorky řady S1. I zde se na jejich hodnotách, zvýšeným oproti vzorkům řady S2, podílela přítomnost vyššího obsahu volného vápna
- objemová stálost cementových past přímo souvisela, stejně jako u vzorků předchozích dvou řad S1 a S2, s obsahem volného vápna v příslušných slincích. Z tohoto důvodů nejhorší objemovou stálost, 7,17 mm dle Le

Chateliera, vykázal vzorek řady S3 ze slinku vypáleného režimem 1350°C/1 hodina, jehož obsah volného vápna, 8,5%, byl nejvyšší z celého souboru vypálených slinků

- počátek i doba tuhnutí byly ve srovnání s cementovými pastami předchozích dvou řad podstatně kratší. Důvodem bylo odlišné fázové složení, které se vyznačovalo jednak mimořádně vysokým obsahem alitu, a dále i poměrně dosti vysokým obsahem C_3A
- stanovené pevnosti, zejména krátkodobé, byly z důvodu odlišného fázového složení vyšší než u cementových past řady S1 a naopak poněkud nižší než u řady S2. V prvém případě sehrála hlavní úlohu skutečnost, že slinky řady S3 byly prakticky alitické, kdežto řady S1 výrazně belitické. Cementy obou těchto řad obsahovaly dosti vysoký podíl volného vápna, v jehož důsledku vzrostla normální konzistence a následně se snížily pevnosti vzorků řady S3 oproti řadě S2.

5. Diskuze výsledků

5.1. Belitický slinek

Na základě výsledků, dosažených v předchozí bakalářské a předkládané diplomové práci, lze konstatovat:

- navržené surovinové směsi, modifikované 0, 1 a 2% K_2O na hmotnost slinku, byly podrobeny nízkoenergetickým výpalům v rozpětí teplot 950°C až 1150°C s izotermickými výdržemi 1, 3 a 5 hodin
- provedenou chemickou analýzou vypálených slinků bylo potvrzeno, že při měkkých pálicích režimech prakticky nedochází k nežádoucímu odtěkání K_2O
- uskutečněnými fázovými rozbory slinků a následně vyhodnocením průběhu hydratačního procesu bylo potvrzeno, že modifikace draselnými ionty podstatně zvyšuje kinetiku tvorby dikalciumsilikátu
- dále bylo zjištěno, že kromě katalytického účinku vykazují draselné ionty i efekt mineralizační přísady, která podporuje tvorbu β-C_2S i za takových vnějších podmínek, které u nemodifikované soustavy vedou ke vzniku nežádoucího γ-C_2S
- z výsledků kvantifikace hydratačních zplodin jednoznačně vyplynula závislost stupně syntézy belitu na tepelně energetických podmínkách výpalu a na modifikaci surovinové moučky draselnými ionty
- co se týče dávkování draselných iontů, bylo prokázáno, že modifikace 1% K_2O sice katalyzuje tvorbu belitu, ale ve srovnání s druhým navrženým dávkováním K_2O ve výši 2% je jen málo účinná. Naopak velmi dobré syntézy belitu se dociluje při nízkoenergetických výpalech při modifikaci surovinové moučky 2%
- co do parametrů pálicího režimu byl jako optimální vyhodnocen režim determinovaný teplotou 1050°C a izotermickou výdrží 5 hodin. Tímto režimem vypálený slinek, modifikovaný 2% K_2O, vykázal nejen podstatně vyšší rychlost hydratačního procesu, ale ve srovnání s tradičně vypalovaným nemodifikovaným belitickým slinkem i podstatně vyšší pevnosti, které se po 90 dnech uložení pohybovaly až kolem 50 Mpa.

