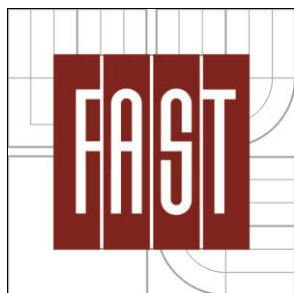


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT  
A DÍLCŮ

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

POTENCIÁLNÍ NÁHRADA VYSOKOPECNÍ STRUSKY  
VE SMĚSNÝCH PORTLANDSKÝCH CEMENTECH  
POTENTIAL REPLACEMENT OF BLAST FURNACE SLAG IN BLENDED PORTLAND CEMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

EVA HLAVINKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2012



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

**Student** Eva Hlavinková

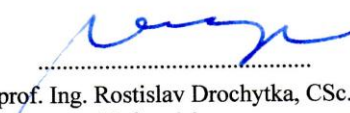
**Název** Potenciální náhrada vysokopecní strusky ve směsných portlandských cementech

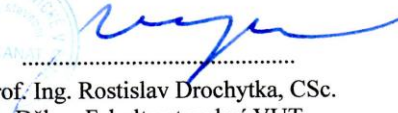
**Vedoucí bakalářské práce** prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

**Datum zadání bakalářské práce** 30. 11. 2011

**Datum odevzdání bakalářské práce** 25. 5. 2012

V Brně dne 30. 11. 2011

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

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



### **Podklady a literatura**

Dílčí zpráva záměru VVZ MSM 0021630511 - DT1 2008,2009,2010

DUDA, H., W., Cement Data-book, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975

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

VAVŘÍN, F., Maltoviny, 3. vydání. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987.

ŠAUMAN, Z., Maltoviny I, VUT v Brně, 1993

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

### **Zásady pro vypracování**

Práce je zaměřena na hledání potenciálních substituentů strusky při výrobě směsných portlandských cementů. Při hledání se zaměřte primárně na využití druhotných surovin, jako jsou např. betonové recykláty, prachové podíly z výroby drčeného kameniva aj.

V rámci práce proveďte:

- Rešerši v oblasti průzkumu možných hydraulických schopností látek substituujících strusku, a to na základě dostupné zahraniční a tuzemské literatury a poznatků z dřívějších etap výzkumu v dané problematice na ústavu THD.
- metodika práce
- výběr potenciálních náhrad za strusku; provedení kompletního chemicko-mineralogického rozboru a dále stanovení všech potřebných fyzikálně-chemických a fyzikálně-mechanických parametrů
- laboratorní příprava směsného cementu s použitím vybraného substituentu; vyhodnocení mineralogického složení, studium hydratace, stanovení technologických vlastností a porovnání s normovými požadavky
- zpracování získaných výsledků, závěrečné shrnutí

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4.

### **Předepsané přílohy**

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací



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

## **Anotace**

Předkládaná bakalářská práce se zabývá možnostmi substituce vysokopecní strusky při výrobě směsných portlandských cementů. Pozornost je zaměřena na druhotné suroviny, primárně na prachové podíly z výroby drceného kameniva, přičemž je posuzován jejich vliv na vlastnosti výsledného směsného pojiva.

## **Klíčová slova**

Portlandský cement, směsný cement, vysokopecní struska, fluidní popílek, vysokoteplotní popílek, drcené kamenivo, odprašky, provzdušňovací přísada, plastifikační přísada

## **Abstract**

This thesis deals with the possibilities of substitution of blast furnace slag in production of blended portland cements. Attention is focused on secondary raw materials, especially fine fractions from production of crushed aggregates, whereas their impact on the properties of final blended binder is assessed.

## **Keywords**

Portland cement, blended cement, blast furnace slag, fluidized bed combustion ash, fly ash, crushed aggregates, stone dust, air-entraining agent, plasticizer agent

### **Bibliografická citace VŠKP**

HLAVINKOVÁ, Eva. *Potenciální náhrada vysokopecní strusky ve směsných portlandských cementech*. Brno, 2012. 64 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

**Prohlášení:**

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

V Brně dne 22. 5. 2012

.....  
Eva Hlavinková

**Poděkování:**

Na tomto místě chci poděkovat zejména paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc., za odborné a pedagogické vedení, dále pak Ing. Dominiku Gazdičovi, PhD. a všem zaměstnancům z ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomáhali.

