



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI VYUŽITÍ SEKUNDÁRNÍHO PRODUKTU Z VÝROBY TITANOVÉ BĚLOBY JAKO RETARDÉRU TUHNUTÍ V PORTLANDSKÝCH CEMENTECH

POSSIBILITIES OF USING THE SECONDARY PRODUCT FROM THE PRODUCTION OF TITANIUM WHITE
AS A SETTING RETARDER IN PORTLAND CEMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Smirnov

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1999/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Pavel Smirnov**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Možnosti využití sekundárního produktu z výroby titanové běloby jako retardéru tuhnutí v portlandských cementech

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše

Vypracování literární rešerše na téma využití vedlejších produktů z výroby titanové běloby. Rešerše bude obsahovat popis výroby titanové běloby, současný stav využívání vedlejších produktů z této výroby, možnosti a návrhy některých zatím neaplikovaných způsobů využití obou hlavních produktů. V poslední části bude uvedeno i možné využití v portlandských cementech všech tříd.

2. Diplomová práce bude mít tyto hlavní úkoly:

- najít vhodnou metodu pro optimalizaci vlhkosti jednoho z vedlejších produktů tak, aby výsledná vlhkost byla kolem hodnoty 15%
- otestovat a experimentálně vyřešit proces tvorby cementu při semletí slínku s připraveným vysušeným sádrovcem
- ověřit, zda takto připravený cement splňuje požadavky ČSN EN 196 a zda je možné zkoumaný vedlejší produkt použít jako retardér tuhnutí

3. Pokyny ke zpracování dat

Student bude veškeré experimenty vyhodnocovat dle ČSN EN 196 a dosažené výsledky bude porovnávat s požadavky platných norem, zejména ČSN EN 197–1.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.
Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Pavel Smirnov
student

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá nalezením možností zpracování a aplikace sekundárního produktu z výroby titanové běloby. Surový produkt s obchodním názvem Prestab je v současné době, kvůli svým vlastnostem, chemickému složení a vysoké vlhkosti ukládán do deponií. Dřívějším výzkumem bylo dokázáno, že materiál by mohl mít potenciál využití ve stavebnictví. Účelnosti práce také nahrávají tendence dnešní doby, kdy jsou ekologické požadavky čím dál přísnější a jejich realizace nákladnější. Použitím druhotných surovin se zamezuje produkci dalšího CO₂ a snižuje se také ekologická zátěž. Sekundární produkt, který je z chemické podstaty znečištěným chemosádrovcem, je v práci zkoumán jako regulátor tuhnutí do směsných portlandských cementů. Při řešení problému byl nalezen vhodný laboratorní způsob zpracování Prestabu a následně bylo navrženo i složení směsi pro přípravu příměsí do portlandských cementů. Za použití získaných příměsí byly připraveny tři vzorky cementů. U vzorků byly následně zkoumány jejich vlastnosti dle normy ČSN EN 196 a výsledky byly porovnány s již v praxi používaným cementem třídy CEM II.

ABSTRACT

This thesis is concerned with finding the possibilities of processing and application of the secondary product from the production of titanium white. The raw product, commercially known as Prestab, is currently being landfilled due to its properties, chemical composition and high moisture content. Previous research has shown that the material could have potential for use in the construction industry. The effectiveness of the work is also supported by the trends of today, where environmental requirements are becoming more stringent and more costly to implement. The use of secondary raw materials avoids the production of additional CO₂ and also reduces the environmental burden. The secondary product, which is chemically a polluted chemosulfur, is investigated in this work as a setting regulator for blended Portland cements. In solving the problem, a suitable laboratory processing method for Prestab was found and subsequently a blend formulation for the preparation of admixture in Portland cements was also proposed. Three cement samples were prepared using the obtained admixtures. The samples were subsequently tested for their properties according to ČSN EN 196 and the results were compared with the CEM II class cement already in use in practice.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sekundární produkty, chemosádrovec, recyklace, pojivo, směsný portlandský cement.

KEY WORDS

Secondary products, chemo-gypsum, recycling, binder, blended Portland cement.

SMIRNOV, Pavel. *Možnosti využití sekundárního produktu z výroby titanové běloby jako retardéru tuhnutí v portlandských cementech*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156761>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

PODĚKOVÁNÍ

Touto formou bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této diplomové práce. Děkuji rovněž i dalším pracovníkům Ústavu chemie materiálů za vstřícnost a ochotnou pomoc.

OBSAH

1 ÚVOD	9
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1 Využití sekundárních produktů ve stavebnictví	10
2.1.1 Recyklovaný stavební odpad.....	10
2.1.2 Popílky	11
2.1.3 Energosádrovce	13
2.1.4 Struska	14
2.2 Titanová běloba	15
2.2.1 Výroba TiO ₂ – Chloridový způsob.....	17
2.2.2 Výroba TiO ₂ – Sulfátový způsob	18
2.3 Sekundární produkty z výroby titanové běloby	23
2.3.1 Zelená skalice	23
2.3.2 Bílý chemosádrovec	23
2.3.3 Červený chemosádrovec	24
2.4 Cement	25
2.4.1 Portlandský cement	26
2.4.2 Portlandské směsné cementy	28
2.4.3 Výroba portlandského cementu.....	28
2.4.4 Hydratace cementu	29
2.4.5 Regulace tuhnutí cementu	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1 Charakterizace vstupní suroviny	31
3.1.1 Stanovení fázového složení metodou XRD.....	31
3.1.2 Stanovení ztrát sušením.....	32
3.1.3 Test rozpustných látek.....	32
3.1.4 Stanovení ztráty žiháním	33
3.1.5 Stanovení prvkového složení metodou XRF.....	33

3.1.6 Stanovení obsahu síry a uhlíku elementární analýzou	34
3.1.7 Termická analýza	34
3.2 Stanovení vhodné mechanické úpravy a konzistence	35
3.3 Příprava zkušebních těles pro měření pevností	35
3.4 Stanovení mechanických vlastností	37
3.4.1 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu	37
3.4.2 Stanovení pevnosti v tlaku	38
3.5 Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti.....	38
3.5.1 Stanovení normální konzistence.....	38
3.5.2 Stanovení dob počátku a konce tuhnutí.....	39
3.5.3 Stanovení objemové pevnosti.....	40
3.6 Stanovení měrné hmotnosti pyknometricky	40
3.7 Stanovení jemností mletí – Permeabilní metoda dle Blaina	41
3.8 Stanovení měrného povrchu metodou BET	41
3.9 Stanovení velikosti částic	42
3.10 Stanovení hydratačního tepla – Semiadiabatická metoda	42
3.11 Stanovení hydratačního tepla – Izotermní vodivostní kalorimetrická metoda.....	42
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	43
4.1 Charakteristika vstupní suroviny	43
4.1.1 Stanovení fázového složení	43
4.1.2 Stanovení prvkového složení	43
4.1.3 Stanovení ztrát sušením a žiháním	44
4.1.4 Stanovení rozpustných látek.....	45
4.1.5 Stanovení obsahu síry a uhlíku.....	46
4.1.6 Stanovení obsahu dihydrátu v chemosádrovci Prestab	46
4.2 Směs s optimálním složením a konzistencí	47
4.3 Pevnostní charakteristiky	49
4.3.1 Pevnost v tahu za ohybu.....	50
4.3.2 Pevnost v tlaku	51
4.4 Doby tuhnutí a objemová stálost	52

4.4.1 Počátek a konec tuhnutí.....	52
4.4.2 Objemová stálost.....	53
4.5 Permeabilní metoda (Blaine).....	53
4.5.1 Měrná hmotnost.....	53
4.5.2 Měrný povrch.....	54
4.6 Měrný povrch – metoda BET.....	54
4.7 Distribuce velikosti částic.....	55
4.8 Hydratační teplo – Semiadiabatická metoda.....	56
4.9 Hydratační teplo – Izotermní vodivostní kalorimetrická metoda.....	58
4.10 Termická analýza TG-DTA.....	59
5 ZÁVĚR.....	60
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	61
7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66
8 PŘÍLOHY.....	67

1 ÚVOD

Problematika znečištění životního prostředí je s postupující změnou klimatu stále více aktuální a řešené téma. Pozornost vyspělých států se zaměřuje na hledání možností nahrazení neekologických a neobnovitelných zdrojů energie. Stejně tendence jako energetický průmysl vykazuje i stavební a výrobní sektor. V dřívější době, kdy ještě na ekologii nebyl kladen takový důraz, byly odpadní produkty vnímány převážně jako zátěž, a proto byly likvidovány, používány k rekultivaci, nebo k zasypávání dolů. Později, zejména z důvodu zpřísnování emisních norem a postupného ubývání přírodních surovin, se začala obracet pozornost na odpadní produkty. Výzkumem bylo zjištěno, že některé tyto odpadní materiály mají unikátní vlastnosti, které z nich dělají potenciální suroviny pro další využití. Jedním z takových případů je výroba bílého pigmentu, oxidu titaničitého sulfátovým způsobem, při které vzniká celá řada odpadních produktů. V počáteční fázi výroby, při oddělení sloučenin železa z titanové rudy za použití kyseliny sírové, vzniká jako vedlejší produkt zelená skalice. Dříve byla tato surovina pouze ukládána, ale po zvládnutí technologie úprav našla široké uplatnění při výrobě železitých pigmentů, koagulantů na úpravu vod či při redukci šestimocného chromu v portlandských cementech. Významného pokroku bylo dosaženo i v případě zpracování dalšího odpadního produktu. Specifičností výroby je vznik velkého množství technologických vod s vysokým obsahem síranů. Neutralizací dříve vznikal hlavně znečištěný chemosádrovec, který kromě ukládání neměl další využití. Rozdělením technologických vod se podařilo izolovat kvalitní bílý chemosádrovec, který se využívá především ve stavebním průmyslu. Červený chemosádrovec, který vzniká v důsledku neutralizace barevných vod, je z důvodů svého zbarvení a dalších vlastností využíván zejména pro rekultivaci krajiny. V posledních letech, se však provádí výzkum tohoto červeného chemosádrovce pro jeho využití především ve stavebnictví. Z chemického hlediska se jedná o dihydrát síranu vápenatého s určitým množstvím příměsí sloučenin železa a dalších prvků způsobujících charakteristické zbarvení. Hlavní složka – sádrovec je surovinou pro výrobu sádrokartonu, omítek, obkladu a regulátory tuhnutí cementu. Právě jako regulátor tuhnutí by mohl v blízké budoucnosti najít své uplatnění i červený chemosádrovec.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Využití sekundárních produktů ve stavebnictví

Použití sekundárních produktů je důležitým aspektem moderní ekologické společnosti, která si klade za cíl postupné snižování emisní zátěže Země. Rozvoj společnosti zpravidla doprovází růst výstavby budov a infrastruktury. To vyžaduje větší spotřebu primárních surovin, které ale mohou být omezené z hlediska množství výskytu v přírodě nebo kvůli značné energetické náročnosti jejich výroby. Logickým řešením, které stále nabývá na popularitě, je recyklace již jednou použitých materiálů, nebo využití surovin, které byly uloženy do deponií, kvůli nenalezení použití ve své době.

Významné množství druhotných surovin pro stavebnictví zprostředkovává samotný stavební průmysl. Při demolicí budov vzniká obrovské množství odpadu, který je z větší části recyklovatelný a vhodný pro použití i v jiných průmyslových odvětvích. Výroba stavebních hmot nebo chemický a energetický průmysl rovněž produkuje celou řadu surovin vhodných pro použití ve stavebnictví [1]. V následujících podkapitolách jsou popsány vybrané významné sekundární produkty využívané ve stavebnictví.

2.1.1 Recyklovaný stavební odpad

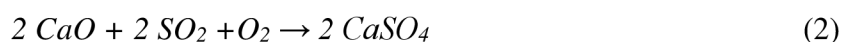
Stavební odpad je generován zejména při rekonstrukci či demolicích různých typů budov a dopravní infrastruktury, ale také při stavebních výrobcích. Složení stavebního odpadu se odvíjí od typu staveb, v případě dopravních komunikací se jedná převážně o šterk, kamenivo a asfalt. Při demolicí budov velkou část tvoří tzv. inertní materiály jako beton, cihly, střešní tašky. Dále pak kovy, sklo, dřevo, polystyren atd. Významný podíl tvoří také hlušina – zemina, hlína a jiné výkopové materiály. Získaný materiál může být v případě potřeby upraven a znovu použit, nejčastěji rovněž ve stavebnictví. Drcením betonu, cihel a silikátových bloků se získává méně kvalitní kamenivo o vhodné zrnitosti. Upravený recyklovaný beton lze použít jako kamenivo do betonu takzvaných nižších tříd. Výkopová zemina se využívá k vyrovnání terénních nerovností. Polystyren je drcen a používán při výrobě izolačních desek. Při výrobě cihlářských produktů vzniká cihlový stěp, který je následně rozdrcen a použit při výrobě cihel, střešních tašek, jako ostřívo, nebo ve formě cihelné moučky k výrobě antukového povrchu pro sportoviště [1,2].

2.1.2 Popílky

Popílky jsou sekundární surovinou, která vzniká v důsledku spalování hnědého, případně černého uhlí, nebo antracitu v tepelných elektrárnách. Patří do skupiny takzvaných vedlejších energetických produktů spolu s energosádrovcem, struskou a dalšími. Jedná se o jemnozrnný práškový materiál o průměrné velikosti částic zpravidla od nižších jednotek až po stovky mikrometrů. Velikost částic závisí především na jemnosti mletí paliva, které používá elektrárna. To znamená, že čím jemnější stupeň mletí, tím menší velikost částic výsledného popílku. Z hlediska vlastností se jedná o heterogenní materiál, který je tvořen částicemi o rozdílném chemickém, fyzikálním a mineralogickém složení. To se odvíjí od kvality a složení vstupních surovin a závisí také na technologii a podmínkách spalování [3,4]. Pro všechny popílky tedy není zcela jednoduché nalézt univerzální využití. Je nutné vycházet ze složení a vlastností konkrétního popílku. Dle rozdílů v technologii vzniku, vlastnostech a způsobu využití se popílky dělí na fluidní a vysokoteplotní. Roční produkce všech popílků v ČR je přibližně 10 mil. tun. Z toho je využito, především ve stavebnictví, kolem 20 %. Zbylé množství slouží v současné době zejména k rekultivaci terénů a k vyplňování prostorů po důlní činnosti [5].

Fluidní popílky

V důsledku zpříšňování ekologických požadavků v posledních desetiletích jsou v elektrárnách stále více využívány fluidní kotle. Použití tohoto typu kotlů přináší významné snížení vznikajících emisí oxidu siřičitého, oxidů dusíku a zvýšení efektivity spalování. Využívá se principu spalování práškového paliva (uhlí) ve fluidní vrstvě. Hoření probíhá při teplotách 750–850 °C bez plamene. V důsledku použití nízkých oproti jiným kotlům teplot dochází ke vzniku jen malého množství oxidů dusíku. Kouřový plyn tedy není nutné upravovat denitrifikací. Při spalování uhlí dochází k uvolňování oxidu siřičitého. Pro eliminaci potřeby desulfatace kouřového plynu se během spalování k palivu přidává vápenec. Přidává se v přebytku a v kotli dochází k jeho rozkladu na oxid vápenatý a uhličitý, viz rovnice 1. Vzniklý CaO následně reaguje s SO₂ za vzniku síranu vápenatého (anhydrit), viz rovnice 2, který zůstává v kotli spolu s popelem [6].



Fluidní vrstva, kterou tvoří palivo spolu s ostatními příměsemi, se chová jako vroucí kapalina, kdy spalované palivo v této vrstvě plave. Po odhoření je jemnější popílek spolu se spalinami odnesen z povrchu kapaliny ve formě úletových částic a zachycen na filtrech nebo elektrostatických odlučovačích. Hrubší frakce, takzvaný lóžový popel, zůstává na roštích a je odebrán mechanicky. Fluidní popílký se tedy od vysokoteplotních popílků liší zejména mineralogickým a chemickým složením. Vyznačují se především vyšším obsahem vápníku ve formě anhydritu, portlanditu (Ca(OH)_2), sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a CaO . Při smíchání s vodou vykazují fluidní popílký hydraulické vlastnosti. Každoroční produkce fluidního popílký v ČR je okolo 1,5 mil. tun. Využívá se zejména jako stavební směs, tzv. stabilizát. Dále pro násypy, stavbu hrází a jako materiál pro rekultivaci [4,6].

Vysokoteplotní popílký

Vznikají při klasickém spalování paliva, nejčastěji černého nebo hnědého uhlí či lignitu za vysokých teplot mezi 1 200–1 700 °C. Tím se liší od fluidního spalování, při kterém jsou teploty výrazně nižší. Vlivem vysokých teplot dochází k roztavení složek a při následném ochlazení ke ztuhnutí na sklovitou formu. Po vyhoření paliva je popílek unášen spolu se spalinami a poté zachytáván na odlučovačích. Následně se provádí odsíření kouřových plynů za vzniku síranu vápenatého neboli energosádrovce [6].

Z hlediska morfologie jsou částice vysokoteplotního popílký charakteristické kulovitým tvarem s nízkým obsahem pórů a obalem ze skloviny. Naproti tomu částice fluidního popílký jsou zejména nepravidelného tvaru [7]. Dle mineralogického složení vysokoteplotních popílký se jedná o směs β -křemene, mullitu ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), a skelné fáze. Může se ale lišit podle obsahu přítomného vápníku. Chemické složení je dáno jak chemickým složením spalovaných paliv, tak i samotnou technologií spalování. Složení popílký vzniklého spalováním hnědého a černého uhlí může vykazovat významný rozdíl v podílu fází. V obou případech jsou však nejvíce zastoupeny SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , jak znázorňuje tabulka 1. Obsah CaO a SO_3 je naopak u vysokoteplotních popílký, oproti fluidním, velmi nízký. Kvůli vysokým teplotám při spalování je CaO málo reaktivní. Popílký tohoto typu tedy vykazují velmi slabé hydraulické vlastnosti. Naopak vysoký obsah SiO_2 a Al_2O_3 při reakci s Ca(OH)_2 a vodou zapříčiňují pucolánovou aktivitu popílký. Při tom vznikají nerozpustné produkty vykazující pevnostní vlastnosti. Roční produkce vysokoteplotních popílký v ČR je přibližně 8,5 mil. tun [6,7].

Tab. 1: Průměrné chemické složení vysokoteplotního popílký [8].

w [%]	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	ZŽ
popílek	20–60	5–35	10–40	1–12	0–15

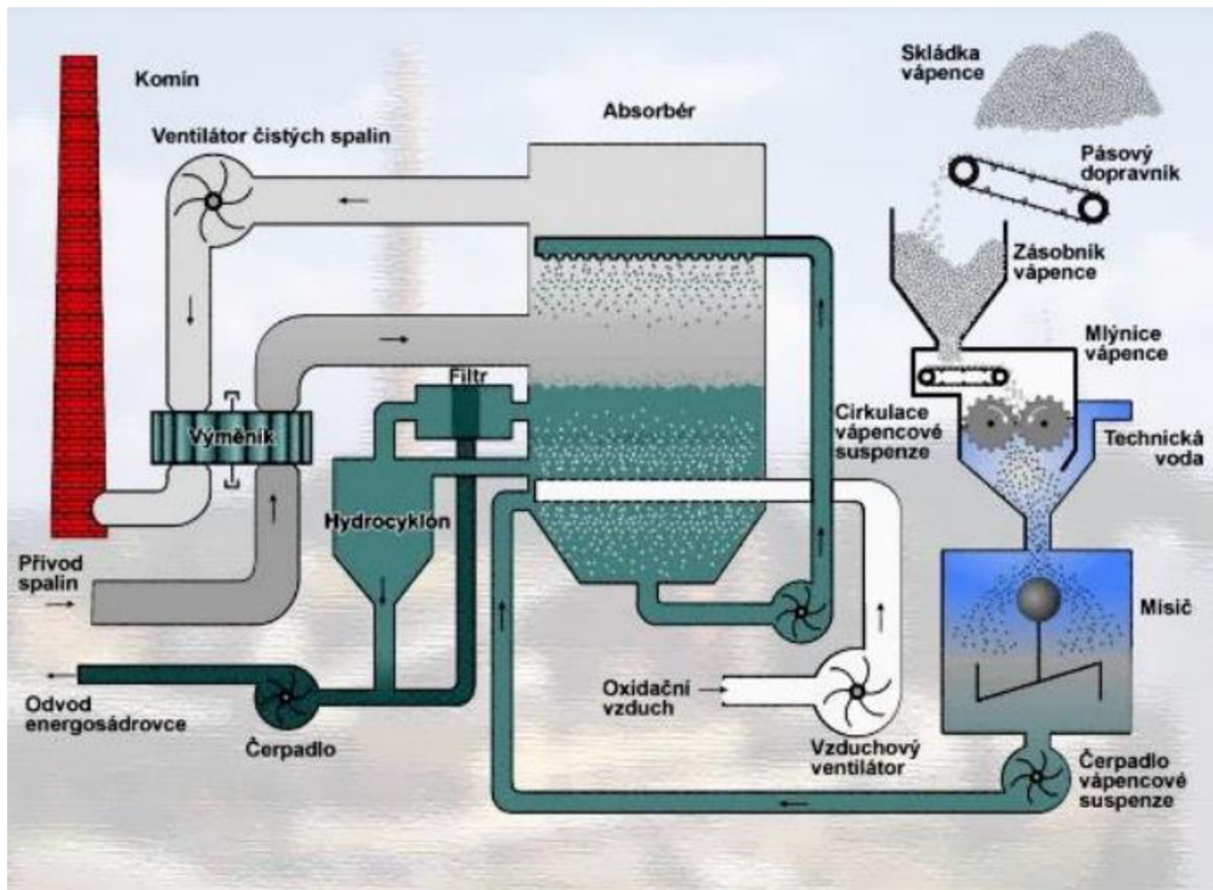
2.1.3 Energosádrovce

Energosádrovce jsou produktem odsiřování spalin po spalování uhlí zejména v tepelných elektrárnách s vysokoteplotní technologií spalování. Kouřové plyny obsahují oxidy síry a dusíku, které jsou v případě vypouštění do atmosféry spoluzodpovědné za výskyt kyselých dešťů. Snížení pH srážek má škodlivý až ničivý vliv nejen na floru a faunu, ale i na lidskou infrastrukturu a zdraví. Způsobuje korozi ocelových konstrukcí, loupání barev a degradaci kamenných budov [9,10].