5.2. Alitický slinek

Na základě vyhodnocení výsledků získaných v diplomové práci a jejich porovnání se závěry předchozí studie lze k problematice přípravy portlandského slinku na bázi fluidního popílku a vysokoprocentního vápence konstatovat:

- fluidní popílek společně s vápencem a korekčními Fe a Si přísadami je využitelný k přípravě surovinové moučky pro výpal portlandského slinku
- vzhledem k tomu, že během výpalu dochází k rozkladu síranu vápenatého z fluidního popílku, doprovázenému únikem par SO_x, je pro kvalitní výpal portlandského slinku důležité, aby tyto páry byly odváděny mimo pecní prostor. V opačném případě totiž dojde po určité době ke stavu nasycenosti pecního prostoru parami SO_x, které tímto brání dalšímu rozkladu síranu vápenatého, čímž se snižuje podíl vápna, využitelného pro syntézu vysoce vápenatých slinkových minerálů, především pro syntézu alitu. Tato skutečnost byla ověřena na vzorcích řady S1, u kterých byl v důsledku subjektivní chyby mírně poddávkován vápenec. Vlivem ustanovení dynamické rovnováhy nasycených par SO_x před ukončeným rozkladem síranu vápenatého pak došlo k výše popsanému jevu, a tím oproti návrhu podstatnému snížení obsahu alitu ve vzniklém slinku
- bylo prokázáno, že příliš měkké pálicí režimy, ohraničené režimem 1400°C/3 hodiny, nezabezpečují dostatek tepelné energie, nutné pro dokonalou tvorbu alitu. Takto vypálené slinky nejenže obsahují nízký podíl alitu, a tím vykazují nižší pevnosti, ale přítomnost zvýšeného obsahu volného vápna vyvolává i jejich objemovou nestálost. Jako vhodné se projevily ostřejší pálicí režimy 1400°C/5 hodin až 1450°C/3 hodiny, jejichž tepelná energie postačila k dokonalé syntéze alitu, ale nebyla ještě natolik vysoká, aby vyvolala konsolidaci struktury, a tím i snížení jeho reaktivity.
- závěrem lze konstatovat, že nejlepší technologické vlastnosti vykázal cement připravený ze slinku řady S2, který byl vypálen režimem 1400°C/5 hodin. Úspora emisí CO_2, vyjádřená jako snížení obsahu oxidu uhličitého v dané surovinové moučce ve vztahu k obdobně navržené surovinové směsi, ve které by celé vápno pocházelo pouze z uhličitanu vápenatého, byla pro tento slinek vyčíslena ve výši 6,4%.

Závěr

V souladu se zadáním byla diplomová práce zaměřena na studium možného snížení emisí CO_2 v cementářském průmyslu, pro které byla navržena a ověřována dvě alternativní řešení. První z nich představovalo snížení emisí CO_2 cestou potenciálního zavedení výroby belitických cementů, jejichž produkce by vykázala ve vztahu k produkci běžných alitických slinků úsporu emisí ve výši až 8% CO_2. Druhé alternativní řešení se týkalo možné dílčí náhrady karbonátu vápenatého, tj. vápence, v surovinové moučce portlandských slinků jinou vápenatou surovinou, prostou karbonátů. Pro uvedenou substituci byly navrženy fluidní popílky, které obsahují volné vápno a síran vápenatý, jejichž vápenaté ionty mohou být využitelné pro syntézu slinkových minerálů.

V rámci prvního řešení byla stěžejní otázkou možnost podstatného zvýšení rychlosti hydratačního procesu belitu. Belit, jako druhý nejdůležitější slinkový minerál, sice dosahuje v dlouhodobém horizontu velmi dobrých pevností, srovnatelných i s alitem, ale současně vykazuje jen nedostatečné pevnosti krátkodobé. V předchozích částech řešení byla proto navržena polymorfní substituce části vápenatých iontů v belitu ionty draselnými, která vnesenými strukturními poruchami zvýší volnou vnitřní energii, a tím i jeho reaktivitu, resp. hydratační rychlost. Po ověření reálnosti této hypotézy bylo v dalším řešeno kotvení draselných iontů ve struktuře belitu, neboť při ostrých pálicích režimech docházelo k jejich odtěkání z dosud nedostatečně zreagované surovinové směsi. Za tímto účelem bylo navrženo odzkoušení nízkoenergetických výpalů, při nichž by k odtěkání draselných iontů ze surovinové směsi ještě nedošlo. V předchozí bakalářské a navazující diplomové práci bylo prokázáno, že nízkoenergetické výpaly reálné jsou, neboť draselné ionty působí i jako účinný katalyzátor syntézy belitu, a navíc působí i jako mineralizační přísada, zabraňující potenciální modifikační přeměně β-C_2S na nežádoucí γ-C_2S. Studiem průběhu hydratačního procesu bylo dále jednoznačně potvrzeno, že přísada 2% K_2O na hmotnost slinku hydratační rychlost podstatně zvyšuje. Pro další výzkum v této oblasti se doporučuje zaměřit se na vyhledání vhodné druhotné suroviny či odpadní látky, která by při modifikaci surovinové směsi draselnými ionty nahradila z hlediska potenciálního průmyslového využití neadekvátně finančně náročnou potaš.