# OBSAH

<b>Úvod</b>	<b>10</b>
<b>I. Teoretická část</b>	<b>11</b>
<b>1. CEMENT</b>	<b>11</b>
1.1 Portlandský cement	11
1.2 Historie portlandského cementu	11
1.2.1 Cement v českých zemích	11
1.3 Rozdělení cementů	12
1.4 Suroviny pro výrobu portlandského slinku	13
1.4.1 Základní suroviny	13
1.4.2 Korekční suroviny	14
1.4.3 Zušlechťující přísady	14
1.5 Návrh surovinové směsi pro výpal portlandského slinku	15
1.6 Etapy vzniku portlandského slinku	17
1.7 Mineralogické složky slinku a hydratace slinkových minerálů	19
1.7.1 Hlavní fáze a jejich hydratace	20
1.7.2 Vedlejší složky a jejich hydratace	23
1.8 Technologie výroby portlandského cementu	24
1.8.1 Možné způsoby výroby	24
1.8.2 Suchý způsob výroby	24
1.8.3 Úprava suroviny	25
1.8.4 Výpal	26
1.8.5 Mletí cementu	30
1.8.6 Skladování, balení a expedice cementů	30
<b>2. SMĚSNÉ CEMENTY</b>	<b>30</b>
2.1 Portlandský směsný cement s vápencem	32
<b>3. STRUSKA</b>	<b>33</b>
3.1 Chemické složení strusky	34
3.2 Mineralogické složení strusky	35
3.3 Hydraulická vysokopecní strusky a její hydratace	36
3.4 Vliv přídavku strusky na cement	37
<b>4. POPÍLEK</b>	<b>38</b>



4.1	Spalování	38
4.2	Vlastnosti popílků	39
4.3	Vysokoteplotní popílek	40
4.4	Fluidní popílek	40
4.5	Vliv přísady popílků na cement	41
<b>5.</b>	<b>KAMENIVO</b>	<b>42</b>
5.1	Prosívka	42
5.2	Kamenivo z lomu Předklášteří	43
5.2.1	Geologické určení	43
5.3	Kamenivo z lomu Lomnička	43
<b>II.</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>45</b>
	<b>Cíl práce</b>	<b>45</b>
<b>1.</b>	<b>METODIKA</b>	<b>45</b>
<b>2.</b>	<b>POSTUP PRACÍ</b>	<b>46</b>
2.1	Vlastnosti odprašků	46
2.2	Vlastnosti cementů pro zdění	47
<b>3.</b>	<b>POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE</b>	<b>48</b>
3.1	Použité suroviny	48
3.2	Použité přístroje	48
<b>4.</b>	<b>VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ</b>	<b>51</b>
4.1	Vlastnosti odprašků	51
4.1.1	Mineralogické složení	51
4.1.2	Fyzikální vlastnosti	53
4.2	Vlastnosti cementů pro zdění	55
4.2.1	Technologické vlastnosti základních cementů pro zdění na pastách	55
4.2.2	Technologické vlastnosti modifikovaných cementů pro zdění na maltách	57
<b>5.</b>	<b>DISKUZE VÝSLEDKŮ</b>	<b>58</b>
	<b>Závěr</b>	<b>59</b>
	Seznam použité literatury	60
	Seznam tabulek	63
	Seznam obrázků	64

## Úvod

Vysokopecní struska, pro cementářský průmysl významný odpadní produkt, se v posledních letech stává surovinou nedostatkovou a ekonomicky nevýhodnou. Tento stav je zapříčiněn nejen její rostoucí cenou v důsledku zvyšování uplatnění i v dalších průmyslových odvětvích, ale taktéž její sníženou produkcí následkem nedávné ekonomické krize. Uvedené aspekty proto vedou ke snaze nalézt jiné vhodné materiály z kategorie odpadů, které by strusku při výrobě směsných cementů plnohodnotně nahradily. Jedná se o látky se specifickou vlastností, potenciálně kompenzující přínos strusky v podobě její latentní hydraulicity, a to svou pucolanitou, případnou zbytkovou hydraulitou či vysokým měrným povrchem, umožňujícím katalyzovat hydratační proces portlandského slinku.