Existuje více způsobů odsiřování spalin – suchý, polosuchý, mokrý a kombinovaný způsob. Rozlišují se dle technologie provedení, účinnosti a kvality odsiřování. V současné době jsou využívány převážně metody mokré a zřídka metody polosuché. Odsiřování spalin mokrou metodou zahrnuje postupy znázorněné na obrázku 1. Proud spalin zbavený popílku v elektrostatickém odlučovači vstupuje do výměníku tepla, kde dochází k ochlazení o 30–40 °C. Následně vstupuje do absorbéru, kde dochází ke skrápění spalin reakčním činidlem. Reakční činidlo je tvořeno vodnou suspenzí jemně mletého vápence. Odsiřené spaliny jsou odváděny přes výměník tepla do komínu, kde jsou vypouštěny. Při reakci dochází k absorpci SO₂ do suspenze za vzniku sulfitového a hydrogen sulfitového iontu. Přiváděním vzduchu do absorbéru dochází k oxidaci sloučenin na síran vápenatý, viz souhrnná rovnice 3. Zreagovaná suspenze je odtahována do hydrocyklonu, kde je zahuštěna s vodou v poměru 1:1. Odstředěný energosádrovec je následně převeden na bubnový či pásový filtr za účelem promytí od nečistot a odvodnění. Takto připravený odvodněný energosádrovec obsahuje 12–20 % vlhkosti. Po odvodnění je veden do sila na vlhkou sádro a odtud k dalšímu zpracování [11, 12].

Průměrná výstupní čistota tohoto uměle získaného sádrovce je 96 %. Čistota přírodního sádrovce se pohybuje na hodnotách 80 %, výhoda je tedy zřejmá [13]. Energosádrovec eliminuje potřebu těžby přírodního sádrovce a nevyžaduje většinou případné čištění. Energosádrovec je významnou surovinou pro stavební průmysl. Používá se jako regulátor tuhnutí do cementů a při výrobě sádrových stavebních materiálů jako jsou sádrové omítky, sádrokartonové desky, sádrové brikety a další.





Obr. 1: Schéma odsiřování spalin mokrou vápencovou metodou [14].

2.1.4 Struska

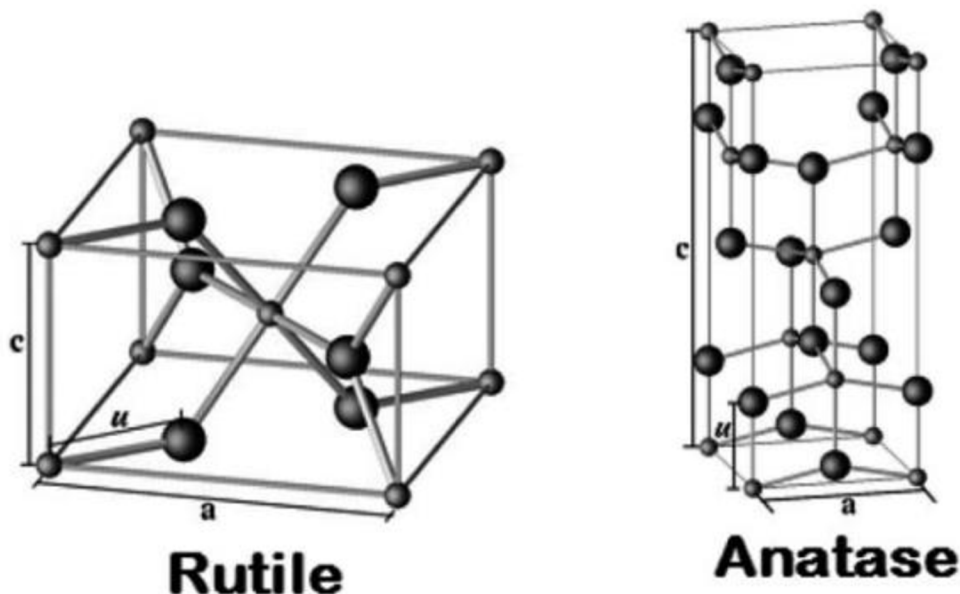
Dle původu lze strusku rozdělit na metalurgickou, která vzniká ve vysokých pecích při zpracování kovů, a na strusku, která vzniká při spalování tuhých paliv v uhelných elektrárnách. Struska ze spalování uhlí vzniká při použití granulačních kotlů. Ze spalovací komory je popel odváděn jako tavenina do vodní lázně ke granulaci. Tato struska se využívá jako násypový materiál pozemních komunikací, zásypový materiál při rekultivaci vytěžených prostor nebo jako ostřívo při výrobě cihlářských pálených výrobků. Metalurgická struska vzniká ze zbytků popela, hlušiny a vápence. Z vysoké pece je odpichována a rovněž odváděna ke granulaci. Z chemického hlediska je tvořena řadou oxidů, viz tabulka 2. Složení je rozmanité a od něho se následně odvíjí i její použití. Tyto strusky jsou bazické a vykazují latentně hydraulické vlastnosti. To znamená, že samy o sobě nemají schopnost tuhnutí a tvrdnutí, ale nabývají těchto vlastností v přítomnosti takzvaného budiče [15,16].

Tab. 2: Průměrné složení vysokopecní strusky [16].

w [%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO/Fe ₂ O ₃	S
struska	30–43	5–18	30–50	1–15	0,2–2,0	0,2–3,0	0,5–3,0

2.2 Titanová běloba

Titanová běloba je anorganický, jasně bílý, práškový pigment na bázi oxidu titaničitého (TiO_2). V přírodě se TiO_2 vyskytuje ve třech polymorfních modifikacích: rutil, anatas a brookit. V průmyslovém měřítku se pak využívají první dvě modifikace, anatas a rutil. Brookit nemá praktické využití [17]. Termodynamicky méně stálý anatas přechází za vyšších teplot na stabilnější rutil. Oba minerály patří do tetragonální soustavy. Atom Ti je v mřížce oktaedricky obklopen šesti atomy kyslíku a každý atom kyslíku je obklopen třemi atomy Ti, viz obrázek 2 [18]. Odlišná je délka osy krystalové mřížky a tím pádem i kompaktnost. Osa rutilové mřížky je kratší a mřížka je hutnější. Důsledkem strukturálních odlišností jsou rozdílné vlastnosti minerálů [19,20].



Obr. 2: Struktury krystalové mřížky rutilu a anatasu [18].

Anatasová modifikace je méně odolná vůči povětrnostním vlivům. Při vystavení venkovním podmínkám dochází k procesu známému jako křídování. Na povrchu nátěru se objevuje bílý snadno stíratelný prášek. Jedná se o částice titanové běloby uvolněné v důsledku rozkladu organického pojidla nátěru. Podstatou jevu je pohlcování ultrafialového záření anatasem, při němž dochází k redukci za uvolnění kyslíku, který způsobuje rozklad pojidla [19]. Rutilová modifikace je oproti anatasové odolnější vůči povětrnostním vlivům. Odlišnost struktur spolu s rozdílnou velikostí částic a čistotou složení obou pigmentů má vliv také na optické vlastnosti titanové běloby. Absorpce vlnových délek u anatasu je oproti rutilu posunuta do UV oblasti,

a proto rutil absorbuje víc světla z fialové oblasti. To se projeví žlutější barvou u rutilu a bělejší až namodralou u anatasu [20]. Z hlediska odolnosti je titanová běloba velice stálá za vysokých teplot a odolává chemickému působení organických a slabých anorganických kyselin. Nepatrně se rozpouští v horké kyselině sírové, v kyselině fluorovodíkové a zásadách. Za vysokých teplot dochází k reakci s redukčními činidly (CO , NH_3 , H_2), při čemž vznikají oxidy titanu s nižší valencí [20]. Složení pigmentu tvoří nejen čistý TiO_2 , kterého je zpravidla 95–98 %, obsahuje i další prvky z výroby a vstupní suroviny [20].

Titanová běloba je nejvíce využívaným bílým pigmentem. V roce 2021 globální produkce TiO_2 dosáhla přibližně 7,5 mil. tun. Největší podíl na této produkci, zpravidla 55 %, tvoří barvy a nátěry. Další významné uplatnění běloby je při výrobě plastů a papíru, přibližně 24 %. V menší míře se pak využívá v širokém spektru aplikací jako je kosmetika, medicína a potravinářství. Od roku 2022 je používání TiO_2 v potravinářství v EU kvůli podezření z karcinogenity zakázáno [21,22].

Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje v řadě minerálů, rutil, anatas, leukoxen, ilmenit atd. Hlavní surovinou pro průmyslovou výrobu TiO_2 je minerál ilmenit a v menší míře rutil. Ilmenit je podvojný oxid $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ s chemickým názvem trioxid železato-titaničitý. Název byl odvozen od Ilmenových hor, kde byl minerál nalezen. Akcesorický minerál se běžně vyskytuje jako součást vyvřelých hornin jako jsou gabro a diorit, tvoří se také v rudných žilách a pegmatitech. Kromě toho se vyskytuje ve formě černých pobřežních písků [23].

Krystalická struktura je podobná hematitu, který se v ilmenitu často vyskytuje ve formě tuhého roztoku nebo je produktem jeho rozkladu. Složení je proměnlivé a závisí na geologické historii minerálu. Obecně ilmenit obsahuje 40–60 % TiO_2 , zbytek tvoří oxidy železa a příměsi: Mg, Mn, Nb, V, Cr, Sb atd. V tabulce 3 jsou uvedeny významné minerály a jiné zdroje TiO_2 , včetně jejich obsahu a metody zpracování [23,24].

Tab. 3: Titanové minerály včetně chemického složení, obsahu TiO_2 a metody zpracování [25].

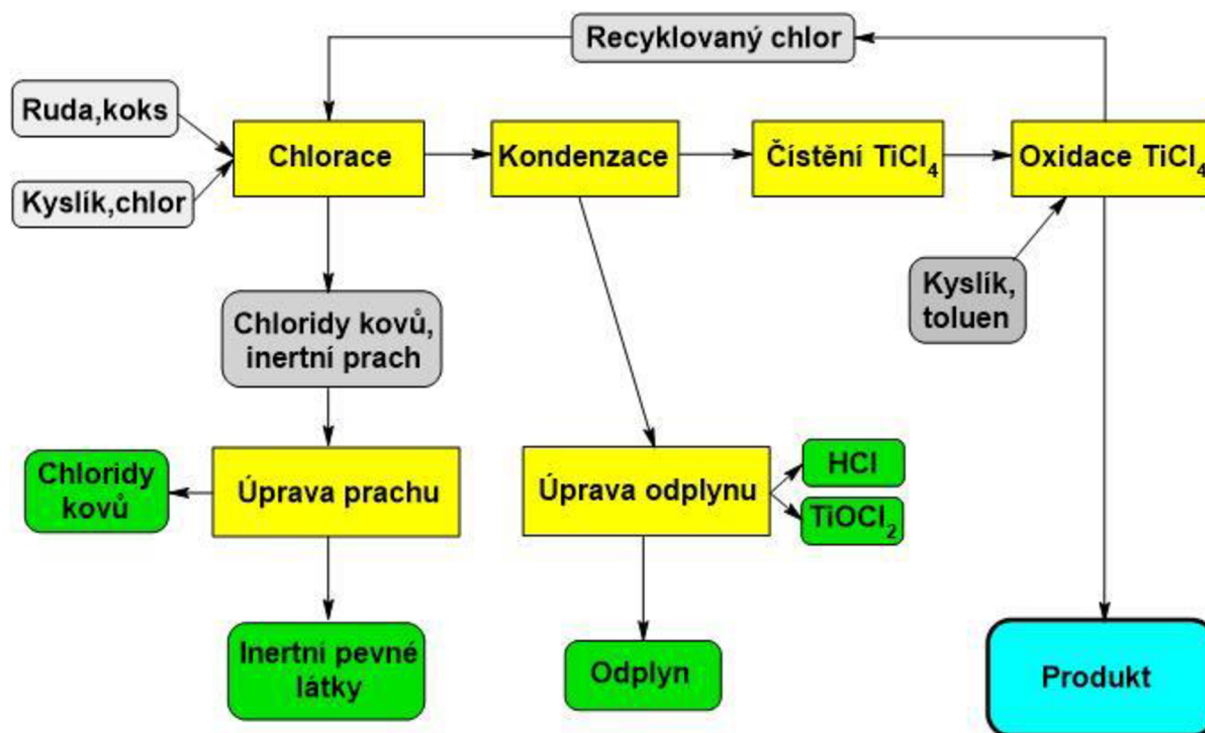
Minerál	Složení	Obsah TiO_2 [%]	Způsob zpracování
Rutil	TiO_2 (tetragonální)	92–98	chloridový
Anatas	TiO_2 (tetragonální)	90–95	-
Brookit	TiO_2 (ortorombický)	90–100	-
Ilmenit	FeTiO_3	37–60	sulfátový
Leukoxan	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$	55–65	chloridový
Tit.struska	FeTiO_3	70–85	chloridový
Perovskit	CaTiO_3	40–60	-
Titanit	CaTiSiO_3	30–42	-

2.2.1 Výroba TiO₂ – Chloridový způsob

Výroba TiO₂ chloridovým způsobem vyžaduje suroviny s vyšším obsahem Ti. Při této výrobě jsou proto využívány rutilové rudy a titanové strusky. Titanová struska se vyrábí z ilmenitové rudy snížením obsahu železa, obsah TiO₂ pak tvoří 70–85 % suroviny. V prvním kroku chloridového procesu se provádí chlorace titanové rudy na chlorid titaničitý (TiCl₄) v redukčním prostředí za zvýšené teploty (800–1 200 °C). V druhém kroku se provádí oxidace TiCl₄ na TiO₂ a následně úprava v kalcinační peci. Při této metodě se využívá těkavosti TiCl₄ [24].

Podrobný postup sestává z následujících kroků. Do vyhřívaného lože je přiváděna surovina s koksem, který slouží jako zdroj uhlíku, a plynný chlor. Při reakci dochází ke chloraci TiO₂ na chlorid TiCl₄, jak znázorňuje rovnice 4. Nečistoty obsažené v rudě také přecházejí na chloridy. Redukující uhlík je oxidován na oxid uhličitý a uhelnatý. Vznikající plynná směs je následně postupně ochlazována, při čemž dochází k oddělení některých chloridů (např. FeCl₃). Dalším ochlazováním, pod 0 °C, kondenzuje plynný TiCl₄. Kapalný meziprodukt se poté podrobuje čištění frakční destilací za účelem odstranění dalších nečistot, které by mohly ovlivnit zbarvení pigmentu. Opakovanou destilací je tak dosaženo vysoké čistoty. Poté je kapalný TiCl₄ oxidován za použití kyslíku při teplotách 900–1 400 °C, jak znázorňuje rovnice 5. Vlivem tak vysokých teplot je produktem chloridového procesu pigment rutilového typu, protože je při daných teplotách stabilnější. Pro podporu nukleace pigmentových částic existuje několik řešení. Při přidávání malého množství chloridu hlinitého do přívodu TiCl₄ dojde k oxidaci na Al₂O₃. Vzniklé částice oxidu pak slouží jako růstová centra pro krystaly TiO₂. Dalším řešením je přidání malého množství vody. Z důvodu zabránění dalšímu přebytnému růstu krystalů je nezbytné částice rychle ochladit. Ochlazení může být provedeno kapalným chlorem nebo recyklovanými plyny z dřívějších operací. Hotový pigment je separován za využití cyklonů nebo filtrů. Produkt připravený touto metodou je náchylný na znečištění chlorem, ten je odstraněn neutralizací a vypráním. Konečným produktem výroby je pigment rutilového typu o vysoké čistotě [24, 26].





Obr. 3: Schéma výroby titanové běloby chloridovým způsobem.

2.2.2 Výroba TiO_2 – Sulfátový způsob

Výroba TiO_2 sulfátovým způsobem je obecně technologicky náročnější a méně ekologická, a to především z důvodu velkého množství odpadních produktů. Výhodou naopak je, že na vstupní surovinu nejsou kladeny tak přísné požadavky a lze proto použít i suroviny s nižším obsahem TiO_2 , jako je například ilmenit. Při této výrobě lze získat obě polymorfni modifikace TiO_2 , rutil i anatas.

Základem metody jsou následující kroky. Vstupní surovina, tj. ilmenitová ruda je upravena dle technologických požadavků na jemný suchý prášek. Dále je upravená ruda vystavena prostředí kyseliny sírové, kde dojde k převedení TiO_2 a nečistot do roztoku. Řadou kroků, mezi nimi i redukcí a čířením se z roztoku odstraní nečistoty, zejména sloučeniny železa, které ovlivňují čistotu a kvalitu pigmentu. Takto očištěný roztok je poté podroben filtracím, hydrolýze, úpravám a kalcinaci ve válcové peci. Získaný pigment je potřebné pomlít, provést povrchovou úpravu, vysušit a zabalit. Poté je produkt hotový a připravený k expedici. Jednotlivé technologické kroky budou dále podrobněji specifikovány, protože obsahují důležité podmínky a informace pro zcela úplné pochopení procesu výroby. Technologie se mohou mírně lišit, protože každý výrobce má své *know-how*, ale základní technologické operace jsou stejné.

V prvním kroku se provádí úprava vstupní suroviny. Vytěžený ilmenit ve formě písku se rozplavuje vodou a v úpravárnách je oddělen od ostatních hornin. Poté je dopraven k výrobnímu závodu, kde dochází k jeho uskladnění a případné úpravě složení kombinací různých druhů ilmenitu. Uskladněný ilmenit přirozeně obsahuje určité množství vlhkosti, které by mohlo komplikovat mletí. Průměrná vlhkost takového ilmenitu je 5–12 %, pro mletí však nesmí množství vlhkosti přesahovat podle různých údajů 0,5–1,0 %. Pro zlepšení mlecích vlastností je proto nejprve nutné provést sušení ilmenitu v sušárně. K sušení se využívají zejména rotační souprouté bubnové sušárny, ale i flash a fluidní [27].

Vysušený ilmenit je následně dopravován do kulového rotačního mlýnu, kde se rozemílá na potřebnou velikost částic. Mletím dochází ke zvětšení měrného povrchu částic, a tedy následně i k efektivnější reakci s kyselinou. Pomleté částice propadávají otvory v pancíři a pokračují do vzduchového třídíče částic, kde jsou rozdělovány na nedostatečně pomleté, hrubé částice, které jsou vráceny zpět a na částice o vhodné jemnosti. Tyto částice jsou odváděny do zásobníku pomletého ilmenitu.

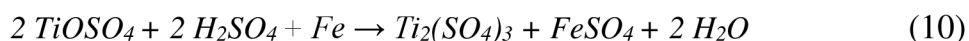
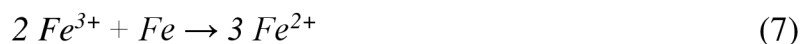
Pomletý ilmenit je zaváděn do reaktoru, kde vlivem reakce s koncentrovanou kyselinou sírovou (H_2SO_4) dochází k jeho rozkladu na titanylsulfát ($TiOSO_4$) a síran železnatý ($FeSO_4$), viz rovnice 6.



Rozkladná reakce je exotermická, ale na počátku je nutná iniciace teplem. Toho je docíleno zředěním H_2SO_4 , již zředěnou H_2SO_4 z pozdější technologické operace, případně přidáním vody nebo ohřáté vodní páry. Při rozkladu, v důsledku uvolňování tepla, dosahuje teplota uvnitř reaktoru 180–200 °C. Stupeň rozkladu, tj. výtěžnost TiO_2 z ilmenitu je za optimálních podmínek 95–97 %. Produktem této reakce je tzv. rozkladná nebo reakční hmota, která má formu zelené, tuhé, porézní látky. Tvořena je produkty reakce, $TiOSO_4$, $FeSO_4$, zbytkem nerozloženého ilmenitu a dalšími nečistotami [28].

Poté je reakční hmota rozpuštěna ve vodě. Kromě čisté vody se používá i promývací voda z následných operací. Vzniklý roztok obsahuje železo převážně v dvojmocné formě jako síran železnatý ($FeSO_4$), který lze z roztoku snadno oddělit. Část železa se však nachází i v trojmocné formě jako síran železitý ($Fe_2(SO_4)_3$), který by krystalizací nebyl odstraněn a způsoboval by znečištění pigmentu. Trojmocné železo v roztoku je z tohoto důvodu redukcí převáděno na dvojmocné, a to přidáním železných plíšků nebo hoblin do reaktoru. Při reakci

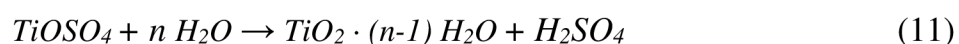
také dochází k redukci malého množství čtyřmocného titanu na trojmocný. Chemické reakce probíhající v reaktoru vystihují následující rovnice 7,8,9,10 [24,28].



Po redukci trojmocného železa následuje číření roztoku. V principu se jedná o usazování částic v usazovací nádrži vlivem gravitace. Usazování jemných částic rozptýlených v roztoku je podpořeno přidáním flokulantů, které způsobují srážení částic do větších celků tzv. vloček, které se lépe usazují. Vyčrešený roztok je z usazovací nádrže odváděn k dalšímu zpracování. Usazený kal obsahuje rozpustné sloučeniny titanu, které jsou po úpravě kalu navraceny do oběhu jako součást vody pro rozpuštění reakční hmoty [28].