Základní otázkou druhého řešení byla využitelnost vápenatých iontů ze síranu vápenatého ve fluidním popílku pro syntézu slinkových minerálů. Šlo především o to, zda během tepelného zpracování surovinové směsi přejde síran vápenatý do Kleinova komplexu $C_4A_3SO_4$ zčásti, zcela nebo vůbec ne, v posledním případě šlo dále o to, zda dojde k jeho úplnému anebo jen dílčímu rozkladu anhydritu. V rámci řešení bylo prokázáno, že existenční oblast Kleinova komplexu končí na teplotě 1300°C, a proto při pálicích režimech, běžných pro výrobu portlandských slinků, vznikat, a tedy odčerpávat potřebné vápno, nebude. Dále však bylo prokázáno, že pro zdárný průběh výpalu není možné, aby v pecním prostoru nastal stav nasycených par SO_x, neboť ten by znemožnil disociaci dosud nerozloženého síranu vápenatého, a tím snížil množství vápna v surovinové směsi, potřebné pro vznik požadovaných slinkových minerálů. V předchozí studii a navazující diplomové práci bylo ověřeno, že všechny okolnosti výpalu portlandského slinku na bázi fluidních popílků a vápence jsou splnitelné. Nejlepších výsledků bylo v tomto směru dosaženo výpalem surovinové směsi s označením S2, připravené z filtrového popílku a vápence ve vzájemném hmotnostním poměru 1 : 4,5, modifikované cca 8% Si-korekce a 0,6% Fe- korekce, vypálené režimem 1400°C/5 hodin. Vzniklý slinek nejenže vykázal fázové složení obdobné běžným portlandským slinkům, ale i jeho technologické vlastnosti byly srovnatelné. Přitom vypočtená úspora emisí CO_2 v tomto konkrétním případě činila 6,4% oproti stavu, kdy by surovinová směs byla připravena čistě na bázi vápence. Vzhledem k tomu, že v současném stavu výzkumu zůstává dosud nedořešena otázka vlivu síranů, resp. nasycených par SO_x na syntézu alitu, doporučuje se v dalších obdobích zabývat se přednostně touto problematikou.

Citovaná literatura

1. **Vavřín, František.** *Maltoviny.* Brno : Vysoké učení technické, 1987. str. 253.

2. *Vápenec : katalog stavebních hmot.* Praha : Ústav normování ve stavebnictví, 1965. stránky 218, 12 map.

3. **Fridrichová, Marcela.** *Přednášky Maltoviny II.* Brno : Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT Brno, 2009.

4. **Přehnal, Petr.** *Možnosti snižování emisí CO2 při výrobě hydraulických pojiv.* Brno : Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT Brno, vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová CSc., 2010. str. 57. Bakalářská práce.

5. **Bárta, František.** *Chemie a technologie cementu.* Praha : ČSAV, 1961. str. 1107.

6. Oxid uhličitý. [Online] http://www.globalni-ochlazovani.cz/oxid-uhlicity-co2.php.

7. **Stachová, Jana.** *Snížení emisí CO2 při výpalu portlandského slinku.* Brno : Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT Brno, vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová CSc., 2011. str. 96. Diplomová práce.

8. Produkce popílků. *Odpady.* [Online] http://odpady.ihned.cz/c1-14371110.

9. **Keprdová, Šárka.** *Příprava vypalovaného hydraulického pojiva s využitím fluidních popílků.* Brno : Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT Brno, vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová CSc., 2008. str. 123. Diplomová práce.