Pucolánovou aktivitu vykazují vysokoteplotní popílký, v současnosti však vzrůstá i navzdory doposud nedostatečně prověřeným vlastnostem také užití popílků fluidních. Předpokládaným nositelem zbytkové hydraulicity je pak betonový recyklát, u něž se uvažuje možný příspěvek k pevnostem na základě aktivace nezhydratovaných slinkových zrn.

V dané problematice se však výhodnou alternativou jeví zejména potenciál podsítné frakce vznikající při výrobě stavebního kameniva, a to zejména z hlediska využití jejích předností při modifikaci speciálních druhů cementových pojiv.

# I. Teoretická část

## 1. CEMENT

### 1.1 Portlandský cement

Portlandský cement je hydraulické práškové pojivo vzniklé výpalem jemně rozemleté anorganické surovinové směsi specifického složení, které se po smíchání s vodou stává plastickým a následně tuhne, tvrdne a nabývá dostatečné pevnosti za současné změny svého chemicko-mineralogického složení, a to nejen na vzduchu, ale i pod vodou. Toto hydraulické tvrdnutí je důsledkem hydratace vápenatých silikátů a aluminátů.

### 1.2 Historie portlandského cementu

Již ve starověku byly známy a využívány hydraulické vlastnosti cementu, znovuobjeven byl však až počátkem 18. století a bylo zapotřebí desítek let vývoje a shromažďování poznatků k tomu, aby získal dnešní podobu.

Maltovina, kterou používali ke stavbám staří Římané, byla tvořena směsí vápna a sopečného popela (pucolánů) a dosahovala vysoké kvality. Odtud se vžilo označení římský, později románský cement pro maltovinu obdobných charakteristik, přičemž v průběhu času přetrvávaly snahy o jejich dosažení či zdokonalení. V 18. století John Smeaton zjistil, že cement připravený z vápna pocházejícího z měkkých, jíly silně znečištěných vápenců vykazuje lepší vlastnosti než při užití v té době upřednostňovaného vápna z vápenců co nejčistších. Optimální poměry složek pro výrobu tehdejšího cementu pak určil Louis Joseph Vicat, a to na základě chemického rozboru.

Za vynálezce portlandského cementu je však považován skotský zedník John Aspdin, který si nechal r. 1824 udělit patent na výrobek nazvaný podle podobnosti s vysocejakostní horninou nacházející se v jihoanglickém Portlandu.

Na základě dalších chemických a mineralogických výzkumů poté nastal výrazný technologický rozvoj cementářství a s ním související rozmanitost produktů. [2]

#### 1.2.1 Cement v českých zemích

V českých zemích má výroba maltovin bohatou historii – v 18. století nabyla na významu produkce maltoviny zvaná Pasta di Praga, skutečný rozvoj však nastal až po r. 1860, kdy Ferdinand Bárta započal první výrobní pokusy, které vyústily ve výstavbu první

cementárny na našem území, a to v Praze – Podolí v r. 1868. [3]

V současné době je výroba cementu na našem území zajišťována čtyřmi výrobci, které sdružuje Svaz výrobců cementu České republiky, uskupení založené r. 2002. Jmenovitě se jedná o šest provozů: cementárny v Mokré, v Králově Dvoře a Radotíně, náležící společnosti Českomoravský cement, nástupnická společnost, a.s., jež je součástí koncernu Heidelberg Cement Group, dále pak cementárna v Prachovicích spadající pod koncern Holcim a Cement Hranice, a cementárna Čížkovice jako součást koncernu Lafarge Cement. [5]

### 1.3 Rozdělení cementů

Na základě odlišných vlastností jednotlivých cementů plynoucích z různého chemicko-mineralogického složení slínku a dalších kritérií byla provedena následovná rozdělení:

Norma *ČSN EN 197 – 1 – Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné užití* vyčleňuje dle chemické povahy převažující aktivní složky cementy:

- křemičitanové (portlandské)
- hlinitanové
- jiné

a podle směsnosti rozeznává 5 hlavních skupin cementu:

- CEM I – portlandský cement
- CEM II – portlandský cement směsný
- CEM III – vysokopecní cement
- CEM IV – pucolánový cement
- CEM V – směsný cement,

přičemž na základě množství jednotlivých vedlejších složek a jejich poměru k portlandskému slínku pak norma definuje 27 jmenovitých druhů cementu pro obecné užití.