V následujícím kroku se provádí vyloučení železa z roztoku ve formě zelené skalice neboli heptahydrátu síranu železitého ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$). Čirý roztok je ve vakuovém krystalizátoru ochlazen na teplotu nižší než 15–20 °C, při čemž dochází ke krystalizaci zelené skalice. Krystalky jsou poté od roztoku odděleny filtrací nebo odstředěním a odvedeny k dalšímu zpracování. Takovým způsobem je z roztoku odstraněno přibližně 70 % železa. Filtrát získaný při oddělování krystalů zelené skalice je dále odveden k další filtraci na kalolisech, kde je zbaven zbývajících pevných nečistot [24,28].

Po kontrolní filtraci na kalolisech obsahuje roztok $TiOSO_4$ malé množství železa a dalších prvků, zejména iontů těžkých kovů. Důležitou operací následující poté je hydrolyza. Při této reakci dochází k vyloučení hydratovaného gelu TiO_2 z roztoku, průběh děje vyjadřuje rovnice 11. V roztoku tvořeném tzv. štěpnou kyselinou zůstávají nečistoty.

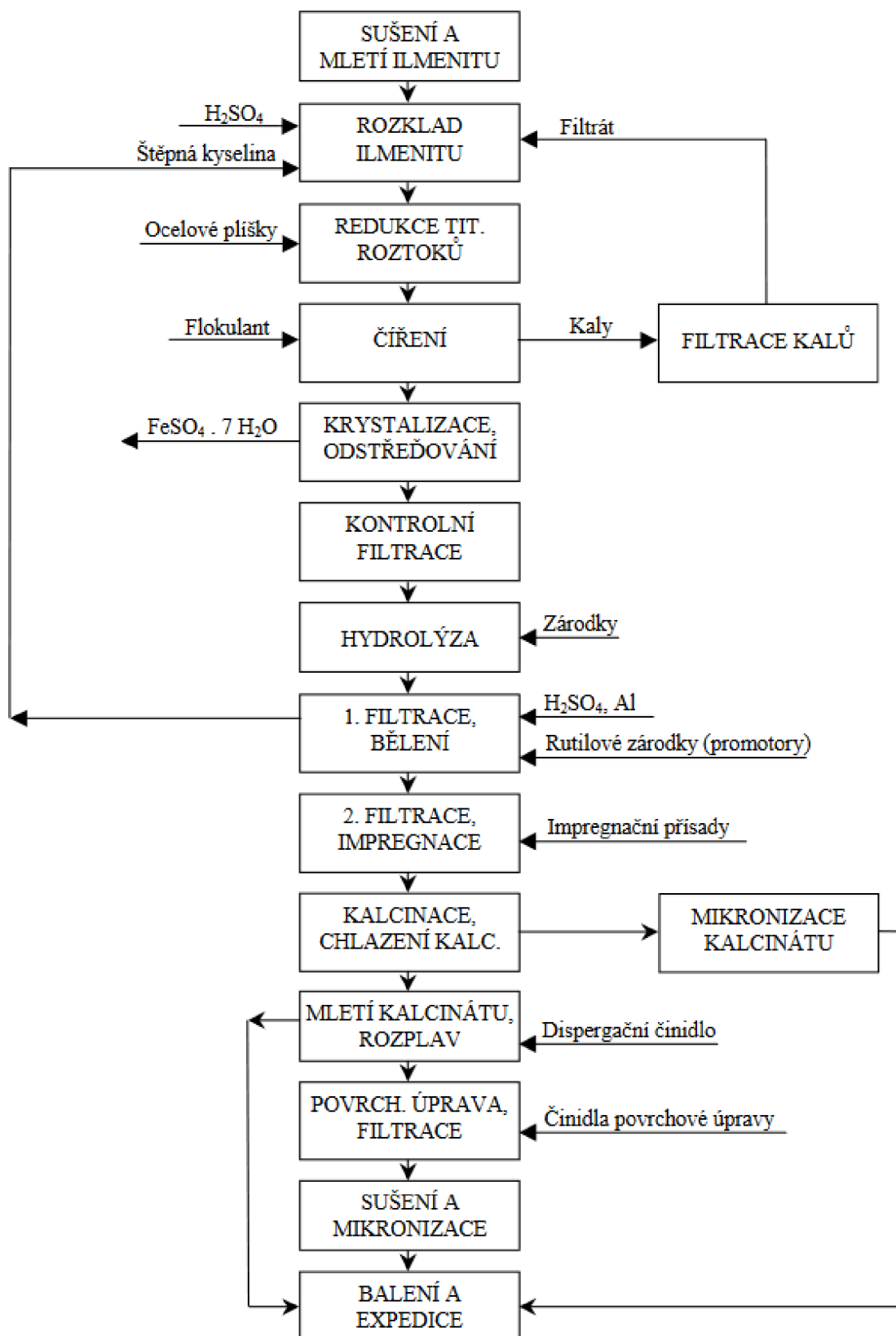


Při hydrolyze je roztok zahříván za stálého míchání k varu, kde pak samotná hydrolyza může probíhat 1–6 hodin, v závislosti na technologii a nastavených podmínkách. Pokud jsou zárodky TiO_2 připravovány zvlášť, mimo reaktor, tak se jedná o metodu zárodkovou. Jestliže zárodky vznikají přímo v reaktoru, tak je to metoda zředovací. Po hydrolyze je roztok ochlazen a zředěn vodou na určitou koncentraci [28].

Poté ihned následuje filtrace hydrolyzátu od tzv. štěpné kyseliny (zředěná H_2SO_4), která by mohla hydrolyzát částečně rozpustit. Filtrace se provádí na rotačních vakuových filtrech nebo na filtrech typu Moore. Současně s filtrací se hydrolyzát vymývá od zbytku štěpné kyseliny a v ní rozpuštěných doprovodných prvků. Vzhledem k tomu, že by hydratovaný gel na sebe mohl vázat znečišťující kationty těžkých kovů, je mezi dva stupně filtrace zahrnuta operace bělení, při které je k suspenzi hydrolyzátu přidána koncentrovaná H_2SO_4 , redukční činidlo a aplikována zvýšená teplota ($80\text{ }^\circ\text{C}$). Tím dochází k redukci kovů a desorpci z povrchu titanového gelu. Redukované kovy a zbytky nečistot jsou poté odděleny v druhé fázi filtrace. K vybělenému gelu TiO_2 jsou následně přidány rutilové zárodky, které snižují kalcinační teplotu, a tím umožňují vznik TiO_2 rutilového typu při kalcinaci. V opačném případě by ze stejného gelu při vyšší kalcinační teplotě vznikal anatas. Po druhém stupni filtrace, kde jsou vymývány zbytky nečistot z bělení, jsou ke gelu přidávány přísady ovlivňující konečné vlastnosti budoucího pigmentu [24,28].

Filtrační koláč je dále dávkován do rotační bubnové pece, kde nastává fáze kalcinace gelu TiO_2 . Pece jsou vytápěny zpravidla přímým plamenem, spalováním zemního plynu s vysokým obsahem kyslíku, aby nedocházelo k případné redukci TiO_2 na nižší oxidy, což by se projevilo modrošedým zabarvením na titanové bělobě. Kalcinační pec lze rozdělit na teplotní zóny, kdy v různých částech probíhají odlišné děje. V první části pece dochází k odpaření vody ($100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$), v další pak k uvolnění zbytku síranových iontů ($480\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$). Od teploty přibližně $480\text{ }^\circ\text{C}$ začíná TiO_2 získávat krystalickou strukturu a s rostoucí teplotou dochází k růstu částic. V poslední části pece dochází ke kalcinaci, zde se teplota pohybuje v závislosti na druhu vyráběného pigmentu v rozmezí $800\text{--}1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ [24,28].

Z kalcinační pece materiál vypadává do chladiče kalcinátu a následně se mele. Kombinací mokrého a suchého mletí lze odstranit soli rozpustné ve vodě. Rozemletá titanová běloba se poté povrchově upravuje nanesením filmů látek zlepšujících pigmentové vlastnosti a zvyšujících odolnost a stálost titanové běloby. Tyto úpravy v sobě zahrnují také promývání, filtraci, sušení a finální mletí – mikronizaci. Poté je materiál připraven k balení a expedici. Celkové schéma výroby vystihuje obrázek 4 [24,28].



Obr. 4: Schéma výroby titanové běloby sulfátovým způsobem [28].

2.3 Sekundární produkty z výroby titanové běloby

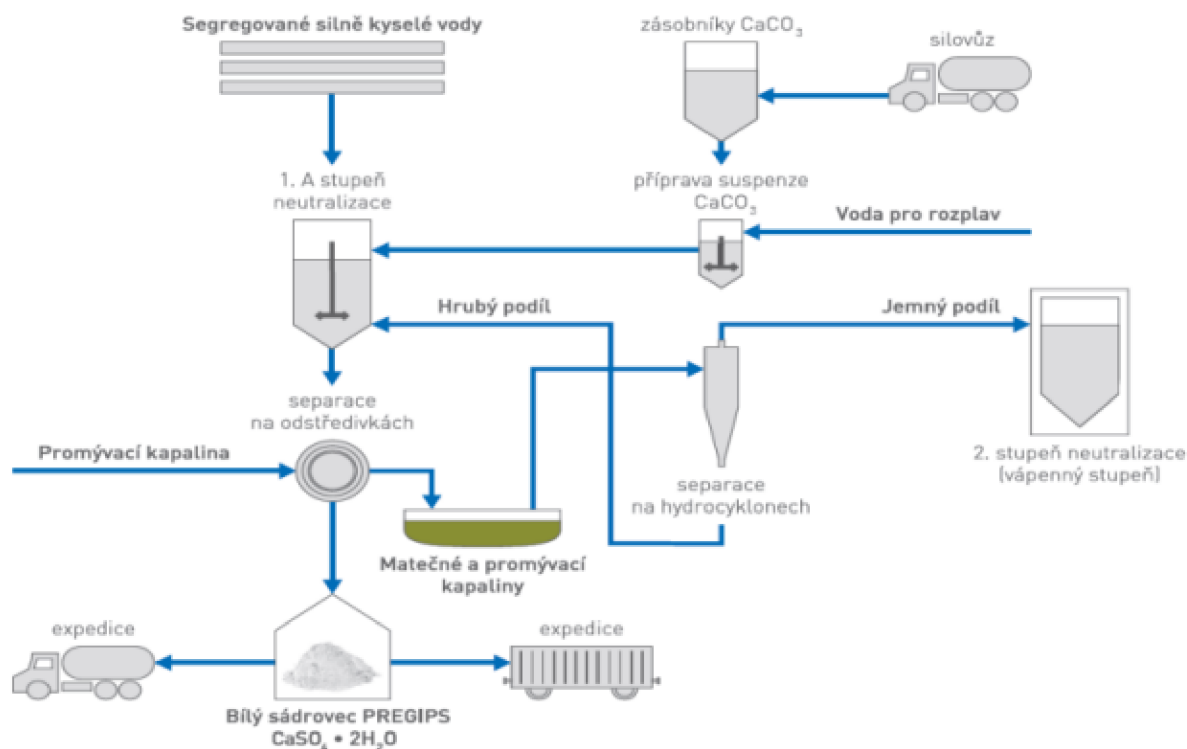
Při výrobě titanové běloby sulfátovým způsobem vzniká velké množství odpadních produktů. Dříve byly tyto odpady převážně ukládány do deponií a odkališť, tento způsob, ale není z hlediska udržitelnosti ekologicky ani ekonomicky výhodný. Ukládat nelze po neomezenou dobu, proto byly hledány možnosti, jak tyto odpady dále využít případně přímo zamezit jejich vzniku. Úpravou některých technologických procesů se postupně podařilo snížit množství produkovaných odpadů na minimum – méně než 1,5 % od množství vstupních surovin. Suroviny, které byly dřív pokládány za odpady, teď mají plnohodnotné využití. V následujících podkapitolách jsou popsány některé z těchto sekundárních produktů [29].

2.3.1 Zelená skalice

Heptahydrát síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), neboli zelená skalice, vzniká v první části procesu výroby titanové běloby. V důsledku rozpouštění ilmenitové rudy koncentrovanou H_2SO_4 přechází železné ionty do roztoku, kde se nachází převážně ve formě dvojmocného železa v sloučenině FeSO_4 a v malém množství také ve formě trojmocné. Železo v oxidačním stavu 3 by z roztoku nebylo možné odstranit krystalizací, proto je redukcí nejprve převedeno na oxidační stav 2. Poté se provádí ochlazení roztoku a vyloučení zelené skalice krystalizací. Zelená skalice získaná při této výrobě se zpracovává a používá pro řadu aplikací. Nejvýznamnější z nich je výroba železitých pigmentů celé škály barev: černé, hnědé, červené, oranžové, žluté, zelené. Tyto železité pigmenty se využívají pro výrobu nátěrových hmot, tmelů, plastů, dále ve stavebnictví při výrobě cihel, dlaždic, barevných cementů atd. Významné množství zelené skalice se využívá při výrobě koagulantů pro úpravu vody. Toto využití má výhodu v tom, že kromě nově produkované skalice spotřebovává i skalici uloženou v deponiích a tím významně snižuje ekologickou zátěž [29,30].

2.3.2 Bílý chemosádrovec

Při výrobě titanové běloby vzniká velké množství technologických síranových vod. Dříve tato surovina neměla využití, a proto byla ukládána do odkališť. Upravením technologie se podařilo technologické vody vystupující z výroby rozdělit. Tím došlo ke vzniku dvou druhů vod. První síranové vody jsou čisté a neobsahují železné příměsi, které by mohly ovlivnit barvu suroviny. Neutralizací této síranové vody suspenzí velmi jemně mletého vápence a řadou dalších procesů je na výstupu získáván čistý a kvalitní chemosádrovec. Celý proces je popsán na obrázku 5. Tento produkt nachází využití při výrobě sádry, sádrových pojiv nebo sádrokartonových desek. Především je ale používán v cementářském průmyslu jako regulátor tuhnutí cementu [30,31].



Obr. 5: Schéma přeměny technologické vody na bílý sádrovec [31]

2.3.3 Červený chemosádrovec

Druhým typem technologických vod jsou síranové vody znečištěné sloučeninami železa a dalšími doprovodnými prvky z rudy. Produktem neutralizace těchto vod je chemosádrovec s charakteristickým červeným zabarvením. Z mineralogického hlediska se jedná převážně o sádrovec s menším množstvím magnetitu a hematitu. V současné době je to materiál využívaný převážně pro rekultivaci povrchových dolů, jam, odkališť a skládek. Vysoký obsah sádrovce v této surovině jí dává potenciální využití ve stavebnictví, kde by mohla být využívána jako sádrové pojivo, nebo v cementářském průmyslu jako regulátor tuhnutí cementu. Těmito možnými aplikacemi se v současné době zabývají mnohé vědecké výzkumy [32].

Tab.4: Mineralogické složení červeného chemosádrovce [32].

Minerál	[%]
Sádrovec	69,6
Magnetit	1,0
Křemen	1,9
Hematit	0,3
Rutil	0,3

2.4 Cement

Cement je anorganické práškové pojivo s hydraulickými vlastnostmi, které vzniká pálením směsi surovin o vhodném složení do slinutí a následným rozemletím slínku s přísadami na jemnou moučku. Při smíchání s vodou vytváří cementovou kaši, která v důsledku hydratačních procesů tuhne a tvrdne. Podle převládající aktivní složky se cementy dělí na křemičitanové, hlinitanové a ostatní (železitanové, chromitanové, boritanové a další) [33]. Požadavky na vlastnosti a složení cementů jsou uvedeny v normě ČSN EN 197-1 ed. 2, norma klasifikuje cementy podle jejich složení na 5 hlavních druhů, a značí je CEM I-V, viz obrázek 6. Dále jsou cementy rozděleny podle vlastností, které vykazují. Podle minimální dosažené pevnosti v tlaku v MPa po 28 dnech jsou rozdělené do třech pevnostních tříd: 32,5; 42,5 a 52,5. Podle nárůstu počáteční pevnosti na cementy R – s vysokou počáteční pevností a N – s normální počáteční pevností [34]. Roční světová produkce všech druhů cementů v roce 2023 dosáhla přibližně 4,1 mld. tun. Do roku 2050 dle odhadu dosáhne roční produkce 9,8 mld. tun [35].

Druh	Název	Označení	Slínek (K)	Struska (S)	Křem. úlet (D)	Pucolán		Popílek		Kalc. břidlice (T)	Vápenec (L)	Doplň. složky
						Přírodní (P)	Prům. (Q)	Křemičitý (V)	Vápenatý (W)			
I	Portlandský cement	I	95–100	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
II	Portlandský struskový cement	II-A/S	80–94	6–20	–	–	–	–	–	–	–	0–5
		II-B/S	65–79	21–35	–	–	–	–	–	–	–	0–5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	II-A/D	90–94	–	6–10	–	–	–	–	–	–	0–5
	Portlandský pucolánový cement	II-A/P	80–94	–	–	6–20	–	–	–	–	–	0–5
		II-B/P	65–79	–	–	21–35	–	–	–	–	–	0–5
		II-A/Q	80–94	–	–	–	6–20	–	–	–	–	0–5
		II-B/Q	65–79	–	–	–	21–35	–	–	–	–	0–5
	Portlandský popílkový cement	II-A/V	80–94	–	–	–	–	6–20	–	–	–	0–5
		II-B/V	65–79	–	–	–	–	21–35	–	–	–	0–5
		II-A/W	80–94	–	–	–	–	–	6–20	–	–	0–5
		II-B/W	65–79	–	–	–	–	–	21–35	–	–	0–5
	Portlandský cement s kalc. břidlicí	II-A/T	80–94	–	–	–	–	–	–	6–20	–	0–5
		II-B/T	65–79	–	–	–	–	–	–	21–35	–	0–5
	Portlandský cement s vápencem	II-A/L	80–94	–	–	–	–	–	–	–	6–20	0–5
		II-B/L	65–79	–	–	–	–	–	–	–	21–35	0–5
	Portlandský směsný cement	II-A/M	80–94	6–20								0–5
II-B/M		65–79	21–35								0–5	
III	Vysokopecní cement	III-A	35–64	36–65	–	–	–	–	–	–	–	0–5
		III-B	20–34	66–80	–	–	–	–	–	–	–	0–5
		III-C	5–19	81–95	–	–	–	–	–	–	–	0–5
IV	Pucolánový cement	IV-A	65–89	–	11–35			–	–	–	0–5	
		IV-B	45–64	–	36–55			–	–	–	0–5	
V	Směsný cement	V-A	40–64	18–30	–	18–30			–	–	–	0–5
		V-B	20–39	31–50	–	31–50			–	–	–	0–5

Obr. 6: Druhy cementů a jejich složení v hmotnostních procentech [36].

2.4.1 Portlandský cement

Nejvýznamnějším a nejvíce využívaným druhem cementu je portlandský cement (p-cement). Hlavní složkou tohoto cementu je portlandský slínek, který je zastoupen v množství 95–100 %. K portlandskému cementu třídy CEM I se nepřidávají další hlavní složky, mele se společně se síranem vápenatým a dalšími doplňujícími složkami v množství max. 5 %. Vyniká svými fyzikálními, chemickými a mechanickými vlastnostmi a univerzálním použitím. Patří do skupiny křemičitanových cementů, kde jsou aktivními složkami oxidy CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, a MgO. Průměrné složení portlandského slínku je uvedeno v tabulce 5. Škodlivé složky jsou zejména oxidy alkalických kovů a SO₃ ze vstupních surovin. Jejich maximální povolené množství je stanoveno normou ČSN EN 197-1 ed. 2, vyšší obsah má zpravidla negativní vliv na výrobu a vlastnosti cementu [37].

Tab. 5: Průměrné chemické složení portlandského slínku [37].

Oxid	Obsah [hm.%]
CaO	59–67
SiO ₂	16–26
Al ₂ O ₃	4–8
Fe ₂ O ₃	2–5
MgO	0,3–5,0
K ₂ O	0,4–0,9
Na ₂ O	0,2–0,6

Složení surovinové směsi pro výrobu slínku je sestavováno tak, aby všechen obsažený CaO zreagoval při tepelné úpravě na sloučeniny schopné hydraulického tunutí [37]. K tomuto účelu slouží takzvané moduly. Moduly jsou poměry množství oxidů CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ v surovinové směsi. Například hydraulický modul M_H udává poměr mezi hm.% obsahem CaO a hm.% obsahem hydraulických oxidů SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ (12).

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1,7 - 2,4 \quad (12)$$

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1,7 - 2,7 \quad (13)$$

Hodnota M_H se běžně pohybuje v rozmezí 1,7–2,4. Vyšší M_H než 2,4 se projeví na vlastnostech vyšší teplotou výpalu, vyššími počátečními pevnostmi a hydraulickým teplem. To je zapříčiněno vyšším obsahem trikalciumsilikátu a trikalciumaluminátu. Naopak hodnota M_H nižší než 1,7 je příčinou nižší pevnosti. Dalšími moduly jsou silikátový a aluminátový, znázorněné rovnicí (13), respektive (14) [37].

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1,5 - 2,5 \quad (14)$$

Platí, že čím vyšší je hodnota M_S , tím vyšší je teplota výpalu. Vyšší je pak i chemická odolnost, avšak tuhnutí probíhá pomaleji. Vyšší aluminátový modul se zpravidla projeví zvýšením hydratačního tepla [37].

O vlastnostech slínku rozhoduje mineralogické nebo také fázové složení. Při výpalu surovinové směsi dochází k řadě chemických reakcí, v jejichž důsledku vznikají krystalické sloučeniny tzv. slínkové minerály. V portlandském slínku bylo nalezeno více než 25 slínkových minerálů, základní z nich jsou však 4, znázorněné v tabulce 6. Minerály C_3S a C_2S jsou krystalické fáze, C_3A a C_4AF jsou fáze intersticiální. Dále jsou ve slínku přítomny nečistoty a nežádoucí sloučeniny, například tzv. mrtvé vápno. Volné, nezreagované vápno velmi pomalu reaguje s vodou, což je spojeno s objemovými změnami v již zatvrdlém cementu. CaO přechází postupem času na portlandit a tím způsobuje praskliny, proto obsah volného CaO nesmí být vyšší než 4 %. Také obsah MgO v cementu nesmí překročit 6 % kvůli pomalé hydrataci [37].