10. **Medvecová Jaroslava, Mužík Petr.** Nová surovina - fluidní popílek z tepelné elektrárny Hodonín. *http://www.fce.vutbr.cz.* [Online] http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_Fyzikalni%20a%20stavebne%20materialove%20inzenyrstvi/4_01_Fyzikalni%20a%20chemicke%20vlastnosti%20stavebnich%20hmot/Medvecova_Jaroslava2.pdf.

11. **Puttner, Jan.** *Studium hydraulicity belitického slinku.* Brno : Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební VUT Brno, vedoucí práce doc. Ing. Karel Kulísek CSc., 2009. str. 59. Bakalářská práce.

12. *Belitický cement připravený nízkoenergetickými výpaly.* **Fridrichová, Marcela, a další.** Brno : VUT Brno, 2011. Konference Maltoviny 2011.

Seznam tabulek

Tabulka 1: Druhy uhličitanových hornin dle obsahu CaCO3 a MgCO3 dle ČSN 72 1210 12
Tabulka 2: Rozdělení vápenců dle ČSN 72 1217 Vápenec – jakost..... 13
Tabulka 3: Dělení vápenců dle struktury 14
Tabulka 4: Chemické složení výchozích surovin..... 44
Tabulka 5: Chemické složení vstupních surovin 49
Tabulka 6: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 103
Tabulka 7: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 103
Tabulka 8: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 104
Tabulka 9: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 104
Tabulka 10: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 105
Tabulka 11: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 105
Tabulka 12: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 106
Tabulka 13: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 106
Tabulka 14: Kvantifikace CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem..... 107
Tabulka 15: Kvantifikace volného CaO v hydratovaných pastách, vypálených ze slinků režimem 108
Tabulka 16: Stupeň syntézy belitu 109
Tabulka 17: Stupeň hydratace belitu mezi 7. a 90. dnem hydratace SH v [%] 110
Tabulka 18: Fázové složení slinků vypočtené z navržené skladby surovinových směsí v [%] 112
Tabulka 19: Fázové složení slinků S1 mikroskopickou bodovou integrací v [%] 112
Tabulka 20: Fázové složení slinků S2 mikroskopickou bodovou integrací v [%] 113
Tabulka 21: Fázové složení slinků S3 mikroskopickou bodovou integrací v [%] 113
Tabulka 22: Technologické vlastnosti cementů S1 114
Tabulka 23: Technologické vlastnosti cementů S2 116
Tabulka 24: Technologické vlastnosti cementů S3 118