V ČSN EN 196 – 1 jsou pak uvedeny 3 normalizované pevnostní třídy cementu – 32,5, 42,5, 52,5 – kde dané číslo vyjadřuje pevnost v tlaku po 28 dnech hydratace. Tato norma rovněž přiřazuje cementům s vysokými počátečními rychlostmi označení R a N cementům s normální rychlostí hydratace.

**Tab. 1: 27 výrobků skupiny cementů pro obecné užití definovaných normou ČSN EN 197-1**

Hlavní druhy	Označení 27 výrobků (druhy cementů pro obecné použití)		Složení (poměry složek podle hmotnosti) <sup>a)</sup>										Doplňující složky			
			Hlavní složky													
			Slínek	Vysoko-pecní struska	Křemičitý úlet	Pucolány přírodní	Pucolány přírodní kalc.	Popílky křemičité	Popílky vápenaté	Kalc. břidlice	Vápenec - obsah TOC max. 0,5 %	Vápenec - obsah TOC max. 0,2 %				
K	S	D <sup>b)</sup>	P	Q	V	W	T	L	LL							
CEMI	Portlandský cement	CEMI	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
CEMII	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	Portlandský pucolánový cement	CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5		
	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5		
	Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5		
	Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5		
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5		
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5		
	Portlandský směsný cement <sup>c)</sup>	CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5		
		CEM II/A-M	80-94	6-20										0-5		
CEMIII	Vysokopecní cement	CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5		
		CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
CEMIV	Pucolánový cement <sup>c)</sup>	CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM IV/A	65-89	-	6-20										0-5	
CEMV	Směsný cement <sup>c)</sup>	CEM IV/B	45-64	-	21-35										0-5	
		CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30										0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50										0-5

- Hodnoty v tabulce se vztahují k součtu všech hlavních a doplňujících složek (v cementu je ještě nezbytné množství síranu vápenatého a případně přísady).
- Obsah křemičitého úletu je omezen do 10%.
- Hlavní složky použité v těchto cementech (mimo slínku) musí být deklarovány v označení cementu.

## 1.4 Suroviny pro výrobu portlandského slínku

Složky suroviny pro výrobu portlandského slínku, jenž po reakci s vodou dává vzniknout hydratačním zplodinám, musejí vyhovovat po chemické, mineralogické i technologické stránce a lze je rozdělit do 3 hlavních skupin: základní, korekční a zušlechťující. [4]

### 1.4.1 Základní suroviny

Jedná se o vápenatou složku, tedy různé druhy vápenců vnášející do směsi dostatek CaO, a hydraulickou složku, kam řadíme zeminy, zajišťující přítomnost hydraulických oxidů.

#### Vápenec

Za nejvhodnější se považují vápence měkké a snadno melitelné, ideálně natolik hydraulické, aby již nebylo nutné dodávat další složky obsahující SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tomu odpovídá 76-78% obsah  $\text{CaCO}_3$ . Důležitá je rovněž homogenita pro zajištění dostatečné reaktivity; optimální velikost částic je 5 až 20  $\mu\text{m}$ . Nehomogenní vápence je nezbytné domílat. [1]

Vápence vedle  $\text{CaCO}_3$  obsahují i další složky, jejichž obsah je nutné kontrolovat z důvodu negativního vlivu na výsledný slínek. Jedná se mimo jiné o  $\text{MgO}$  (max. 7 %),  $\text{MnO}$  (max. 0,3 %),  $\text{S}$  (max. 1 %),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (max. 0,1 %), alkálie v podobě  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  (max. 0,5 %), křemen, anhydrit či sádrovec. [4]

## **Zeminy**

V případě, že hydraulické oxidy nejsou přítomny již ve vápenci, vnášejí se do surovinové směsi prostřednictvím hlín, slínů, jílu, břidlic či lupků. Ty jsou tvořeny různými druhy jílových minerálů patřících do šesti skupin, kterými jsou: skupina kaolinitu, montmorillonitu, illitu, palygarskitu, chloritů, slíd a amfibolů, čímž je determinována jejich použitelnost. Významným ukazatelem je mimo jiné obsah alkálií v zemině a velikost jílových částic, přičemž nejreaktivnějšími pro výrobu cementu jsou částice velikosti 0,0001 až 0,01 mm.