Tab. 6: Mineralogické složení slínku [38]

Chemický vzorec	Zkratka	Systematický název	Obsah [%]
$3 CaO \cdot SiO_2$	C_3S	trikalciumsilikát (alit)	45–80
$2 CaO \cdot SiO_2$	C_2S	dikalciumsilikát (belit)	5–32
$3 CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	trikalciumaluminát (celit)	4–16
$4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	tetrakalciumaluminoforit (brownmillerit)	3–12

2.4.2 Portlandské směsné cementy

Výroba portlandského slínku je problematická jak z ekologického, tak i ekonomického hlediska. Cementářský průmysl je ročně zdrojem až 8 % světové produkce CO₂. Největším problémem je produkce slínku. Při výrobě 1 tuny portlandského slínku vzniká přibližně 800 kg CO₂ [39]. Jedním z řešení, jak snížit obrovskou emisní zátěž, je snížení obsahu slínku v portlandském cementu z dosavadních 95 % na nižší hodnoty, například na 65 %, jak to stanovuje norma ČSN EN 197-1 ed. 2 u cementů třídy CEM II. Takové cementy obsahují více než jednu hlavní složku. Část slínku je nahrazena jinou složkou, o vyhovujících vlastnostech. V praxi jsou jako náhrada slínku využívány strusky, křemičitý úlet, pucolány, popílký, kalcinovaná břidlice, vápenec a kombinace zmíněných surovin. Povolené množství přidávaných surovin je rovněž stanoveno normou. Výhodou takových systémů je kromě snížení ekologické zátěže také možnost kombinovat výhody jednotlivých surovin a tím dosahovat požadovaných vlastností cementu [40].

2.4.3 Výroba portlandského cementu

Výroba portlandského cementu sestává ze dvou základních částí – z přípravy portlandského slínku výpalem surovinové směsi o přesném složení nad mez slinutí a pomletí slínku s přísadami na výsledný produkt – cement. Výroba začíná v lomu, kde se těží suroviny. Hlavními surovinami pro výrobu slínku jsou vápenec, břidlice, jíly apod. Získávají se zejména za využití clonových odstřelů, surovina je poté naložena a odvezena k primárnímu drtiči. Primární drcení surovin se provádí na kladivo-odrazovém drtiči, který surovinu drtí na frakci o velikosti přibližně 4 cm. Poté jsou podrcené suroviny dopraveny pásovým dopravníkem do předhomogenizačních skládek, kde je stejnoměrným ukládáním dosaženo jednotného složení. V následujícím kroku jsou jednotlivé suroviny pro výrobu slínku naváženy podle potřebných poměrů a dohromady semlety v kulovém mlýně, tím je kromě rozmělnění dosaženo také lepší homogenizace směsi surovin. Pomletá surovinová moučka je uložena do zásobních homogenizačních sil, odkud je poté odebrána k předehřevu. Ze zásobních sil je surovinová moučka dopravována přes soustavu cyklonů, kde se postupně ohřívá, do tepelného výměníku. Při vstupu do rotační pece je teplota přiváděných surovin přibližně 900 °C.

Rotační pec je ze své podstaty dlouhý ocelový válec vyložený žáruvzdornou vyzdívkou. Délka pece se liší od způsobu výroby, při mokřém způsobu je 100–180 m, při suchém je pak kratší, 60–100 m, protože není potřebné sušit surovinovou směs. Průměr pecí je přibližně 3–7 m a sklon 5–7 stupňů. Při otáčení pece kolem své osy dochází k postupnému posouvání surovin

od začátku pece k hořáku na jejím konci. Suroviny při tom procházejí jednotlivými tepelnými pásmy: sušicí 200 °C, předehřivací 200–800 °C, kalcinační 800–1 200 °C, exotermické 1 300 °C, slinovací 1 400–1 450 °C a chladičí 1 100–1 000 °C. Při dosažení maximální teploty, což je přibližně 1 450 °C se surovinová moučka přeměňuje na slínek. Tento šedý materiál ve tvaru kuliček na konci odpadá z rotační pece do chladiče slínku, kde je prudce ochlazen studeným vzduchem. Okamžité ochlazení je důležité z důvodu vytvoření fáze potřebné pro získání požadovaných vlastností slínku. Ochlazený slínek je poté drcen na velikost frakce do 5 cm a dopraven do zásobního slínkového sila, kde se odležuje. Odtud je odváděn do kulového mlýna, kde dochází společně s dalšími složkami k mletí a vzniká tak cement. Přísady používané při mletí slínku se přidávají pro regulaci tuhnutí (sádrovce), úpravu směsnosti (vysokopecní struska), úpravu průběhu mletí a pro zlepšení dalších vlastností cementu. Hotový cement se skladuje v cementových silech, odkud se dopravuje na balicí linku, kde se balí do pytlů, autocisteren, nebo železničních vozů [41,42].

2.4.4 Hydratace cementu

Hydratace cementu je fyzikálně-chemický proces ke kterému dochází po smíchání cementu s vodou. Z chemického hlediska se jedná o reakci slínkových bezvodých minerálů s vodou za vzniku ve vodě nerozpustných hydratačních produktů – kalciumhydrosilikátů a kalciumhydroaluminátů. Po fyzikální stránce se hydratace projevuje změnou struktury a vytvořením krystalů hydratačních produktů, které se následně propojují srůstáním. V důsledku hydratace nejprve dochází ke ztrátě zpracovatelnosti cementové kaše (fáze tuhnutí) a poté k postupnému nárůstu pevnosti (fáze tvrdnutí) [37,38].

Hydratace jednotlivých slínkových minerálů probíhá rozdílnou rychlostí. Jako první reaguje s vodou C_3A , poté C_3S , β - C_2S , C_4AF a C_2S . Obecně lze časový průběh hydratace cementu rozdělit do jednotlivých period následovně:

1. Perioda (indukční) – se rozděluje na dvě části, předindukční a indukční. Předindukční perioda trvá prvních 10–15 min. Probíhá uvolňování hydratačního tepla vysokou rychlostí a probíhají první reakce slínkových minerálů. Dochází k rozpuštění aluminátů a síranu za vzniku $Ca(OH)_2$ a ettringitu ve formě trisulfátu ($3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3 CaSO_4 \cdot 30-32 H_2O$). V indukční periodě, která trvá 1–2 hodiny, se zpomaluje vývin hydratačního tepla. Vytváří se zárodky krystalů C-S-H a CH (portlandit). Dochází k postupnému počátku tuhnutí. Pevnost cementového tmele v tlaku je menší než 100 KPa [43].

2. Perioda – trvá od 1–2 hod. do 12–24 hod. Vyznačuje se přechodem k tuhému skupenství. C_3S reaguje za vzniku dlouhovláknitého C-S-H a portlanditu. Dochází ke zhutnění struktury, cementová zrna se k sobě přibližují při prorůstání krystaly. Pevnost cementového tmele v tlaku 1–20 MPa [43].

3. Perioda – trvá od prvních 12 hod a dále. Dochází ke vzniku krátkovláknitých struktur C-S-H. Ettringit přechází na monosulfát ($3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 10-12 H_2O$). Dále se snižuje vývin tepla. Dochází k hydrataci belitu, která je řízena difuzí. Mezi zrny cementu nastává rekrystalizace. Třetí periodu lze rozdělit na období poklesu rychlosti hydratace (přibližně 28 dní) a na období dozrávání (trvání i roky) [43].

2.4.5 Regulace tuhnutí cementu

Rychlost hydratace cementu závisí na mnoha faktorech, na mineralogickém složení, vodním součiniteli, teplotě, jemnosti mletí a na přidaných regulátorech tuhnutí. Přidání regulátoru tuhnutí je podstatnou součástí výroby cementu, neboť regulátor rozhoduje o zpracovatelnosti cementu. Pro zpomalení rychlosti hydratace se přidávají retardéry tuhnutí (sádrovce). Naopak, pro zrychlení hydratace se používají urychlovače (uhličitan sodný, hlinitany, křemičitany). Množství přidávaného regulátoru tuhnutí je omezeno normou ČSN EN 197-1 ed.2 na 5 % hmotnosti cementu. Jako retardéry tuhnutí se přidávají zejména sádrovce, sádra, anhydrit nebo sádrové střepy. Bez retardéru tuhnutí by hydratace cementu začínala už při smáčení vodou a významně by se zkrátila doba zpracování.

Mechanismus retardace sádrovcem je následovný. Sádrovec přidaný jako retardér tuhnutí vstupuje při hydrataci do roztoku přesyceného $Ca(OH)_2$. Rychle hydratující C_3A reaguje s roztokem $CaSO_4$ za vzniku tenkého filmu ettringitu na jeho povrchu. V případě dostatku $CaSO_4$ dochází ke vzniku ettringitu ve formě trisulfátu. Pokud je $CaSO_4$ málo, vzniká monosulfát. Tenký film ettringitu na povrchu C_3A zpomaluje další hydrataci a vznik rychle tuhoucích hydroaluminátů [37]. Kromě přírodních sádrovců lze jako retardéry tuhnutí použít i suroviny syntetické. Zejména ekologicky i ekonomicky výhodné je využívání síranu vápenatého vznikajícího jako vedlejší produkt při jiných průmyslových výrobcích. V praxi se pro tyto účely využívá energosádrovce vznikajícího při odsířování spalin v tepelných elektrárnách nebo chemosádrovce vzniklého po odsířování technologických vod při výrobě TiO_2 sulfátovým způsobem [44].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části práce bude provedena charakterizace některých vlastností a složení vstupní suroviny – znečištěného chemosádrovce značky Prestab. V dalším kroku bude navržen způsob a optimalizace zpracování této vysoce vlhké suroviny. Při dosažení uspokojivých výsledků bude surovina použita jako regulátor do portlandských cementů. Připravené vzorky cementů budou poté podrobeny zkouškám dle norem ČSN EN 196, aby bylo ověřeno, zda splňují požadavky normy ČSN EN 197-1 ed. 2 pro směsné cementy.

3.1 Charakterizace vstupní suroviny

3.1.1 Stanovení fázového složení metodou XRD

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní metoda, která umožňuje studium fázového složení a struktury krystalických látek. Metoda funguje na principu difrakce monochromatického rentgenového záření při kontaktu se vzorkem. Rentgenové záření má vlnovou délku srovnatelnou se vzdálenostmi atomů, část záření krystalem prochází a část je rozptýlena. Při difrakci na krystalové mřížce dochází v případě splnění Braggovy podmínky ke konstruktivní interferenci (maxima intenzity) a vytvoření difrakčního obrazce. Obraz je matematickou transformací krystalové mřížky, intenzita a poloha maxim udává informaci o struktuře vzorku. Braggova podmínka znázorněna rovnicí 15, kde n – řád difrakce, λ – vlnová délka, d – mezivětrinná vzdálenost, θ – úhel dopadu paprsků

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (15)$$

je splněna, pokud se dráhový rozdíl interferujících paprsků rovná celočíselnému násobku vlnové délky.

Pro XRD analýzu byl vzorek vysušen při teplotě 45 °C na konstantní hmotnost. Metoda není vhodná pro stanovení amorfního podílu, proto byl při analýze použit fluorid vápenatý (CaF₂) jako standard. Vztažením výpočtu složení na krystalický standard a vyhodnocením pomocí tzv. Rietveldovy metody bylo možné zjistit i obsah amorfního podílu. Metoda XRD byla použita také pro stanovení fázového složení rozpustných složek v materiálu Prestab a pro analýzu zbytku po žíhání.

3.1.2 Stanovení ztráty sušením

Sušení je fyzikální děj, při kterém je účinkem tepelné energie ze sušeného materiálu odstraňována nežádoucí kapalina. Nedochází při tom zpravidla ke změně chemického složení. Stanovení vlhkosti Prestabu bylo provedeno v laboratorní sušárně. Pro sušení byla zvolena teplota 45 °C, aby nedocházelo k přeměně dihydrátu síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na hemihydrát ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) [45]. Pro přesnost měření bylo sušení provedeno vícekrát. K výpočtu vlhkosti Prestabu byla použita rovnice 16.

$$Z\check{Z} = 100 \cdot \frac{m_s - m_z}{m_s} [\%] \quad (16)$$

3.1.3 Test rozpustných látek

Analýza obsahu rozpustných látek byla provedena loužením Prestabu v destilované vodě na překlopné třepačce GFL 3040, viz obrázek 7. Pro test bylo použito 10 g předem vysušeného Prestabu, který byl vložen do baňky se 100 ml destilované vody, která byla poté uzavřena a vložena do rotační třepačky na 24 hod. Po uplynutí této doby byl obsah baňky filtrován na Büchnerově nálevce a filtrát převeden do odpařovací misky. Odpařovací miska byla vložena do sušárny na dobu 24 hod, kde byla při teplotě 105 °C odpařena kapalná fáze. Složení získaného produktu bylo následně stanoveno metodou XRD.



Obr. 7: Překlopná třepačka GFL 3040

3.1.4 Stanovení ztráty žíháním

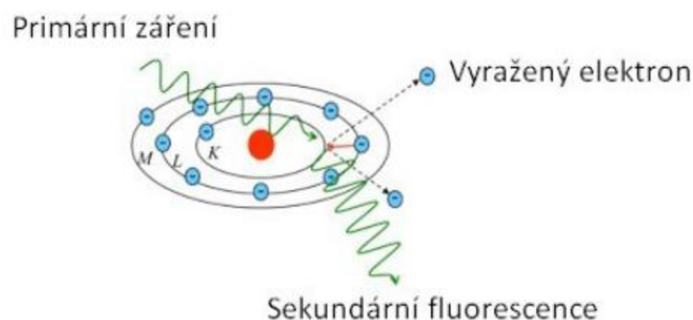
Stanovení ztrát žíháním je laboratorní metoda stanovení obsahu anorganických látek rozložitelných teplem. Pro měření byly použity podmínky stanovené normou ČSN 72 0103. Do 4 keramických kelímků bylo naváženo 0,5–1,5 g Prestabu, předem vysušeného na konstantní hmotnost při teplotě 105 °C, a kelímky byly vloženy do elektrické pece. Teplotní režim byl nastaven na ohřev rychlostí 5 °C/min do teploty 1 000 °C, výdrž 1 hod a poté chlazení rychlostí 5 °C/min na teplotu 150 °C. Po ukončení žíhání byly kelímky umístěny do exsikátoru, kde byly ponechány k vychladnutí na laboratorní teplotu. Ztráty žíháním Prestabu byly vypočteny dle rovnice 17. Složení vyžíhaného vzorku bylo poté stanoveno metodou XRD.

$$Z\check{Z} = 100 \cdot \frac{m_s - m_{\check{z}}}{m_s} [\%] \quad (17)$$

kde m_s – hmotnost suchého vzorku, $m_{\check{z}}$ – hmotnost vyžíhaného vzorku.

3.1.5 Stanovení prvkového složení metodou XRF

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je nedestruktivní analytická metoda, která slouží ke kvalitativní a kvantitativní elementární analýze širokého spektra látek. Principem měření je ozařování vzorku rentgenovým zářením, při němž dochází k vyražení elektronů z vnitřních orbitalů atomu. Vzniklý nestabilní stav je kompenzován přechodem elektronů z vyšších energetických hladin na místa uvolněná vyražením původních elektronů. Při přechodu elektronů na nižší hladiny dochází k uvolnění energie, která je rovná energetickému rozdílu těchto hladin, viz obrázek 8. Uvolněné sekundární fluorescenční záření je charakteristické pro jednotlivé typy atomů, intenzita pak odpovídá množství prvku. K analýze emitovaného záření slouží vlnově disperzní fluorescenční rentgenové spektrometry (WDXRF) nebo energo-disperzní fluorescenční rentgenové spektrometry (EDXRF) [46].



Obr. 8: Schéma principu XRF metody [47]

3.1.6 Stanovení obsahu síry a uhlíku elementární analýzou

Elementární spalovací analýza je vhodnou metodou pro stanovení síry a uhlíku v množství již od několika ppm. Při stanovení jsou anorganické látky (např. cement) spalovány v proudě kyslíku v indukční peci za vysokých teplot (až 2 200 °C). Uvolněné plyny CO₂, CO a SO₂ se poté analyzují pomocí detektoru.

3.1.7 Termická analýza

Termogravimetrická analýza (TG) je vážková analytická metoda, která je používána ke sledování hmotnostních změn vzorku v závislosti na teplotě. Na základě změny hmotnosti lze stanovit probíhající děje, rozkladné reakce, obsah vlhkosti ve vzorku, obsah organických i anorganických látek, které podléhají termickému rozkladu. Princip metody TG spočívá ve vystavení vzorku postupnému zvyšování teploty a sledování hmotnostních změn, které při ději probíhají. Postup měření je zpravidla následující. Vzorek je umístěn na podložku, která je následně zavěšena na citlivou váhu. Celý systém je poté umístěn do pece, kde je vzorek vystaven postupnému a řízenému zvyšování teploty. Změna hmotnosti v průběhu zkoušky je zaznamenávána v závislosti na teplotě nebo času (konst. teplota). Výstupem z měření je TGA křivka [48].

Diferenční termická analýza (DTA) také patří mezi metody termické analýzy. Je používána ke studiu fyzikálních a chemických změn, které probíhají v materiálech v závislosti na teplotě. Principem je měření rozdílu teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem v průběhu zvyšování teploty. Tento rozdíl je následně vyobrazen jako funkce teploty. Při termickém působení, kdy probíhají reakce jako je například tání, krystalizace, nebo rozklad, dochází k uvolňování nebo absorpci tepla. Tyto změny jsou poté zobrazeny jako píky na DTA křivce.

Měření vzorku Prestabu bylo provedeno v atmosféře sušeného vzduchu, při ohřívání rychlostí 20 °C/min do teploty 250 °C. Při stanovení byla využita tzv. „pinhole“ metoda, kdy byl pro měření použit uzavřený kelímek s otvorem od špendlíku ve víčku.

Termická analýza vzorků cementů byla provedena metodou TG-DTA zahříváním vzorku na teplotu 1 250 °C.

3.2 Stanovení vhodné mechanické úpravy a konzistence

Výchozím materiálem pro práci je znečištěný chemosádrovec ve formě kusů o velikosti nižších desítek centimetrů. Vysoká vlhkost – 47 % a „jílovitá“ konzistence zapříčiňují náročnou zpracovatelnost této suroviny. Tento problém lze řešit několika způsoby. Předsušením, které ale může být energeticky náročné, nebo smícháním chemosádrovce se suchou látkou, která by vážala část vlhkosti a tím zlepšovala zpracovatelnost. Pro tento účel byly zvoleny tři suché práškové suroviny: vápenec, vysokoteplotní popílek a cihlový obrus. Při míchání nastává další problém, a to, jakým vhodným způsobem rovnoměrně homogenizovat směs. Vliv na účinnost míchání má tvar nástavce, rychlostní režim a doba míchání. V laboratoři byl vyzkoušen způsob homogenizace v míchačce s plochou metlou (obrázek 9). Výsledek byl uspokojivý a následným krokem tedy bylo nalezení vhodného poměru množství chemosádrovce a suchého materiálu pro přípravu směsi. Z ekonomických důvodů je také důležité nalézt takové složení směsi, při kterém bude nejen dosaženo vhodné zpracovatelnosti, ale i podstatného obsahu sekundárního produktu.

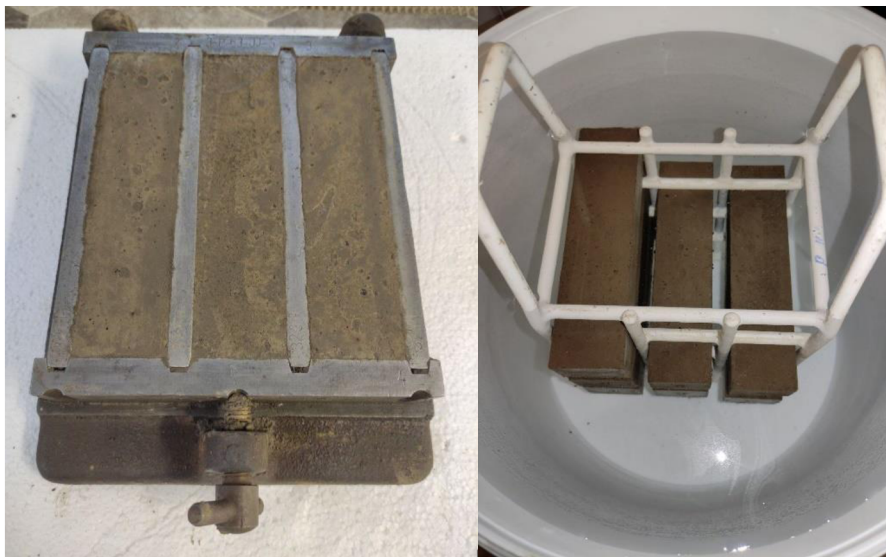


Obr. 9: Míchačka s plochou metlou [49].

3.3 Příprava zkušebních těles pro měření pevností

Při výrobě zkušebních těles bylo postupováno striktně dle normy ČSN EN 196-1. Pro přípravu směsi byl navážen jeden hmotnostní díl cementu (450 g), tři hmotnostní díly normalizovaného písku CEN (1350 g) a půl hmotnostního dílu vody (225 g), tak aby byl vodní součinitel směsi 0,5. Směs byla připravena následujícím způsobem. Do nádoby byla vnesena voda a cement a bylo spuštěno pomalé míchání a měření času. Po uplynutí 30 s byl v dalších 30 s postupně přisypán písek. Poté bylo spuštěno rychlé míchání, které trvalo dalších 30 s. Následně bylo míchání zastaveno na 90 s, kdy byla malta setřena pomocí pryžové stěrky na dno nádoby. Poté bylo zapnuto rychlé míchání na dalších 60 s.