Seznam obrázků

Obrázek 1: Příklad vápence ... 13
Obrázek 2: Schéma výroby portlandského cementu ... 18
Obrázek 3: Termární fázový diagram oblastí existence slinkových minerálu ... 22
Obrázek 4: Mikrostruktura alitického slinku ... 26
Obrázek 5: Mikrostruktura belitického slinku ... 28
Obrázek 6: Vznik hlavních složek v závislosti na teplotě výpalu ... 30
Obrázek 7: Časová závislost vývoje pevností pro belitický (B) a portlandský (P) cement ... 37
Obrázek 8: Laboratorní čelisťový drtič ... 45
Obrázek 9: Vibrační mlýn VM-3 ... 46
Obrázek 10: Laboratorní kulový mlýn ... 46
Obrázek 11: Superkantalová pec ... 47
Obrázek 12: Formy a zkušební tělesa ... 47
Obrázek 13: Laboratorní kulový mlýn ... 50
Obrázek 14: Difraktograf ... 51
Obrázek 15: Forma na zkušební trámečky, zkušební trámečky ... 51
Obrázek 16: Rentgenogramy vypálených slinků, teplota 950 ºC ... 54
Obrázek 17: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 950 ºC, 7dnů hydratace ... 55
Obrázek 18: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 950 ºC, 90 dnů hydratace ... 56
Obrázek 19: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 950 ºC, 180 dnů hydratace 57
Obrázek 20: Rentgenogramy vypálených slinků, teplota 1050 ºC ... 59
Obrázek 21: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 1050 ºC, 7 dnů hydratace ... 60
Obrázek 22: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 1050 ºC, 90 dnů hydratace. 61
Obrázek 23: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 1050 ºC, 180 dnů hydratace62
Obrázek 24: Rentgenogramy vypálených slinků, teplota 1150 ºC ... 64
Obrázek 25: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 1150 ºC, 7 dnů hydratace .. 65
Obrázek 26: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 1150 ºC, 90 dnů hydratace 66
Obrázek 27: Rentgenogramy hydratovaných cementových past, teplota 1150 ºC, 180dnů hydratace 67
Obrázek 28: Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 1h, 7 dnů hydratace ... 69
Obrázek 29: Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 1h, 90 dnů hydratace ... 70
Obrázek 30: Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 1h, 7 dnů hydratace ... 70
Obrázek 31: Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 1h, 90 dnů hydratace ... 71
Obrázek 32: Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 1h, 7 dnů hydratace ... 72
Obrázek 33: Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 1h, 90 dnů hydratace ... 73
Obrázek 34: Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 3h, 7 dnů hydratace ... 73
Obrázek 35: Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 3h, 90 dnů hydratace ... 74
Obrázek 36: Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 3h, 7 dnů hydratace ... 75
Obrázek 37: Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 3h, 90 dnů hydratace ... 75
Obrázek 38: Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 3h, 7 dnů hydratace ... 76
Obrázek 39: Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 3h, 90 dnů hydratace ... 77
Obrázek 40: Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 5h, 7 dnů hydratace ... 77
Obrázek 41: Termogram hydratované cementové pasty B0, 950 ºC / 5h, 90 dnů hydratace ... 78
Obrázek 42: Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 5h, 7 dnů hydratace ... 79
Obrázek 43: Termogram hydratované cementové pasty B1, 950 ºC / 5h, 90 dnů hydratace ... 79
Obrázek 44: Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 5h, 7 dnů hydratace ... 80
Obrázek 45: Termogram hydratované cementové pasty B2, 950 ºC / 5h, 90 dnů hydratace ... 81
Obrázek 46: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 1h, 7 dnů hydratace ... 81
Obrázek 47: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 1h, 90 dnů hydratace ... 82
Obrázek 48: Termogram hydratované cementové pasty B1, 1050 ºC / 1h, 7 dnů hydratace ... 83
Obrázek 49: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 1h, 7 dnů hydratace ... 84
Obrázek 50: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 1h, 90 dnů hydratace ... 84
Obrázek 51: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 3h, 7 dnů hydratace ... 85
Obrázek 52: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 3h, 90 dnů hydratace ... 86

Obrázek 53: Termogram hydratované cementové pasty B1, 1050 ºC / 3h, 7 dnů hydratace 87
Obrázek 54: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 3h, 7 dnů hydratace 87
Obrázek 55: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 3h, 90 dnů hydratace 88
Obrázek 56: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 5h, 7 dnů hydratace 89
Obrázek 57: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1050 ºC / 5h, 90 dnů hydratace 89
Obrázek 58: Termogram hydratované cementové pasty B1, 1050 ºC / 5h, 7 dnů hydratace 90
Obrázek 59: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 5h, 7 dnů hydratace 91
Obrázek 60: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1050 ºC / 5h, 90 dnů hydratace 91
Obrázek 61: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 1h, 7 dnů hydratace 92
Obrázek 62: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 1h, 90 dnů hydratace 93
Obrázek 63: Termogram hydratované cementové pasty B1, 1150 ºC / 1h, 7 dnů hydratace 94
Obrázek 64: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 1h, 7 dnů hydratace 94
Obrázek 65: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 1h, 90 dnů hydratace 95
Obrázek 66: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 3h, 7 dnů hydratace 96
Obrázek 67: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 3h, 90 dnů hydratace 96
Obrázek 68: Termogram hydratované cementové pasty B1, 1150 ºC / 3h, 7 dnů hydratace 97
Obrázek 69: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 3h, 7 dnů hydratace..... 98
Obrázek 70: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 3h, 90 dnů hydratace..... 98
Obrázek 71: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 5h, 7 dnů hydratace..... 99
Obrázek 72: Termogram hydratované cementové pasty B0, 1150 ºC / 5h, 90 dnů hydratace..... 100
Obrázek 73: Termogram hydratované cementové pasty B1, 1150 ºC / 5h, 7 dnů hydratace..... 100
Obrázek 74: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 5h, 7 dnů hydratace..... 101
Obrázek 75: Termogram hydratované cementové pasty B2, 1150 ºC / 5h, 90 dnů hydratace..... 102