### **1.4.2 Korekční suroviny**

Tyto složky jsou připadávány tehdy, neobsahuje-li surovina žádoucí komponent či jej obsahuje v nedostačujícím množství. Při nedostatku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se jedná o bauxit, v případě  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to mohou být kyzové výpražky nebo železné rudy; křemičitý písek, Si-látky a křemelina pro korekci suroviny chudé na  $\text{SiO}_2$  a při potřebě korekce  $\text{CaO}$  je doplňkovou složkou vápenec, přičemž lze využít rovněž podsítné frakce po jeho zpracování. [6]

### **1.4.3 Zušlechťující přísady**

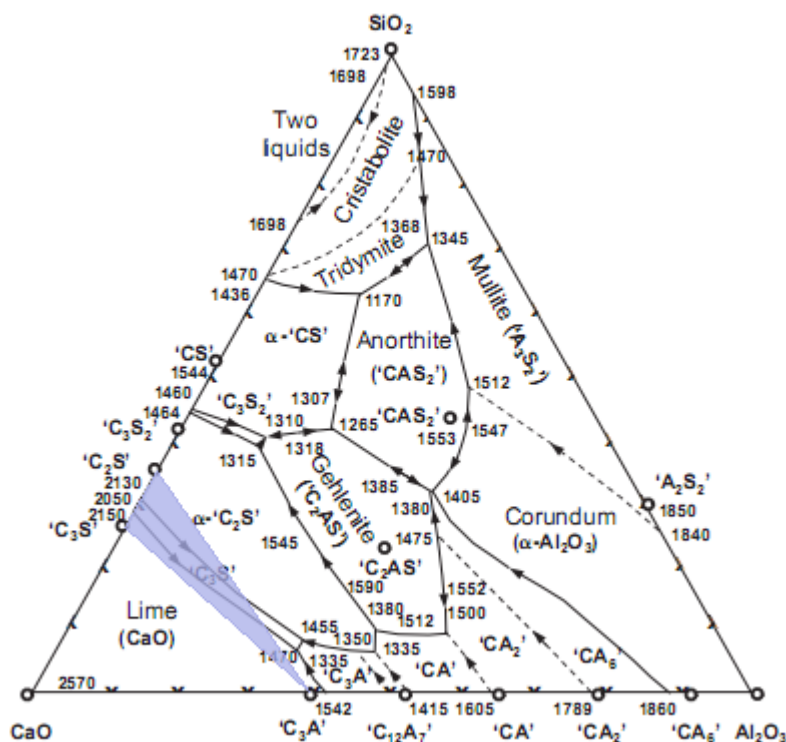
Pro zlepšení slinovatelnosti a vlastností slínku se surovina doplňuje o malá množství látek, jež lze na základě svého působení rozdělit na:

- a) intenzifikátory – snižují teplotu výpalu slínku a zmenšují viskozitu kapalně fáze, jež ve slínku vzniká
- b) mineralizátory – mají vliv na průběh tvorby a vlastnosti určitých slínkových minerálů
- c) legující (zušlechťující) přísady – zlepšují melitelnost a hydraulické vlastnosti slínku. [4]

Tyto látky svými účinky nezřídka zastávají několik funkcí současně; mezi nejdůležitější zástupce lze pak zahrnout zejména **sádrovec**, který působí proti tvorbě pecních nálepků, zlepšuje vývin počátečních pevností a podporuje vznik  $C_3A$ . Jeho negativem je však snižování 28 denní pevnosti cementu. Dávkuje se v rozmezí 2 až 4 % z hmotnosti cementu. Dalšími běžně užívanými přísadami jsou fosfáty, fluoridy a silikofluoridy, fosforit, apatit, oxid železitý  $Fe_2O_3$  a oxid fosforečný  $P_2O_5$ .