Připravená malta byla pomocí špachtle vložena do normované formy $40 \times 40 \times 160$ mm (obrázek 10). Pro rovnoměrné rozložení a lepší přilnavost čerstvě uložené betonové směsi a následné jednodušší odformování byla forma předem natřena speciálním olejem. Po naplnění byl obsah formy zhutněn 2krát na zhutňovacím stolku a přebytečný materiál byl setřen pilovitým pohybem pravítka. Dále byla forma umístěna do velkého uložení na 24 hod. Po uplynutí této doby byla zkušební tělesa vytažena z formy, označena a umístěna do vodního uložení za stálé laboratorní teploty [50].



Obr. 10: Normovaná forma pro přípravu zkušebních těles $40 \times 40 \times 160$ mm, uložení zkušebních těles ve vodním prostředí.

3.4 Stanovení mechanických vlastností

Metody stanovení pevnosti zkušebních těles jsou popsány normou ČSN EN 196-1. Pevnost je pro betonové systémy jednou z nejdůležitějších vlastností. Dle výše zmíněné normy jsou zkoušky prováděny na tělesech o normované velikosti 40 × 40 × 160 mm. Zjišťuje se pevnost v tlaku a tahu za ohybu na tělesech o stáří 24, 48, 72 hod., 7 dní a 28 dní. Pro účely práce bylo postačující měření po uplynutí 24 a 48 hod, 7 a 28 dní a bylo doplněno měření po 60 dnech, které dává podstatné informace pro stavební průmysl [50].

3.4.1 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Pro zkoušku pevnosti se používá Michaelisův přístroj nebo klasický zkušební lis. Provedení zkoušky pevnosti v tahu vyžaduje speciální nástavec, který sestává ze dvou válcových podpor o průměru $10,0 \pm 0,5$ mm, vzdálených $100,0 \pm 0,5$ mm v dolní části a třetí rovněž válcové podpory o stejném průměru umístěné shora, uprostřed mezi dolními podporami, viz obrázek 11. Zkušební těleso je při zkoušce uloženo do měřicí hlavy jednou z bočních stran. Zatížení působí kolmo na bok tělesa přes horní válcovou podporu a zvyšuje se rovnoměrnou rychlostí 50 ± 10 N/s až do zlomení tělesa [50].



Obr. 11: Detail měřicí hlavy pro zkoušku pevnosti v tahu za ohybu.

3.4.2 Stanovení pevnosti v tlaku

Zkouška pevnosti v tlaku se provádí na polovinách zkušebních těles zlomených při zkoušce pevnosti v tahu za ohybu. Měření se provádí rovněž na lisu, ale za použití jiného nástavce než u předchozí zkoušky. Měřicí nástavec sestává ze dvou tlačných desek a zatížení je aplikováno přes horní desku, viz obrázek 12. Zatížení je zvyšováno rovnoměrnou rychlostí 2400 ± 200 N/s [50].



Obr. 12: Detail měřicí hlavy pro zkoušku pevnosti v tlaku.

3.5 Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti

3.5.1 Stanovení normální konzistence

Principem metody stanovení normální konzistence je měření míry odporu cementové kaše vůči vnikání normalizovaného penetračního válečku. Metoda vychází z normy ČSN EN 196-3. Konzistence je podstatnou vlastností, neboť souvisí přímo s vodním součinitelem, který podstatně ovlivňuje zpracovatelnost, a hlavně pevnosti cementu. Výstupem z měření je tedy vodní součinitel, tj. poměr množství záměsové vody k množství cementu.

Pro stanovení normální konzistence se používá Vicatův přístroj. Ten sestává ze stojanu a pohyblivé části, na kterou se připojuje penetrační těleso (jehla, váleček). Účinná délka penetračního válce je nejméně 45 mm a průměr $10 \pm 0,05$ mm. Celková hmotnost pohyblivé části musí být 300 ± 1 g. Další částí je Vicatův prstenec, do kterého se vkládá připravená cementová kaše. Válcový nebo kuželový prstenec o normové výšce $40 \pm 0,2$ mm a vnitřním

průměru 75 ± 10 mm se umísťuje na podložní destičku, viz obrázek 13. Prvním krokem je příprava cementové kaše, kdy je s přesností ± 1 g naváženo 500 g cementu a přidáno odhadové množství vody. V moment vnesení vody do nádoby s cementem a spuštění míchání je spuštěno rovněž měření tzv. nulového času. Po 90 s se míchání zastaví na 30 s, během kterých se stěrkou do dolní části nádoby setře ulpělá cementová kaše. Míchačka se znovu spustí na dalších 90 s. Celkový čas míchání musí být 3 minuty. Následně se připravená cementová kaše umístí do lehce naolejovaného Vicatova prstence a ztuhne se poklepáním desky. Přebytek kaše se odstraní pilovitým setřením pomocí nože. Penetrační váleček se spustí na podložní desku a na stupnici přístroje se nastaví nulová poloha. Následně se váleček zvedne do horní polohy, opustí se tak, aby byl v kontaktu s hladinou cementové kaše a následně se uvolní. Měřena je vzdálenost ponořeného válečku od podložní desky ve $4 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$ od nulového času. Pokud je dosaženo hodnoty 6 ± 2 mm, tak je nalezena normálová konzistence [51].

3.5.2 Stanovení dob počátku a konce tuhnutí

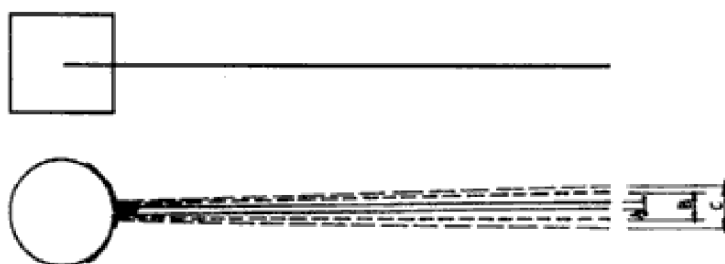
Pro stanovení počátku tuhnutí je penetrační válec Vicatova přístroje nahrazen jehlou s účinnou délkou min. 45 mm a průměrem $1,13 \pm 0,05$ mm. Postup je podobný stanovení normální konzistence. Nejprve je připravena cementová kaše, ta je umístěna do Vicatova prstence. Jehla se spustí na podložní desku a nastaví se nulová poloha. Dále je jehla zvednuta do horní pozice a opuštěna tak, aby byla v kontaktu s hladinou cementové kaše. Následně se jehla uvolní a na stupnici se odečte vzdálenost jehly od podložní destičky. Vpichy jehly se provádějí nejméně 8 mm od okraje prstence a 10 mm od předchozího vpichu. Za počátek tuhnutí je považována doba, která uplynula od nulového času do doby, kdy jehla poprvé pronikla jen 0,5 mm do cementové kaše. Za konec tuhnutí je považován čas, kdy kruhový nástavec jehly poprvé nezanechal kružnicový obrys na povrchu cementové kaše. Vicatův prstenec musí být při provedení této zkoušky otočen, tak aby jehla vnikala do povrchu cementové kaše, který byl předtím v kontaktu s podložní deskou [51].



Obr. 13: Vicatův přístroj s prstencem [52].

3.5.3 Stanovení objemové pevnosti

Účelem zkoušky je posouzení objemové stálosti a stanovení rozpínání tuhého cementu v důsledku hydratace. Postup stanovení je dán normou ČSN EN 196-3. Ke stanovení je používána Le Chatelierova objímka. Objímka válcového tvaru, zhotovená z nekorodujícího kovu má průměr 30 mm a výšku 30 mm. V místě řezu je na každém kraji válečku připevněna 150 mm tyčinka. Při rozpínání cementu dochází k rozevírání objímky a konce tyčinek se od sebe vzdalují, viz obrázek 14.



Obr. 14: Schématické znázornění Le Chatelierovy objímky [53].

Nejprve se připraví cementová kaše o normální konzistenci. Do objímky umístěné na naolejované podložní destičce se vloží cementová kaše a přebytečný materiál se odstraní pravítkem. Horní okraj se přikryje druhou naolejovanou destičkou a objímka se uloží na $24 \pm 0,5$ hod do vlhkého uložení, kde je relativní vlhkost 98 % a stálá teplota 20 ± 1 °C. Po uplynutí 24 hodin se změří vzdálenost „A“ mezi hroty tyčinek. Objímka se vloží do vodní lázně, která se přivede v průběhu $30 \text{ min} \pm 5 \text{ min}$ k varu a var se udržuje $3 \text{ hod} \pm 5 \text{ min}$. Po uplynutí doby se změří vzdálenost „B“ mezi hroty. Objímka se následně ochladí na teplotu $20 \pm 0,5$ °C a změří se vzdálenost „C“ mezi hroty tyčinek. Výsledkem je rozdíl vzdáleností „C“ a „A“. Ten udává objemovou stálost měřeného vzorku [51].

3.6 Stanovení měrné hmotnosti pyknometricky

Měrná hmotnost je vlastnost, která udává hmotnost materiálu v jednotce objemu. Je nezbytná při navrhování složek cementu. Postup stanovení měrné hmotnosti cementu je dán normou ČSN EN 72 2113. Před zkouškou se cement suší 2 hod při 105 °C a poté se nechá zchladit na laboratorní teplotu v exsikátoru. Následně se zváží suchý pyknometr (m_1) a pyknometr naplněný destilovanou vodou (m_2). Zatím se pyknometr vysuší a naplní kapalinou nereagující s vodou (petrolej) a znovu zváží (m_3). Následně se pyknometr znovu vysuší a dovnitř se naváží

2–4 g vzorku s přesností 0,0002 g (m_{vz}). Vrstva vzorku se převrství měřicí kapalinou a vloží do zařízení, které odsává vzduch, aby došlo k odstranění bublinek vzduchu ve vzorku. Poté se pyknometr doplní měřicí kapalinou a znovu zváží (m_4). Měrná hmotnost se vypočítá podle následující rovnice (18).

$$\rho = \frac{m_{vz}}{m_{vz} - (m_4 - m_3)} \cdot \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} [g/m^3] \quad (18)$$

3.7 Stanovení jemností mletí – Permeabilní metoda (Blaine)

Zkouška měrného povrchu je důležitá zejména při kontrole mlecího procesu, protože jemnost mletí ovlivňuje důležité vlastnosti cementu, jako je rychlost hydratace a zpracovatelnost. Permeabilní metoda dle Blaina stanovuje měrný povrch přepočtem z času, za který určité množství vzduchu projde zpevněným cementovým lůžkem určitého objemu a porozity. Postup stanovení permeabilní metodou je dán normou ČSN EN 196-6. Zkouška je srovnávací, vyžaduje tedy referenční materiál se známým měrným povrchem, a dále je potřebná také znalost měrné hmotnosti vzorku. Při stanovení potřebných hodnot se měrný povrch vzorku vypočítá dle rovnice (19).

$$S = \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_0}} [m^2/kg] \quad (19)$$

kde ρ – měrná hmotnost vzorku, t – čas průtoku kapaliny, S – měrný povrch. Značky s indexem „0“ platí pro referenční cement [54].

3.8 Stanovení měrného povrchu metodou BET

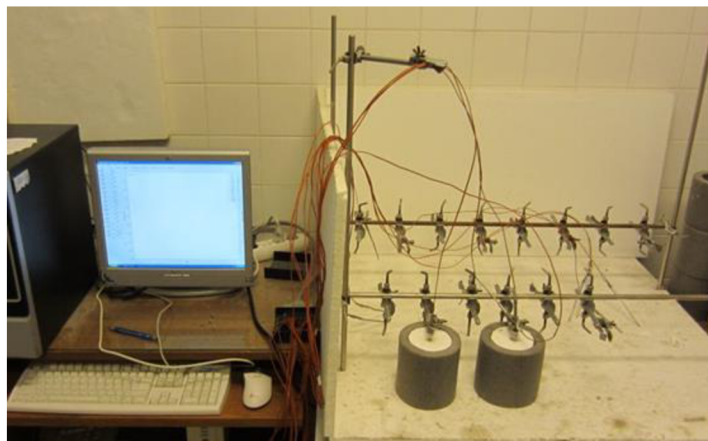
Při stanovení měrného nebo také specifického povrchu metodou BET se využívá fyzisorpce molekul plynu za snížené teploty a tlaku na povrchu zkoumaného vzorku. Fyzisorpce je způsobena Van der Waalsovými silami, které jsou slabší než chemická vazba u chemisorpce. Principem měření adsorpce plynu na povrchu vzorku je stanovení adsorpční izotermy, která udává závislost adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku. Tato metoda využívá BET (Brauner, Emmett, Teller) izotermu. V průběhu měření je vzorek nejprve ve vakuu zbaven povrchových nečistot, poté je ke vzorku postupně přidáván plyn až do vytvoření monovrstvy na povrchu. Podle počtu adsorbovaných molekul a ze znalosti plochy, kterou zaujímá 1 molekula lze vypočítat měrný povrch látky. Metoda je definována normou ISO 9277:1995.

3.9 Stanovení velikosti částic

Laserová difrakce je metoda, která umožňuje přesné stanovení velikosti částic ve vzorcích. Při měření využívá toho, že na částicích při ozáření laserovým paprskem dochází k rozptylu světla a vytvoření difrakčních obrazců. Difrakční obrazce v sobě nesou informaci o velikosti částic. Velké částice rozptylují světlo do malých úhlů, zatímco malé částice rozptylují maximum světla do velkých úhlů. Nutno poznamenat, že velikost částic neodpovídá konkrétním úhlům, protože všechny částice rozptylují světlo ve více směrech, ale s různou intenzitou. Difrakční obrazce jsou následně detekovány senzorem a vyhodnoceny softwarem. Velikost částic cementových vzorků byla měřena suchou cestou na přístroji SYMPATEC HELOS KR.

3.10 Stanovení hydratačního tepla – Semiadiabatická metoda

Postup měření hydratačního tepla cementové malty semiadiabatickou metodou je stanoven normou ČSN EN 196-9. Metoda je založena na principu uložení čerstvě připravené cementové malty do tepelně izolované nádoby s termočlánkem, který zaznamenává teplotní průběh hydratace v čase [55]. Během měření se také měří inertní referenční vzorek a výsledek měření se následně porovnává. Schéma aparatury je uvedeno na obrázku 15.



Obr. 15: Schéma semiadiabatické metody.

3.11 Stanovení hydratačního tepla – Izotermní vodivostní kalorimetrická metoda

Postup měření hydratačního tepla cementové malty semiadiabatickou metodou je stanoven normou ČSN EN 196-11. Izotermická kalorimetrie měří teplo, které se uvolňuje nebo spotřebovává v průběhu reakce. Probíhající děje se na kalorimetrické křivce projeví jako vrcholy. Měření bylo provedeno pomocí izotermního kalorimetru TAM Air vyrobeného firmou TA Instruments [56].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakteristika vstupní suroviny

4.1.1 Fázové složení

Fázové složení Prestabu bylo změřeno pomocí metody práškové rentgenové difrakční analýzy. Pro stanovení amorfní fáze vzorku byl při měření použit fluorit vápenatý jako standart. Fázové složení vzorku je uvedeno v tabulce 7. Jak bylo potvrzeno měřením, majoritní složkou Prestabu s obsahem 86 % je sádrovec. Významný podíl tvoří amorfní fáze, kde obsah je téměř 10 %. V menším množství byl ve vzorku nalezen křemen, rutil a oxidy železa ve formě hematitu a magnetitu. Právě oxidy železa jsou zodpovědné za charakteristické červené zabarvení Prestabu. Ze získaných poznatků o složení lze vyvodit, že tato surovina s vysokým obsahem sádrovce má potenciál pro uplatnění tam, kde se využívají klasické sádrovce. Dále je potřebné se zaměřit na hlubší analýzu složení a vlastnosti Prestabu. Difraktogram měření je uveden v příloze.

Tab. 7: Fázové složení chemosádrovce Prestab

Fáze	Sádrovec	Křemen	Rutil	Hematit	Magnetit	Amorfní f.
[hm. %]	86,1	2,4	0,4	0,4	1,2	9,7

4.1.2 Prvkové složení

Pomocí metody rentgenové fluorescenční spektroskopie bylo stanoveno prvkové složení Prestabu. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce 8. Použitá metoda není vhodná pro stanovení lehkých prvků, proto jejich zastoupení je shrnuto pod společným názvem „light elements“. Prestab je z chemické podstaty tvořen převážně dihydrátem síranu vápenatého. Tomu odpovídá i nalezené významné množství síry 12,1 % a vápníku 13,6 %. Podíl železa 11,2 % ve vzorku je také značný, to potvrzuje dřívější zjištění o přítomnosti barvicích oxidů železa. Dále bylo analýzou nalezeno malé množství titanu, manganu, křemíku a vanadu. Prestab vzniká odsířením odpadních vod z výroby titanové běloby, proto obsah určitého obsahu titanu je ve vzorku zcela očekávaný. Ostatní prvky jako křemík, mangan, pravděpodobně pochází z rudy pro výrobu titanové běloby – ilmenitu [57].

Tab. 8: Prvkové složení chemosádrovce Prestab.

Prvek	LE	Síra	Vápník	Železo	Titan	Mangan	Křemík	Vanad
[hm. %]	59,4	12,1	13,6	11,2	2,7	0,4	0,3	0,2

4.1.3 Stanovení ztrát sušením a žiháním

Vlhkost materiálu je podstatnou informací, která má rozhodující vliv při volbě postupu další analýzy a zpracování. Vlhkost Prestabu byla stanovena sušením při teplotě 45 °C tak, aby nedocházelo k přeměně dihydrátu na hemihydrát. Stanovení vlhkosti bylo provedeno 3krát, výsledky jsou shrnuty v tabulce 9. Průměrná vlhkost analyzovaného chemosádrovce byla 46,7 % s maximální odchylkou 0,3 %. Hodnota vlhkosti Prestabu může vykazovat mírnou variabilitu v závislosti na původu a způsobu skladování. Obecně, je ale tato hodnota přibližně 50 %, to potvrzuje i dřívější nezávislý na této práci výzkum vlastností Prestabu [32].

Tab. 9: Výsledky stanovení vlhkosti Prestabu.

Měření	Vlhkost [%]	Průměr [hm. %]
1	46,7	46,7 ± 0,3
2	47,0	
3	46,5	

Stanovení ztrát žiháním bylo provedeno 4krát. Vzorek byl vystaven v elektrické peci teplotnímu působení až do 1 000 °C. Průměrný hmotnostní úbytek činil 14,1 % viz tabulka 10. Z výsledků je patrné, že při žihání docházelo k nějakým rozkladným procesům a změnám, které vedly k úbytku hmotnosti. Významný úbytek hmotnosti odpařením vlhkost nelze uvažovat, protože pro žihání byl použit Prestab vysušený na konstantní hmotnost. Na základě poznatků z dřívější analýzy fázového složení nežíhaného Prestabu by se dalo usuzovat o charakteru těchto změn. Proto po vyžihání bylo znovu stanoveno fázové složení, již vyžihaného vzorku metodou XRD.

Tab. 10: Výsledky ztrát při žihání Prestabu.

Měření	Úbytek [hm. %]	Průměr [hm. %]
1	14,3	14,1 ± 0,4
2	13,7	
3	14,0	
4	14,5	

Fázové složení vyžihaného vzorku je uvedeno v tabulce 11. Surový Prestab je tvořen převážně dihydrátem síranu vápenatého, v malé míře pak oxidy železa a dalšími příměsemi. Vzorek po vyžihání byl tvořen z 85 % anhydritem, z 14 % hematitem a v malém množství rutilem. Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že k úbytku hmotností docházelo zejména v důsledku dehydratace a přeměny dihydrátu CaSO_4 na anhydrit. Při teplotách nad 600 °C

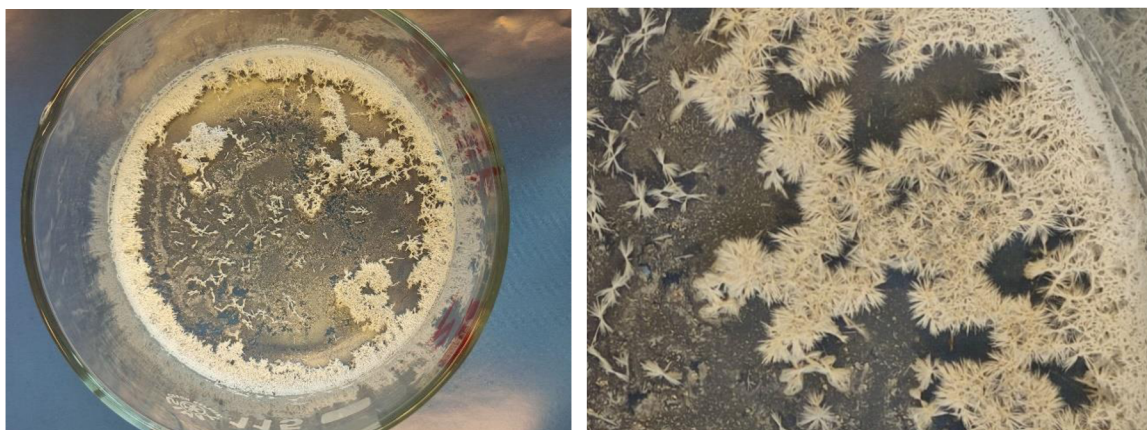
dochází ke vzniku stabilního anhydritu II, který je málo rozpustný ve vodě [37]. Difraktogram měření je uveden v příloze.

Tab. 11: Fázové složení chemosádrovce pop vyžhání.

Fáze	Anhydrit	Hematit	Rutil
[hm.%]	85	14	1

4.1.4 Stanovení rozpustných látek

Rozpustné látky byly v Prestabu stanoveny loužením chemosádrovce v dest. vodě 24 hod. Poté byl roztok filtrován a produkt vysušen za vzniku krystalických struktur. Stanovení bylo provedeno 3krát a výsledky jsou následující. Vyhodnocením výtěžků bylo zjištěno, že v 10 g Prestabu je 0,72 g ($\pm 0,02$ g) rozpustných látek. Procentuální obsah rozpustných látek v Prestabu je tedy přibližně 7 %. Získaný produkt měl po vykrytalizování formu bílých jehličkových krystalů viz obrázek 16.



Obr. 16: Rozpustné látky v Prestabu

Pro zjištění charakteru produktu byla provedena analýza XRD. Stanovením fázového složení bylo zjištěno, že rozpustné látky v Prestabu jsou tvořeny sírany. Majoritní podíl při tom tvoří hemihydrát síranu vápenatého s obsahem 79 %, v menší míře jsou dále zastoupeny minerály Loweit ($\text{Na}_{12}\text{Mg}_7(\text{SO}_4)_{13} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$) 15 % a Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 7 %.

Tab. 12: Fázové složení produktu stanovení rozpustných látek.

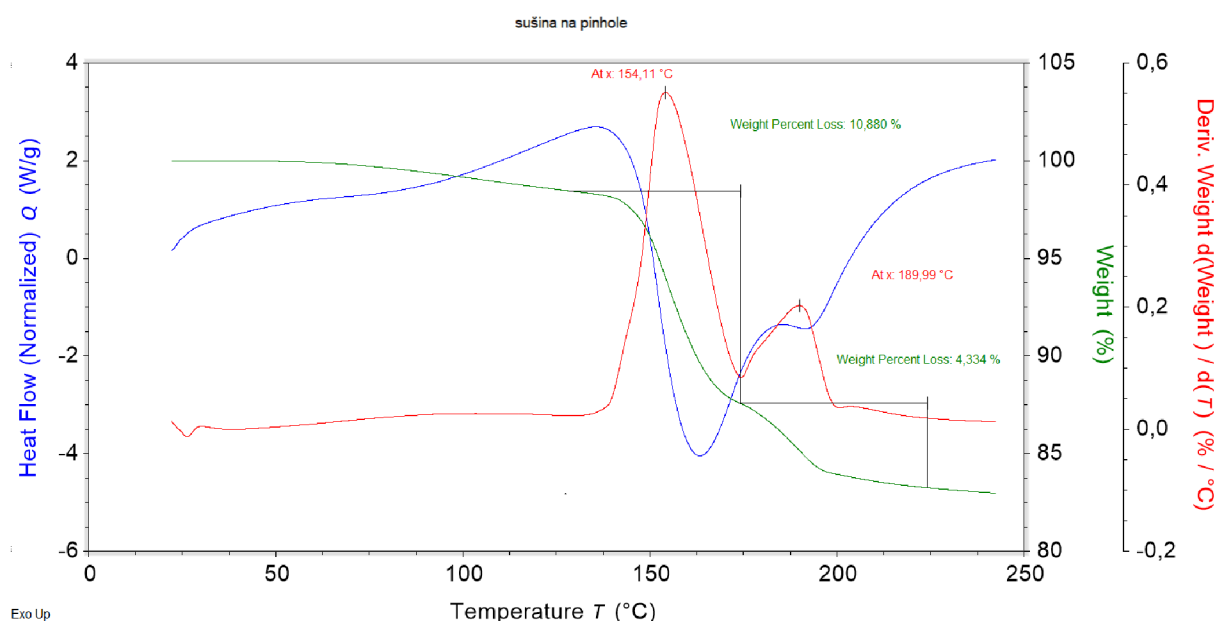
Fáze	Síran vápenatý – hemihydrát	Loweit	Kieserit
[hm.%]	79	15	7

4.1.5 Stanovení obsahu síry a uhlíku

Obsah síry a uhlíku byl v Prestabu stanoven elementární anlyzou. Vzorek při analýze byl spálen a uvolňující se uhlík a síra byly detekovány ve formě oxidů CO_2 , CO a SO_2 . Touto kvantitativní metodou bylo zjištěno, že vzorek obsahoval 12,3 hm.% síry a 0,37 hm.% uhlíku. Stanovení množství síry bylo důležité pro následující experimentální aplikaci Prestabu. Při navrhování složení příměsi pro přípravu cementu byly v úvahu brány požadavky normy ČSN EN 197-1 ed.2 na maximální obsah SO_3 . Přebytek SO_3 by mohl mít negativní účinek na hydrataci a vlastnosti cementu [34].

4.1.6 Stanovení obsahu dihydrátu v chemosádrovci Prestab

Chemosádrovec Prestab obsahuje kromě dihydrátu síranu vápenatého značné množství příměsi. V případě potenciálního použití jako chemosádrovce bylo nutné stanovit přesné množství dihydrátu v této surovině. Stanovení bylo provedeno metodou termogravimetrické analýzy, kdy na základě ubytku hmotnosti bylo stanoveno přesné množství dihydrátu viz obrázek 17. Vyhodnocením naměřených dat bylo zjištěno, že Prestab obsahuje 69,9 hm.% dihydrátu síranu vápenatého.



Obr. 17: Křivky průběhu termické analýzy TG-DTA

4.2 Směs o optimálním složení a konzistenci

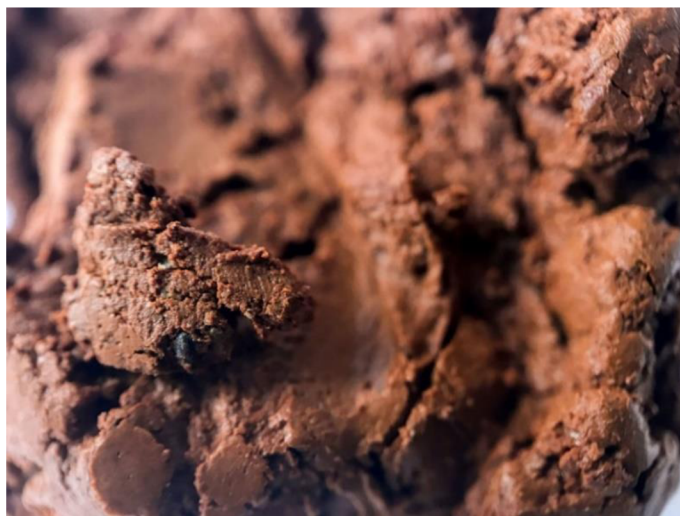
Při navrhování optimálního zpracování a složení směsi byly uvažovány následující aspekty. Složení vstupní suroviny, forma a vlastnosti, možnosti využití. Prestab je ze své chemické podstaty chemosádrovec s určitým obsahem znečišťujících látek. Při odebrání z výroby má formu vysoce vlhkého „jílovitého“ materiálu. Mechanické zpracování takových materiálů je zpravidla náročné, protože vlhkost komplikuje jejich mletí/míchání. V experimentální části této práce byly hledány způsoby, jak materiál v laboratoři upravit na vhodnou vlhkost a posléze připravit směs, která by mohla být použita jako retardér tuhnutí v portlandských cementech.

Pro míchání v laboratoři byla po řadě experimentu zvolena klasická míchačka s plochou metlou. V dalším kroku byl řešen problém úpravy vlhkosti Prestabu na optimální úroveň přibližně 15 %. Snížení vlhkosti sušením s ohledem na vlastnosti suroviny by byly i v průmyslovém měřítku ekonomicky a technologicky náročné. Proto byl hledán jiný způsob úpravy vlhkosti. Jako perspektivní se ukázalo míchání vlhkého chemosádrovce se suchými práškovými surovinami. Výrazně, se tím zlepšila zpracovatelnost a vlhkost byla snížena na požadovanou úroveň. Vzhledem k tomu, že Prestab má potenciál využití v cementech byly pro optimalizaci vlhkosti použity práškové suroviny, které se v cementech, již používají. Takovým způsobem byly připraveny tři směsi Prestabu. S vápencem, vysokoteplotním popílkem a cihlovým obrusem. Cihlový obrus byl použit z akademických důvodů, protože běžně se do cementů jako surovina nepřidává a vzhledem k jeho malému produkovanému množství to rovněž nebude možné. Po provedení mnohá zkušebních mísení při různých poměrech složek, jako nejvíce optimální poměr chemosádrovce k druhé surovině byl zvolen poměr 1 : 2. Při zkoumání vlastností připravených směsi byla v sušárně stanovena jejich vlhkost na přibližně 14 %. Výsledky pro jednotlivé směsi jsou uvedeny v tabulce 13.

Tab.13: Hodnoty vlhkostí připravených směsi

Směs 1 : 2	Vlhkost [%]
Prestab + Vápenec	13,8 ± 0,3
Prestab + V. popílek	14 ± 0,3
Prestab + Cihl. obrus	14 ± 0,5

Tímto sledem experimentů a úprav bylo dosaženo přeměny původně výrazně vlhké suroviny (viz obrázek 18) na práškovou směs s obsahem vlhkosti nižším než 15 %. Vyrobené směsi jsou znázorněny na obrázku 19.



Obr. 18: Chemosádrovec o vysoké vlhkosti pře úpravou [58]



Obr. 19: Směsi Prestabu s vápencem, popílkem a cihlovým obrusem

Množství portlandského slínku v portlandských cementech třídy CEM II je stanoveno normou ČSN EN 197-1 ed. 2 na 65–94 hm.%. Nejvýše 35 hm.% tvoří příměsi a doplňující složky v maximálním množství 5 hm.% [34]. Připravené vzorky směsi Prestabu s další složkou byly v další fázi práce použity jako příměsi pro přípravu cementů. Surovinová směs měla následující složení: 65 % slínek, 35 % příměs. Výroba cementů byla provedena mletím slínku s připravenými příměsemi v laboratorním kulovém mlýně, hmotnost vsázky byla vždy 6000 g. Aby se zabránilo nalepování částic byly příměsi předem vysušeny při teplotě 50 °C

na konstantní hmotnost a poté pomlety. Bylo by vhodné ověřit mletí takových příměsí se slínkem v praxi, je pravděpodobné, že by ve velkém mlýně sušení nebylo nutné. Připravené cementy jsou na obrázku 19.



Obr. 19: Připravené experimentální cementy s vápencem (1), cihlovým obrusem (2), popílkem (3) a referenční cement CEM II /B-M (V-LL) 32,5 R (4)

Následně byly tyto tři připravené vzorky experimentálních cementů podrobeny testování dle příslušných norem ČSN EN 196 s cílem ověřit, zda splňují požadavky normy ČSN EN 197-1 ed. 2. Společně s těmito experimentálními cementy byl testován jeden referenční cement CEM II/B-M (V-LL) 32, R., který je již běžně používán v praxi.

4.3 Pevnostní charakteristiky

Ze tří experimentálních cementů a jednoho referenčního byly vyrobeny zkušební tělesa pro stanovení pevnosti. Vyrobena zkušební tělesa byla umístěná do vodního uložení, odkud byla vyjímána vždy 15 min před začátkem zkoušek. Pevnostní zkoušky byly provedeny v časových intervalech dle požadavků normy ČSN EN 196-1. Tj. po 1, 2, 7, 28 dnech, a navíc i po 60 dnech.

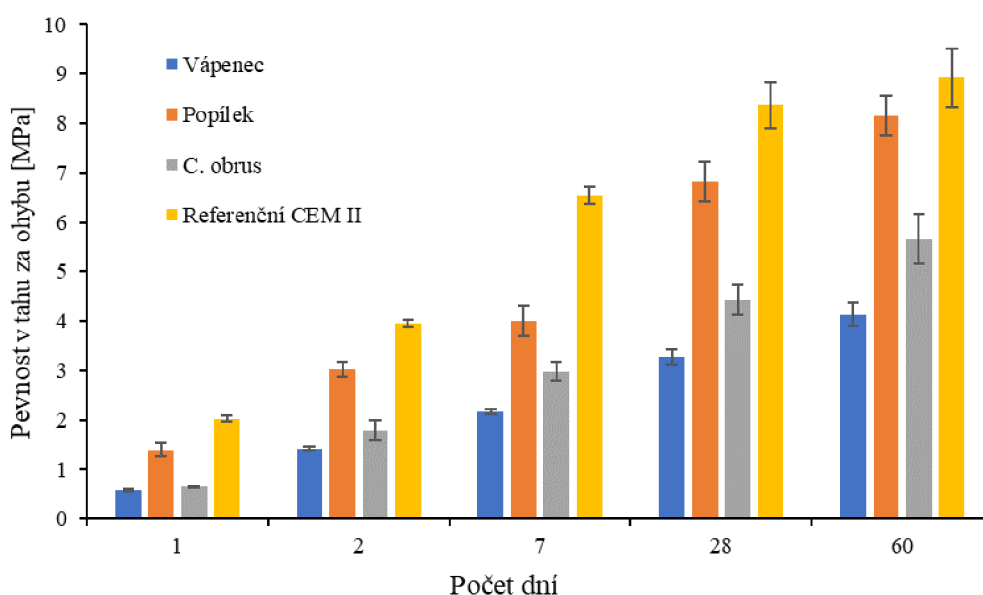
4.3.1 Pevnost v tahu za ohybu

Zkoušky pevnosti v tahu za ohybu byly prováděny na hydraulickém lisu za použití trojbodového nástavce. Pro každou dobu zrání byly zkoušce podrobeny 3 zkušební tělesa. Výsledkem pak byl průměr těchto hodnot vč. směrodatné odchylky. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 14 a grafu 1 níže.

Tab.14: Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu v MPa v závislosti na čase

Pevnost [MPa]	1 den	2 dny	7 dní	28 dní	60 dní
Vzorek s CaCO ₃	0,6	1,4	2,2	3,3	4,1
Vzorek s popílkem	1,4	3,0	4,0	6,8	8,2
Vzorek s cihl.obrusem	0,7	1,8	3,0	4,4	5,7
Referenční CEM II	2,0	4,0	6,6	8,4	8,9

Z grafu 1 patrné, že vývoj pevnosti v tlaku byl postupný, a počáteční tendence se neměnily. Pevnost v ohybu byla od začátku pro cement s vápencem nejmenší, poté následoval vzorek s cihlovým obrusem a nejvyšší pevnosti z experimentálních cementů dosahoval vzorek s popílkem. Tento vzorek měl od začátku přibližně dvojnásobné pevnosti. S postupným vývojem pevnosti se zvětšoval rozdíl mezi vzorky vápence a cihlového obrusu. Pevnosti cementu s popílkem v průběhu celého vývoje byly srovnatelné s referenčním cementem CEM II. Po 60 dnech zrání dosáhla pevnost v ohybu pro cement s popílkem 8,2 MPa. Referenční cement dosáhl pevnosti 8,9 MPa, rozdíl je tedy nevýznamný.



Graf 1: Vývoj pevnosti v tahu za ohybu v čase.

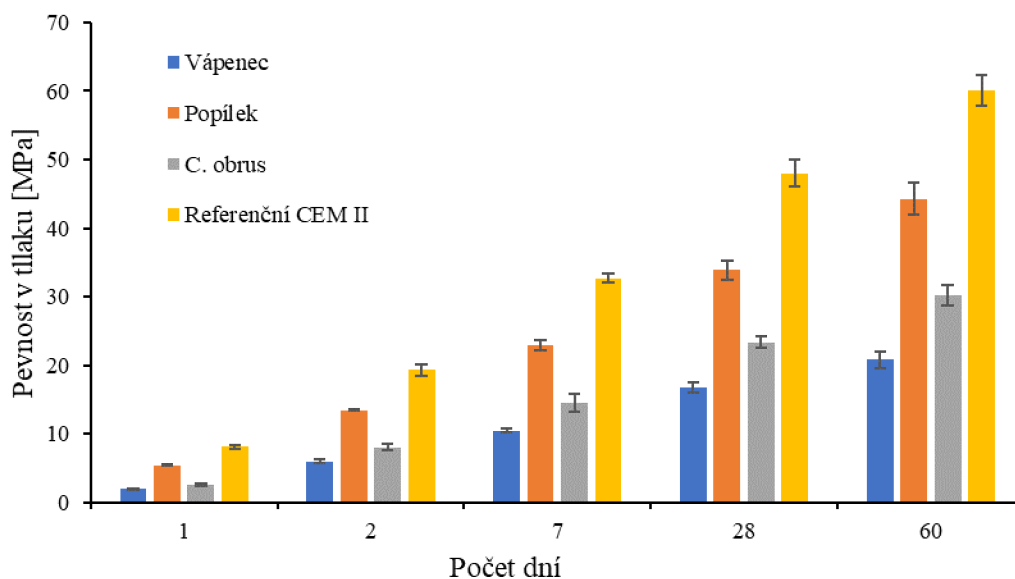
4.3.2 Pevnost v tlaku

Na polovinách zkušebních těles z předešlé zkoušky bylo provedeno stanovení pevnosti tlaku. Zkoušky byly prováděny na stejném přístroji, ale za použití jiného nástavce viz norma ČSN EN 196-1.

Tab.15: Hodnoty pevnosti v tlaku v MPa v závislosti na čase

Pevnost [MPa]	1 den	2 dny	7 dní	28 dní	60 dní
Vzorek s CaCO ₃	2,1	6,0	10,5	16,8	20,9
Vzorek s popílkem	5,4	13,5	22,9	33,9	44,3
Vzorek s cihl.obrusem	2,5	8,0	14,4	23,4	30,2
Referenční CEM II	8,1	19,3	32,7	48,0	60,1

Z výsledků v grafu 2 lze vyvodit podobné tendence, jako u pevnosti v tahu za ohybu, již od začátku nejmenší pevnost v tlaku vykazoval vzorek s vápencem, pak s obrusem a největší pevnosti z experimentálních cementů měl vzorek s popílkem. Postupem času se rozdíl mezi vzorkem s vápencem a obrusem zvětšoval, po 60 dnech dokonce činil 9 MPa. Po 28 dnech měli vzorky přibližně následující pevnosti v tlaku, vápenec – 17 MPa, popílek – 34 MPa, obrus – 23,5 MPa, referenční – 48 MPa. Jako nejvíce perspektivní z připravených vzorků se jeví cement s popílkem, již po 28 dnech dosahoval pevnosti dostatečných pro pevnostní třídu 32,5. Pevnost v tlaku tohoto vzorku po 60 dnech překročila 44 MPa.



Graf 2: Vývoj pevnosti v tlaku v čase.

4.4 Doby tuhnutí a objemová stálost

Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti experimentálních vzorků bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN 196-3. Referenční cement CEM II/B-M (V-LL) 32,5 R nebyl v tomto případě testován a byly použity data z jeho technického listu. Dle normy při provedení těchto zkoušek se připravuje cementová kaše o normální konzistenci. Pro přípravu takové kaše bylo provedení stanovení vhodného vodního součinitele za použití Vicatová přístroje. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 16.

Tab. 16: Vodní součinitel normální konzistence.

Vzorek cementu	w [-]
Vzorek s CaCO ₃	0,27
Vzorek s popílkem	0,32
Vzorek s c.obrusem	0,30

4.4.1 Počátek a konec tuhnutí

Počátek a konec tuhnutí jsou velice důležitými parametry cementů, protože jsou ukazatelem možnosti jejich zpracovatelnosti. V případě rychlého tuhnutí je nutné přidat látky zpomalující tento proces, v případě pomalého tuhnutí se přidávají urychlovače. Stanovení dob tuhnutí bylo provedeno na vzorcích cementové kaše připravené o normální konzistenci, za využití Vicatová přístroje. Výsledky byly zpracovány a shrnuty v tabulce 17. Z výsledku je patrné, že experimentální vzorky cementu mají počátek i konec tuhnutí blízké referenčnímu cementu. Liší se převážně intervalem tuhnutí, protože u experimentálních cementů čas mezi počátkem a koncem tuhnutí činil přibližně 30–50 minut. Nejrychlejší počátek tuhnutí měl cement s vápencem, naopak nejdéle počátek tuhnutí trval u cementu s cihlovým obrusem.

Tab.17: Počátek a konec tuhnutí cementů.

Vzorek cementu	Počátek [min]	Konec [min]
Vzorek s CaCO ₃	205	240
Vzorek s popílkem	215	235
Vzorek s c.obrusem	320	360
Referenční CEM II	248	357

4.4.2 Objemová stálost

Objemová stálost cementů byla stanovena metodou dle Chateliera. Výsledky byly zpracovány a shrnuty do tabulky 18. Pro objektivní vyhodnocení dat byla stanovena i objemová stálost referenčního cementu, protože výsledky se od dat v technickém listě mohou lišit. Z výsledků je patrné, že největší objemovou stálost mezi experimentálními cementy mají vzorky s popínkem a cihlovým obrusem. Jejich výsledky při srovnání s referenčním cementem jsou velice uspokojivé. Objemová stálost cementu s vápencem byla oproti jiným vzorkům výrazně menší.

Tab.18: Objemová stálost cementů

Vzorek cementu	[mm]
Vzorek s CaCO ₃	0,23
Vzorek s popínkem	0,16
Vzorek s c.obrusem	0,21
Referenční CEM II	0,07

4.5 Permeabilní metoda (Blaine)

Měrný povrch připravených cementů byl stanoven dvěma na sobě nezávislými metodami. První zkouška měrného povrchu byla provedena v souladu s normou ČSN EN 196-6. Druhou metodou pro stanovení byla metoda BET. Obecně není vhodné hodnoty získané těmito dvěma metodami porovnávat, protože měření probíhá na jiném principu. Lze, ale porovnat výsledky z hlediska poměrů, to bylo právě v této části provedeno.

4.5.1 Měrná hmotnost

Pro stanovení měrného povrchu permeabilní metodou je vyžadována znalost měrné hmotnosti vzorku. Stanovení bylo rovněž provedeno dle postupů normy ČSN EN 196-6 pyknometrickou metodou. Výsledky byly zpracovány do tabulky 19. Měrná hmotnost vzorků cementů byla rostoucí v následujícím pořadí: referenční, s popínkem, s cihlovým obrusem, s vápencem. Takový výsledek byl očekáván v souvislosti s tím, že vápenec má mezi těmito samotnými surovinami obecně největší měrnou hmotnost.