## 1.5 Návrh surovinové směsi pro výpal portlandského slinku

Primární snahou při návrhu složení surovinové směsi je určit poměry jednotlivých vstupních složek tak, aby v nich obsažené  $CaO$  a hydraulické oxidy  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  byly při výpalu schopny plně spolu zreagovat na slinkové minerály a daly tak ve výsledku vzniknout slinku požadovaného složení a vlastností. Slinkovými minerály jsou alit -  $3CaO \cdot SiO_2$  ( $C_3S$ ), belit -  $2CaO \cdot SiO_2$  ( $C_2S$ ), trikalciumaluminát -  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ) a brownmillerit, zvaný rovněž celit -  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  ( $C_4AF$ ). Oblast možné spoluexistence prvních tří jmenovaných lze demonstrovat na ternárním fázovém diagramu systému  $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ ; cílem je tedy vytvořit takovou směs, jež svým výsledným složením po výpalu do této oblasti spadá. [12], [1]



**Obr. 1:** Oblast existence  $C_3S - C_2S - C_3A$  v ternárním fázovém diagramu [28]

Pro sestavení optimální surovinové směsi se vychází z empirické předlohy - tzv. modulů, jež byly sestaveny na základě četných chemických a mineralogických rozborů. Těmito moduly je definován poměrný obsah hlavních oxidů ve směsi.

### Hydraulický modul

Vyjadřuje procentuální poměr mezi obsahem CaO a součtem hydraulických oxidů a je popsán vztahem:

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1)$$

Číselná hodnota tohoto modulu kolísá v rozmezí 1,7 – 2,4. Cementy s vyšším hydraulickým modulem se vyznačují vyššími počátečními pevnostmi, markantnějším vývinem hydratačního tepla následkem zvýšeného obsahu C<sub>3</sub>A a C<sub>3</sub>S a je zapotřebí vypalovat je při vyšší teplotě. Mezi jejich negativní vlastnosti však patří určitá objemová nestálost a snížená odolnost proti agresivnímu prostředí. Cementy s nižším hydraulickým modulem pak vykazují malou vaznost. [4]

### Silikátový modul

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

Je vymezen hodnotami 1,7 – 2,7, přičemž s jeho růstem se zvyšuje teplota výpalu a zlepšuje se chemická odolnost. Cementy však pomaleji tuhnou. [4]

### Hlinitanový modul

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

Pohybuje se v rozmezí 1,5 – 2,5. Při jeho vyšších hodnotách roste obsah C<sub>3</sub>A ve slinku, což má za následek nutnost elevace vypalovací teploty, zrychlení tuhnutí, zvýšení počátečních pevností a vyšší vývin hydratačního tepla, avšak na úkor znatelnějšího smrštění a snížení chemické odolnosti vůči síranům. Hlinitanový modul může dosahovat dvou extrémů. Je-li jeho hodnota nižší než 0,64, ve slinku nevzniká C<sub>3</sub>A, ale pouze brownmillerit, přičemž cementy tvořené takovýmto slinkem nesou označení brownmilleritické, neboli Ferrari cementy, a vyznačují se vysokou odolností vůči agresivnímu prostředí. Naopak při hodnotě > 8 pak slinek obsahuje téměř výhradně C<sub>3</sub>A a je základem cementu bílého. [6]



V průběhu času se však zjistilo, že vyjádření pouze pomocí modulů není přesné, neboť nejsou dokonale splněny předpoklady, na nichž jsou moduly postaveny – při výpalu nevznikají pouze 4 hlavní minerály a výsledný slínek je ovlivněn mnoha dalšími aspekty, mimo jiné podmínkami výpalu, rychlostí chlazení či akcesoriemi v surovinové směsi. Přesto je těchto modulů v cementářské praxi využíváno, tak jako i dalších speciálních, jimiž lze přiblížit vlastnosti slínku. Jedná se o např. o **modul agresivity** či **modul kalorický**, který umožňuje získat přehled o vývinu tepla. [4]