Tab.19: Měrná hmotnost cementů

Vzorek cementu	ρ [kg/m ³]
Vzorek s CaCO ₃	3 265
Vzorek s popínkem	2 935
Vzorek s c.obrusem	3 016
Referenční CEM II	2 896

4.5.2 Měrný povrch

Měrný povrch cementu je důležitý hned z několika důvodů. Velikost měrného povrchu má vliv na reaktivitu materiálu, platí, že větší měrný povrch umožňuje rychleji reagovat s vodou při vytváření hydratačních produktů. Dále také měrný povrch ovlivňuje zpracovatelnost cementu, spotřebu vody a další. Stanovení bylo provedeno permeabilní metodou dle Bleina. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 20. Experimentální cement Prestabu s cihelným obrusem má ze tří připravených vzorků nejnižší měrný povrch, který je zároveň srovnatelný s referenčním cementem CEM II. Vzorek s vápencem dle předpokladu měl hodnotu měrného povrchu největší.

Tab.20: Měrný povrch cementů

Vzorek cementu	S [m ² /kg]
Vzorek s CaCO ₃	612
Vzorek s popílkem	509
Vzorek s c.obrusem	489
Referenční CEM II	484

4.6 Měrný povrch – metoda BET

Tab.21: Měrný povrch cementů

Vzorek cementu	S [m ² /g]
Vzorek s CaCO ₃	3,774
Vzorek s popílkem	3,436
Vzorek s c.obrusem	3,028
Referenční CEM II	2,705

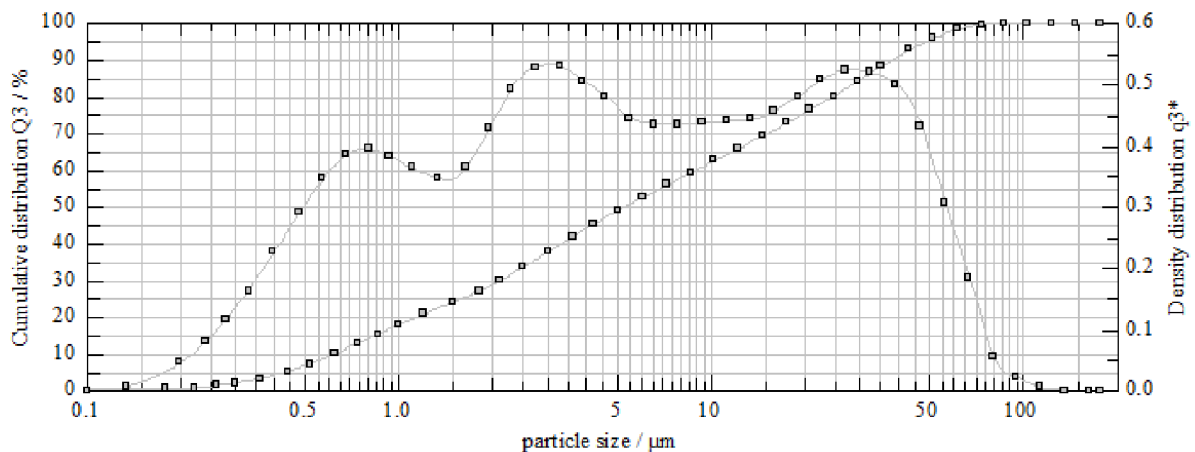
Měrný povrch vzorků byl stanoven také metodou BET. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 21. Nejmenší měrný povrch z experimentálních cementů byl naměřen u vzorku s cihlovým obrusem, poté následoval experimentální cement s popílkem a největší měrný povrch měl experimentální cement s vápencem. Z výsledků je patrné, že na měrný povrch cementu má vliv měrný povrch suroviny použité jako příměs. Hodnoty získané metodami BET a permeabilní metodou není vhodné přímo porovnávat, protože fungují na různém principu. Lze, však je porovnat dle poměrů. Výsledky obou metod ukazují stejné velikostní pořadí vzorků dle měrného povrchu. Na základě této skutečnosti, lze potvrdit správnost měření.

4.7 Distribuce velikosti částic

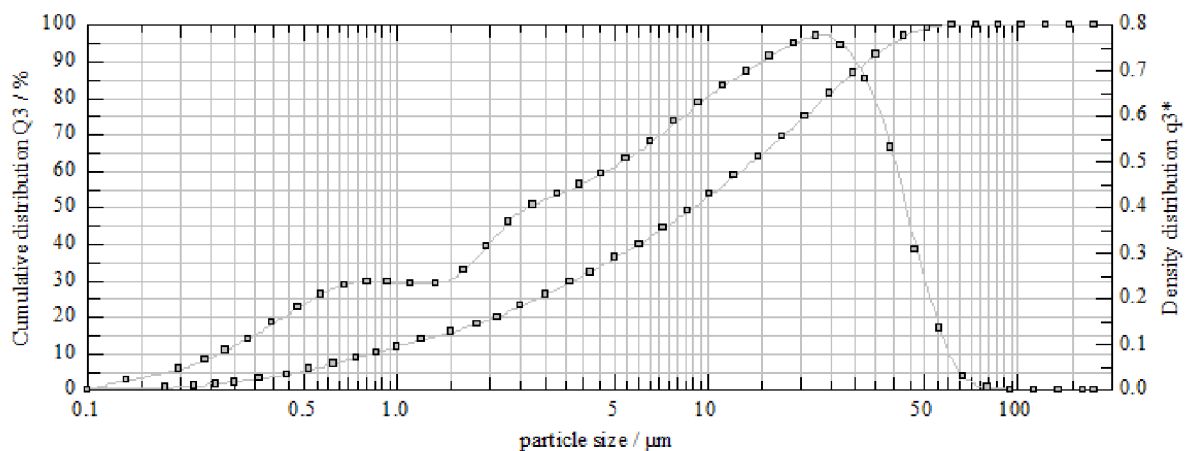
Stanovení velikosti částic bylo provedeno laserovou difrakční analýzou. Vzorové křivky distribuce velikosti částic pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny níže viz obrázky 20-23. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v tabulce 22. Oba experimentální cementy: s popílkem a cihlovým obrusem, a také referenční cement mají velice podobné výsledky. Střední velikost částic d_{50} těchto vzorků je podobná, kolem $9\ \mu\text{m}$. Výrazně se liší střední velikost částic u experimentálního cementu s vápencem.

Tab. 22: Distribuce velikosti částic ve vzorcích cementů.

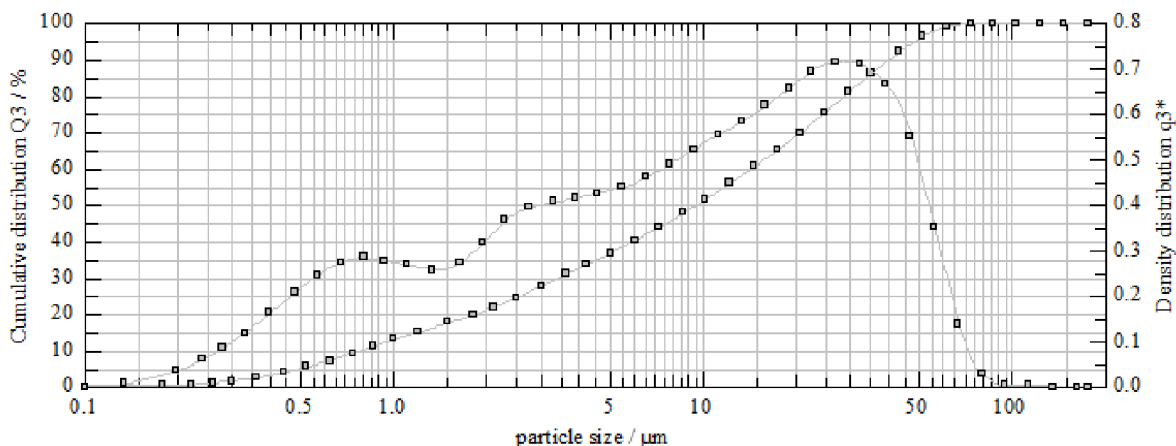
Vzorek cementu	d_{25} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	modus [μm]
Vzorek s CaCO_3	1,61	5,44	49,55	2,92
Vzorek s popílkem	2,79	9,02	51,23	22,51
Vzorek s c.obrusem	2,59	9,59	40,67	28,62
Referenční CEM II	2,70	8,31	47,85	22,51



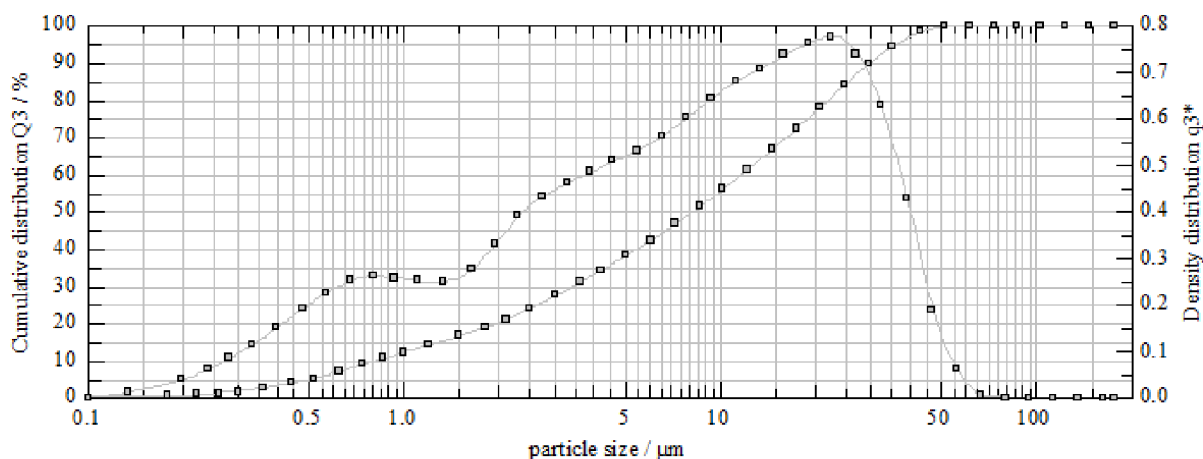
Obr. 20: Distribuční křivka pro vzorek Prestab + vápenc



Obr. 21: Distribuční křivka pro vzorek Prestab + popílek



Obr. 22: Distribuční křivka pro vzorek Prestab + cihlový obrus

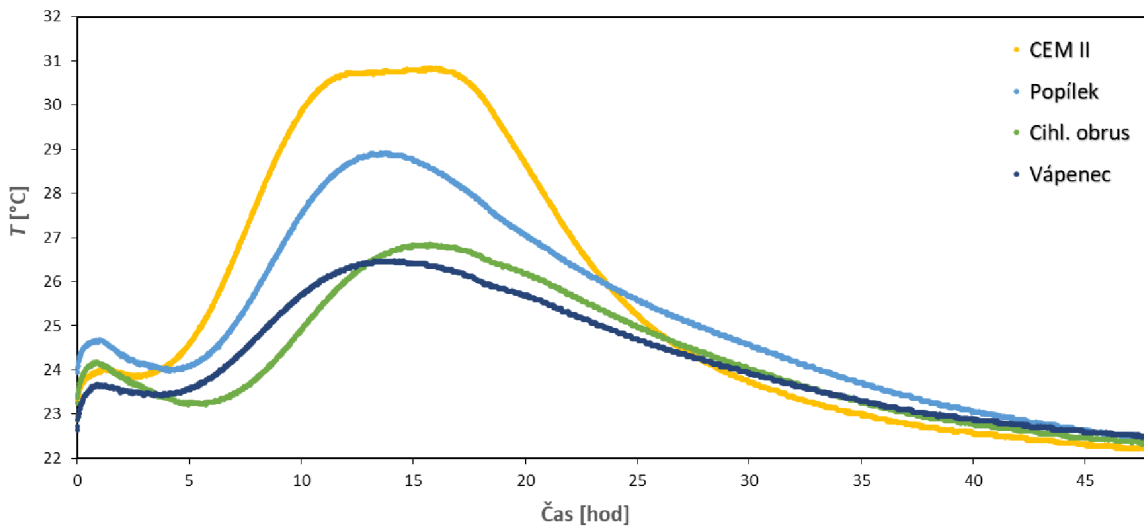


Obr. 23: Distribuční křivka pro vzorek CEM II/B-M (V-LL) 32,5 R

4.8 Hydratační teplo – Semiadiabatická metoda

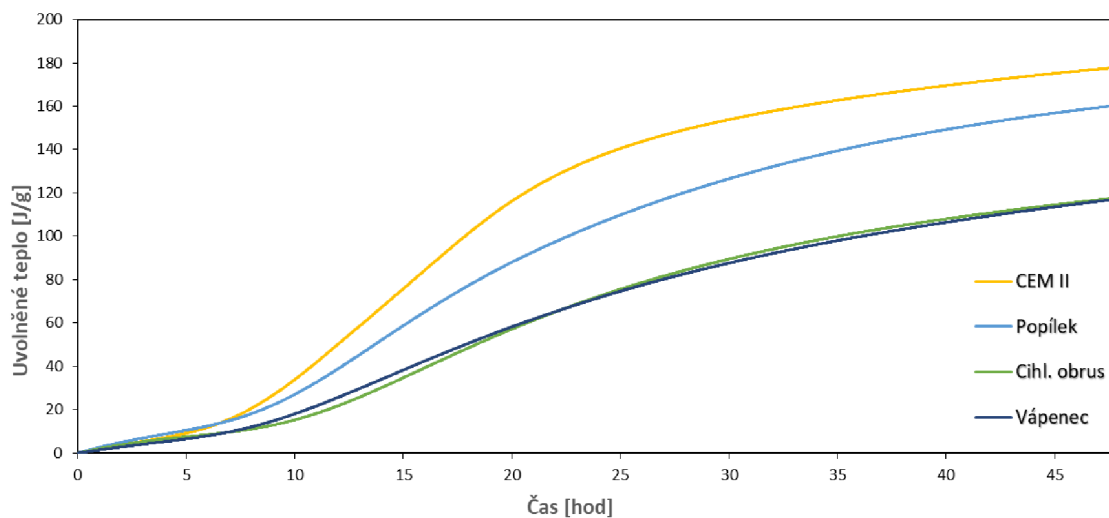
Zkouška stanovení hydratačního tepla experimentálních cementů byla provedena v souladu s normou ČSN EN 196–9. Výsledky měření jsou zpracovány do grafů 3 a 4. Uvolňující se hydratační teplo je projevem probíhajících hydratačních procesů. Již na první pohled křivka viz graf 3, měření obsahuje všechny fáze hydratace cementu. Indukční periodu, fázi tuhnutí a fázi ztvrdnutí. Vývoj tepla na začátku se projevil dočasným zvýšením teploty. Po kterém následovalo zpomalení hydratace v důsledku tvorby ettringitu. Prodleva zpomalení hydratace experimentálních cementů je větší než u cementu referenčního, pravděpodobně z důvodu většího obsahu chemosádrovce. V experimentu, se ale ověřuje možnost použití Prestabu jako regulátoru tuhnutí, složení lze v případě potřeby optimalizovat. V případě absence regulátoru tuhnutí, a tedy absence síranových iontů by docházelo k velmi rychlému ztvrdnutí směsi. Nárůst

teploty následující v řadu hodin naznačuje počátek fáze tuhnutí, ke kterému dochází v důsledku hydratace fáze C_3S . V průběhu nižších desítek hodin dochází k poklesu teploty, jedná se o fázi tvrdnutí cementu, kdy dochází k hydrataci C_2S .



Graf. 3: Záznam teploty hydratace v průběhu měření

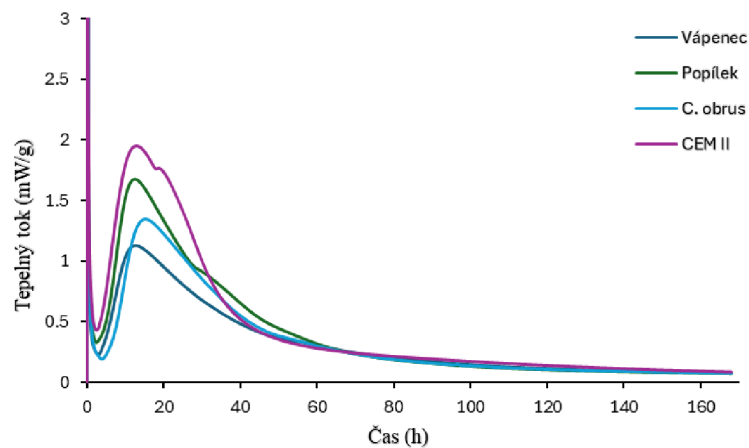
Z grafu 3 pro ověření Prestabu jako regulátoru tuhnutí je podstatná indukční perioda, která ukazuje průběh tvorby ettringitu a blokování hydratace kalciumaluminátů. Z výsledků je patrné, že retardace hydratace u experimentálních cementů byla velmi dobrá. Tzv. hlavní hydratační pík v grafu 3 a vývin hydratačního tepla v grafu 4 ukazují vliv příměsí na hydrataci cementu. Největší pucolánová aktivita se projevila u experimentálního cementu s popílkem, u cementů s vápencem a cihlovým obrusem byla slabší.



Graf. 4: Vývin hydratačního tepla vzorků v čase.

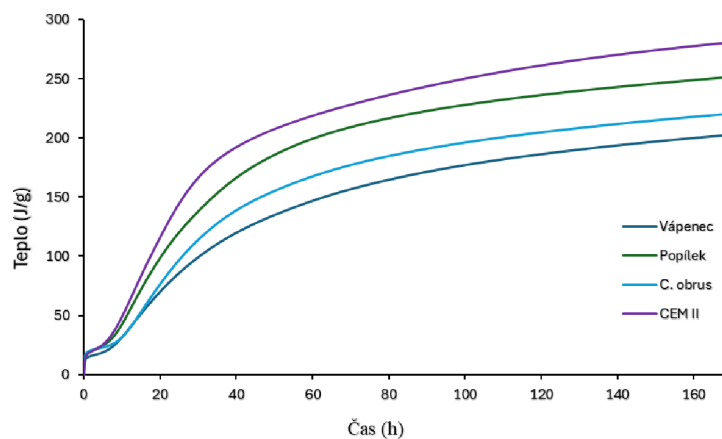
4.9 Hydratační teplo – Izotermní vodivostní kalorimetrická metoda

Měření hydratačního tepla izotermickou kalorimetrií bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN 196-11. Na začátku docházelo k hydrataci slínkové fáze C_2S , to je patrné z vysokého píku na začátku hydratace. Sádrovec přidaný jako regulátor tuhnutí do experimentálních cementů následně výrazně zpomalil hydrataci tvorbou ettringitu. To je patrné z poklesu tepelného toku na minimum. Poté postupně následovala fáze tuhnutí cementu, tvorba portlanditu a C-S-H sloučenin, hydratace C_3S fáze, přeměna ettringitu z původního trisulfátu na monosulfát a v rámci dnů pak řízena difúze. Při porovnání vzorků vyniká experimentální cement s popílkem, kde výraznější pucolánová reakce popílku se zde projevila vyšším píkem.



Graf 5: Křivky tepelného toku vzorků při hydrataci.

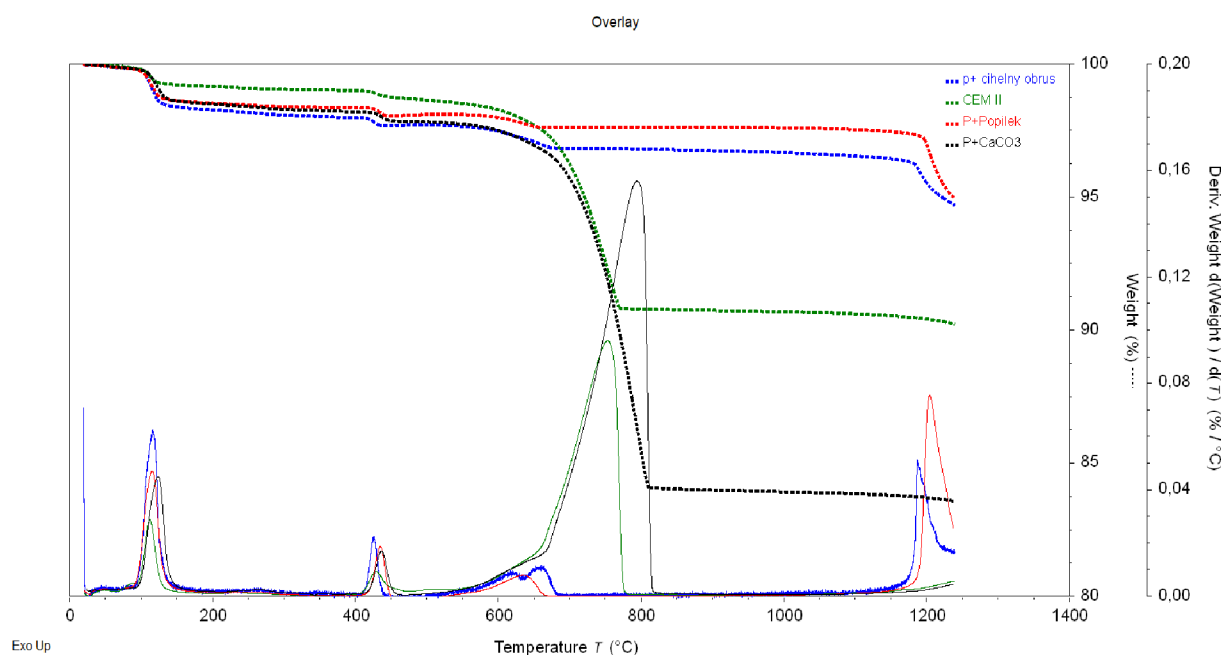
Podobná prodleva počátku tuhnutí všech cementů vč. referenčního v grafu 6 potvrzuje, že Prestab funguje v cementu jako regulátor tuhnutí. V kombinaci s dosaženými pevnostmi experimentální cement s popílkem vykazující nižší vývin teploty by mohl mít potenciální použití v masivních stavbách, kde je nižší vývin hydratačních teplot žádány.



Graf 6: Vývin hydratačního tepla vzorků v čase.

4.10 Termická analýza TG-DTA

Termická analýza umožňuje identifikovat fázové složení vzorku. Při vystavení teplotnímu programu dochází v průběhu měření k rozkladným reakcím, které lze analyzovat na základě hmotnostních nebo tepelných změn. Tyto změny se graficky projeví na záznamu termické analýzy. Testovány byli tři experimentální cementy a jeden referenční. Všechny 4 vzorky mají na začátku při teplotách od 150 °C stejný pík, ze znalosti chemického složení lze vyvodit, že probíhala dehydrataci sádrovců. Vzorky byly pře analýzou sušeny, takže nelze s jistotou říct, zda se jedná o dihydrát nebo hemihydrát. Další společný pík mají vzorky při teplotě 400 °C, kdy dochází k rozkladu portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na oxid vápenatý (CO_2) a vodu (H_2O). Portlandit vzniká při reakci slínkové fáze C_3S s vodou. Tyto vzorky sice nejsou po hydrataci, ale portlandit vzniká v malém množství i za účasti vzdušné vlhkosti. Rozdílné chování vzorků bylo pozorováno od teplot přibližně 600 °C, kde se již projevilo jejich vlastní složení. Od teploty 600 °C dochází k rozkladu vápence. Z malých píků na modré a červené křivce lze potvrdit, že obsah vápence je tam velice malý. Cihelný obrus v experimentálním cementu už byl jednou při pálení cihly vystaven vysokým teplotám, proto obsah vápence není tak vysoký. Experimentální cement s popílkem obsah CaCO_3 má také nevýznamný. U referenčního vzorku cementu je pík docela velký, což potvrzuje jeho složení, kdy v příměsi kromě popílku obsahuje i určité množství vápence. Největší pík byl zaznamenán u cementu, kde vápenec tvořil hlavní složku příměsi. Při teplotách od 1 200 °C dochází k rozkladu přítomného anhydritu na CaO a CO_2 .



Obr. 24: Grafický záznam termické analýzy.

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo nalezení možnosti zpracování a využití vysoce vlhkého sekundárního produktu z výroby titanové běloby. Produkt, který je ze své podstaty znečištěným chemosádrovecem byl nejprve podrobně analyzován řadou zkoušek s cílem charakterizace jeho složení a vlastností. Na základě získaných poznatků byl navržen a realizován postup zpracování této suroviny na práškové směsi, které byly následně použity jako příměsi do portlandských směsných cementů, kde by mohl Prestab fungovat jako regulátor tuhnutí.

Problém se zpracovatelností Prestabu byl vyřešen přidavkem suchého práškového materiálu do míchací nádoby s touto vlhkou surovinou. Jako suché práškové materiály byly vybrány vápenec, vysokoteplotní popílek a cihlový obrus. Tím bylo dosaženo výrazného zlepšení míchání a na výstupu byly získány směsi o vlhkosti přibližně 14 %. Pomletím těchto příměsí se slínkem v laboratorním mlýně byly připraveny tři vzorky cementů. Před mletím bylo nutné směsi Prestabu vysušit, aby nedocházelo k zalepování mlýnu. Bylo by, ale vhodné vyzkoušet mletí příměsí se slínkem přímo v provozu, protože je pravděpodobné, že by ve větším měřítku nutnost předsušení příměsí odpadala. Byly připraveny a testovány alternativní p-cementy, tak aby odpovídaly požadavkům normy ČSN EN 197-1 ed. 2. Pro více explicitní hodnocení vlastností připravených cementů byl zároveň testován referenční cement CEM II/B-M (V-LL) 32,5 R. Provedeny byly vybrané zkoušky podle norem ČSN EN 196. V první řadě byly testovány pevnostní charakteristiky připravených cementů. V průběhu 60 dní všechny vzorky vykazovaly postupný nárůst pevností, pro ucelený pohled by však bylo vhodné zjistit i dlouhodobější pevnosti po 90-ti a 180-ti dnech. Vzorky s přidavkem vápence a cihlového obrusu na počátku vykazovaly podobné pevnosti, ale po uplynutí několika týdnů se rozdíl výrazně zvětšil, což bylo způsobeno vyšší pucolánovou aktivitou cihelného obrusu. Nejlepších výsledků mezi připravenými cementy dosáhl vzorek Prestabu s popílkem, už po 28 dnech jeho pevnost v tlaku dosáhla 33 MPa a po 60 dnech překročila 45 MPa. Dále byly provedeny zkoušky objemové stálosti cementů, doby tuhnutí, měření měrného povrchu, stanovení průběhu hydratace a další. Výsledky stanovení dob tuhnutí a měření hydratačního tepla experimentálních cementů prokázaly účinnost Prestabu jako regulátoru tuhnutí. Rychlost tuhnutí připravených cementů byla srovnatelná s referenčním cementem.

Na základě poznatků získaných v experimentální části této práce, kde byl Prestab použit jako regulátor tuhnutí prokázal velmi dobré výsledky. Materiál má veliký potenciál pro využití v cementářském průmyslu. Proto by bylo vhodné se dále tímto materiálem z hlediska výzkumu zabývat a ověřit výsledky této diplomové práce ve výrobní praxi.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ROVNANÍKOVÁ, Pavla a MALÝ, Josef. *Stavební chemie: Přednášky : [Určeno pro posl. fak. staveb. VUT v Brně]*. Učební texty vysokých škol. Brno: CERM, 1994. ISBN isbn80-85867-39-7.
- [2] Sustainable Management of Construction and Demolition Materials. *EPA - United States environmental protection agency* [online]. aktualizace 23.1.2024. Available at: <https://www.epa.gov/smm/sustainable-management-construction-and-demolition-materials>
- [3] KOLÁŘ, Ladislav. 1969. *Popílky a možnost jejich využití*. Praha: Práce.
- [4] FEČKO, Peter. 2003. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita.
- [5] MARINA KHOLOMYEVA, 2018. Ve světě na výhody použití elektrarenských popílku už přišli. A jak jsme na tom my? *Prumyslovaekologie.cz* [online] 2018 [cit. 2023-12-01]. Dostupné z: <https://www.prumyslovaekologie.cz/info/ve-svete-na-vyhody-pouziti-elektrearskych-popilku-uz-prisli-a-jak-jsme-na-tom-my->
- [6] <https://stavba.tzb-info.cz/cihly-bloky-tvarnice/18458-vlastnosti-fluidnich-elektrearskych-popilku-s-ohledem-na-jejich-pouzitelnost-ve-vyrobe-palenyh-staviv>
- [7] MALHOTRA, V a P MEHTA. High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories. 2nd ed. Ottawa: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, 2005, xi, 120 s. ISBN 09-731-5072-6.
- [8] https://www.researchgate.net/publication/287322847_A_material_for_substructure_and_road_works_Mechanical_characteristics_of_pozzolana_fly_ash_from_thermal_power_plant_of_iasi_Romania
- [9] US EPA, OAR. Effects of Acid Rain. *www.epa.gov* [online]. 2016-03-16 [cit. 2024-01-08]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/acidrain/effects-acid-rain>
- [10] MAGAINO, S., 1997. Corrosion rate of copper rotating-disk-electrode in simulated acid rain. *Electrochimica Acta* [online]. **42**(3), 377-382 [cit. 2024-01-10]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/S0013-4686(96)00225-3
- [11] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN, 2003. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN isbn80-7080-517-x.

- [12] KRATOCHVÍL, J. Alternativní kameniva na bázi druhotných surovin z energetického průmyslu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 94 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [13] <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/bez-zarazeni/2560-energoadrovec>
- [14] Mokrý vápencová vypírka spalin [online]. [cit. 2024-01-01]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedieenergetiky/02/vypirka_5.html
- [15] BARTA, Rudolf, 1961. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd.
- [16] ŠILER, Pavel. *Studium vlivu přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2009.
- [17] BROWN, George Ingham, 1982. *Úvod do anorganické chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.
- [18] ALI, Imran, Mohd SUHAIL, Zied A. ALOTHMAN a Abdulrahman ALWARTHAN, 2018. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Advances* [online]. **8**(53), 30125-30147 [cit. 2024-01-15]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA06517A
- [19] SLÁNSKÝ, Bohuslav, 1973. *Technika v malířské tvorbě (malířský a restaurátorský materiál)*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.
- [20] KALEDOVÁ, Andrea, 2003. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice. ISBN 80-7194-576-5.
- [21] EUROPEAN COATINGS, 2022. *Recent and current developments in the titanium dioxide market* [online]. 2022 [cit. 2024-01-19]. Dostupné z: <https://www.european-coatings.com/news/markets-companies/recent-and-current-developments-in-the-titanium-dioxide-market/>
- [22] CHEMANALYST, 2023. Titanium Dioxide Market Analysis: Industry Market Size, Plant Capacity, Production, Process, Operating Efficiency, Demand & Supply, End-User Industries, Foreign Trade, Sales Channel, Regional Demand, Company Share, Manufacturing Process, 2015-2035 [online]. 09.2023 [cit. 2024.01.25]. Dostupné z: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/titanium-dioxide-market-599>

- [23] BROWN, Jerri, ed. *Titanium Dioxide: Chemical Properties, Applications and Environmental Effects*. New York: Nova Science Publishers, Inc. † New York, 2014. ISBN: 978-1-63321-391-3.
- [24] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC, 1991. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 80-85113-39-2.
- [25] WINKLER, Jochen. *Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage 2*. revised edition. Hanover, Germany: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2012. ISBN 978-3-86630-833-6.
- [26] https://arquivo.pt/wayback/20110124235702/http://www.huntsman.com/pigments/Media/Manufacture_and_Generals_Properties.pdf
- [27] LI, Yu; LEI, Ying; ZHANG, Li-bo; PENG, Jin-hui a LI, Chang-long, 2011. Microwave drying characteristics and kinetics of ilmenite. Online. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Roč. 21, č. 1, s. 202-207. ISSN 10036326. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60700-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60700-0). [cit. 2024-01-28].
- [28] KUNDRÁT, Ladislav, 2003. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby*. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko - technologická, Katedra anorganické technologie.
- [29] <https://odpady-online.cz/precheza-nasla-odbyt-pro-materialy-ktere-byly-drive-odpady/>
- [30] <https://www.precheza.cz/cz/produkty/fepren>
- [31] Mokrý vápencová vypírka spalin [online]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedieenergetiky/02/vypirka_5.html
- [32] SMIRNOV, Pavel. Možnosti využití zatím nevyužívaných sekundárních produktů z výroby titanové běloby. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139546>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.
- [33] ZAPLETAL, Vratislav, Josef ROSA a Vojtěch MENCL. *Stavební látky*. Brno: Ediční středisko VUT Brno, 1991. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0260-1.

- [34] ČSN EN 197-1 ED.2 (722101) Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Praha: Český normalizační institut, 2012.
- [35] <https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/>
- [36] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.37
- [37] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. upravené vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury ALFA, 1988.
- [38] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [39] <https://www.prumyslovaekologie.cz/info/vyroba-cementu-muze-byt-levnejsi-i-ekologictejsi>
- [40] <https://www.ebeton.cz/wp-content/uploads/2021-1-04.pdf>
- [41] HARMÁČEK, Josef. *Stavební pojiva*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1961.
- [42] KURDOWSKI, Wiesław. *Cement and concrete chemistry*. Dordrecht: Springer, c2014. ISBN 978-94-007-7944-0.
- [43] https://homel.vsb.cz/~khe0007/Predmety/Stavebni%20hmoty/Prednaska_c.6.pdf
- [44] KNOTOVÁ, Bc. Kateřina. *Vliv aktuálně používaných plastifikačních přísad na hydratační teplotu betonu*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
- [45] KRAUSE, Felix, Bernhard RENNER, Frederik COPPENS, Jan DEWANCKELE a Matthias SCHWOTZER. Reactivity of Gypsum-Based Materials Subjected to Thermal Load: Investigation of Reaction Mechanisms. *Materials* [online]. 2020, 13(6) [cit. 2024-04-22]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13061427
- [46] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.

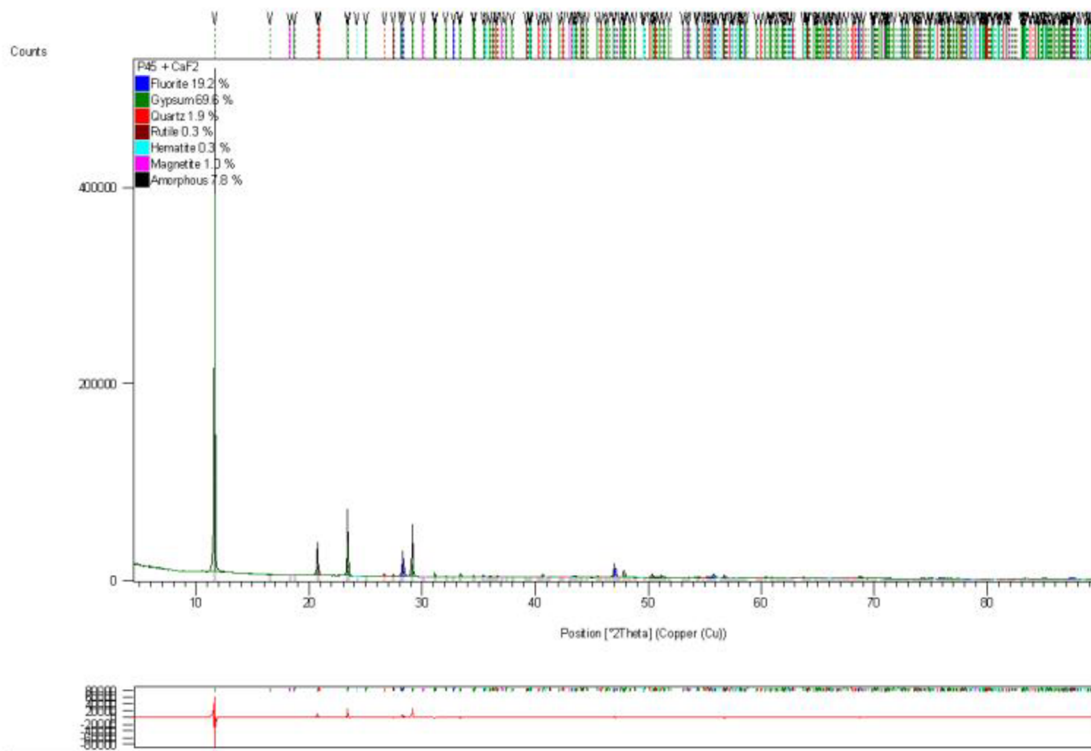
- [47] Nanospec handheld XRF [online].. Dostupné z:
http://www.handheldxrf.com.au/technology_handheld_xrf.php
- [48] BLAŽEK, Antonín. *Termická analýza*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1972.
- [49] <https://shop.tbm.com.my/products/kitchenaid-5ksm150psbph-stand-mixer-artisan-tilt-head-stand-4-8l-bird-of-paradise>
- [50] ČSN EN 196-1: Metody zkoušení cementu. Část 1 – Stanovení pevnosti. Praha: Český normalizační institut, 2016.
- [51] ČSN EN 196-3: Metody zkoušení cementu. Část 3 – Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti. Praha: Český normalizační institut, 2017.
- [52] <http://www.jip-tech.cz/Home/CementTest>
- [53] <http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/zkousky-cementu-do-betonu>
- [54] ČSN EN 196-6: Metody zkoušení cementu – Část 6: Stanovení jemnosti mletí. Praha: Český normalizační institut, 2010.
- [55] ČSN EN 196-9: Metody zkoušení cementu – Část 9: Stanovení hydratačního tepla – Semiadiabatická metoda. Praha: Český normalizační institut, 2010.
- [56] ČSN EN 196-11: Metody zkoušení cementu – Část 9: Stanovení hydratačního tepla – Izotermní vodivostní kalorimetrická metoda. Praha: Český normalizační institut, 2019.
- [57] REZAN, Sheikh Abdul, Guangqing ZHANG a Oleg OSTROVSKI. Carbothermal Reduction and Nitridation of Ilmenite Concentrates. *ISIJ International* [online]. 2012, **52**(3), 363-368 [cit. 2024-03-25]. ISSN 0915-1559. Dostupné z: doi:10.2355/isijinternational.52.363
- [58] <https://www.precheza.cz/cz/produkty/prestab>

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C ₂ S	dikalciomsilikát
C ₃ S	trikalciomsilikát
C ₄ AF	tetrakalciumaluminoforit
C ₃ A	trikalciumaluminát
UV	ultrafialové záření
CH	hydroxid vápenatý, portlandit
C-S-H	kalcium – silikát – hydrát
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescence
BET	BET analýza

8 PŘÍLOHY

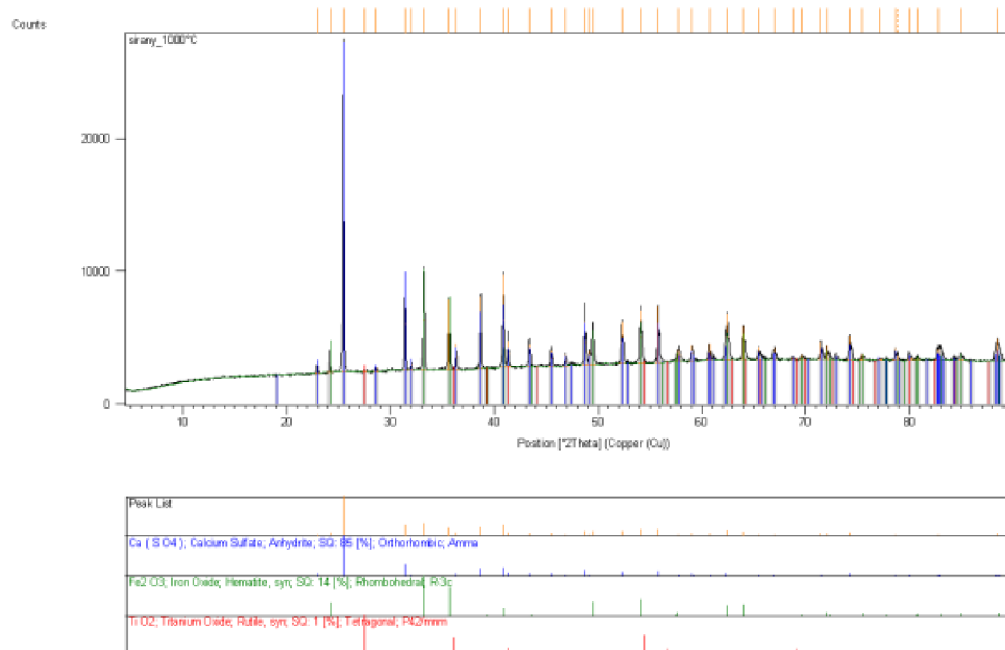
Date: 3/11/2024 Time: 8:31:19 AM File: P45 + CaF2 User: lab0009



Page: 1 of 1

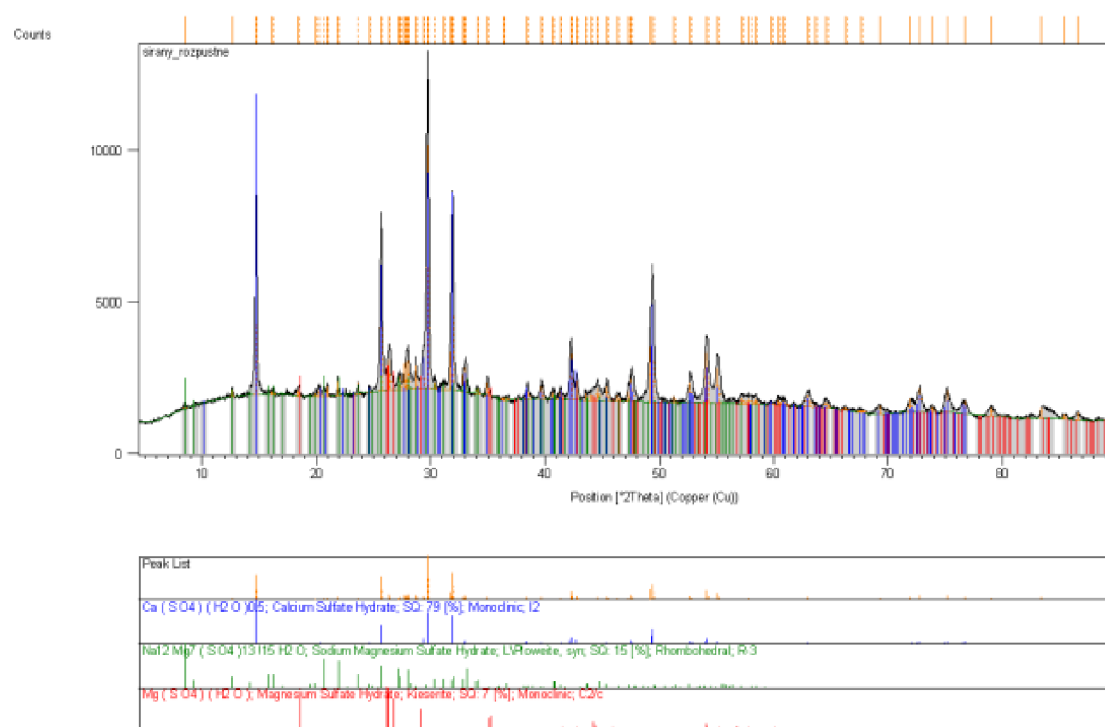
Obr. 24: Difraktofram stanovení vzorku Prestabu

Date: 12/8/2023 Time: 9:49:42 AM File: sirany_1000°C User: lab0009



Page: 1 of 1

Obr. 25: Difraktofram stanovení Prestabu po vyžhání



Obr. 26: Difraktogram stanovení rozpustných látek v Prestabu