Pro návrh je rovněž důležitá znalost optimálního množství CaO ve směsi, jehož je zapotřebí k dokonalé reakci s hydraulickými oxidy. Jedná se o teoretický poměr, jenž byl navržen Bogueem, přepracován Kühlem a finálně upřesněn Leou a Parkerem, přičemž je definován jako tzv. **stupeň sycení vápnem**:

$$S_{sLP} = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (4)$$

Dosáhne-li hodnoty 100, znamená to, že veškerý CaO ve směsi zreagoval na příslušné sloučeniny. Při vysokém stupni sycení, odpovídající rozmezí 93 - 97, vzniklé cementy vykazují vysoký obsah C<sub>3</sub>A a C<sub>3</sub>S a tomu úměrné vyšší počáteční pevnosti. Nižší stupeň sycení (85 – 92) má vliv na snížený vývin hydratačního tepla, vyrobené cementy však lépe vzdorují agresivním vodám. Při S<sub>SLP</sub> > 100 hrozí nebezpečí výskytu volného vápna, původce vápenatého rozpínání v zatvrdlé cementové pastě. [1]

Při optimalizaci směsi je taktéž důležité zohlednit i další vlastnosti surovinové moučky, a to její lepivost, reaktivnost a palitelnost.

## 1.6 Etapy vzniku portlandského slínku

Vznik slínkových minerálů v p-slínku je složitý fyzikálně-chemický proces, který se odehrává za různých teplotních režimů při výpalu v peci, které jsou vyjádřeny tzv. *křivkou pálení a chlazení*. Surovina, postupující jednotlivými teplotními pásmy, prochází změnami, jež lze popsat v rámci následujících stadií:

### **Předeřivací stadium (do cca 750°C)**

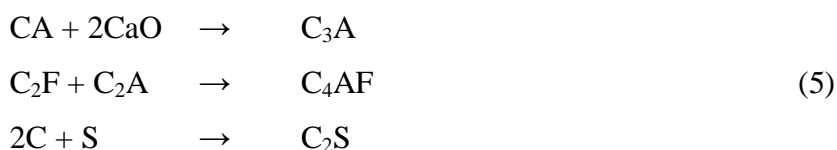
Nejprve dochází k vysušení suroviny, čili odchodu mechanicky vázané vody, jejíž obsah se odvíjí od použitého způsobu výroby směsi, a to do teplot 100 až 150 °C. Následuje rozklad jílových minerálů provázený únikem vody chemicky a fyzikálně vázané v jejich struktuře, tedy dehydrataci a dehydroxylaci, v rozmezí teplot 200 až 800 °C, v závislosti na druhu vodnatého hlinitokřemičitanu. Při teplotě 573 °C dochází k modifikační přeměně z  $\beta$ -křemene na  $\alpha$ -křemen, což je provázeno objemovými změnami. Lze také pozorovat počátky vzniku nízkovápenatých sloučenin CA a C<sub>2</sub>F, které se v této fázi tvoří substitučně. [2]

### **Kalcinační stadium (730 – 1250 °C)**

Přibližně při teplotě 730 °C nastává postupný rozklad vápence, jenž se podstatně zrychluje se vzrůstající teplotou (900 – 1200 °C) a jsou započaty reakce mezi uvolněným CaO a kyselými složkami z jílových nerostů; jejich rychlost je však nízká v důsledku přednostní spotřeby tepla na rozklad vápence. Vznikajícími produkty jsou především CA a C<sub>2</sub>F, přičemž reakce probíhají v tuhém stavu, nejprve ještě substitučně, později již až do ukončení procesu výpalu slinku adičně. [6]

### **Stadium suchého slinování**

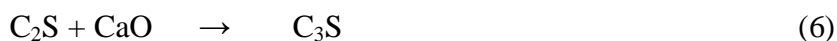
Nad 1200 °C dochází k výraznému zintenzivnění reakcí mezi CaO a hydraulickými oxidy, stále však ještě bez přítomnosti taveniny. Produkty reakcí, nastávajících převážně pouze na styčných plochách složek (difuze mezi nimi je prozatím velmi pozvolná), jsou slinkové minerály trikalciumaluminát (C<sub>3</sub>A), brownmillerit (C<sub>4</sub>AF) a zejména belit (C<sub>2</sub>S):



Toto stadium je výrazně exotermické díky uvolněnému krystalizačnímu teplu a je ohraničeno teplotou cca 1300 °C. [2]

### **Stadium taveninového slinování**

Po ukončení tvorby belitu a dosažení teplot nad 1300 °C již dochází k tvorbě taveniny, čímž je usnadněna difuze mezi styčnými povrchy reaktantů a vzniká alit (C<sub>3</sub>S). Děje se tak na základě sycení belitu vápnem:

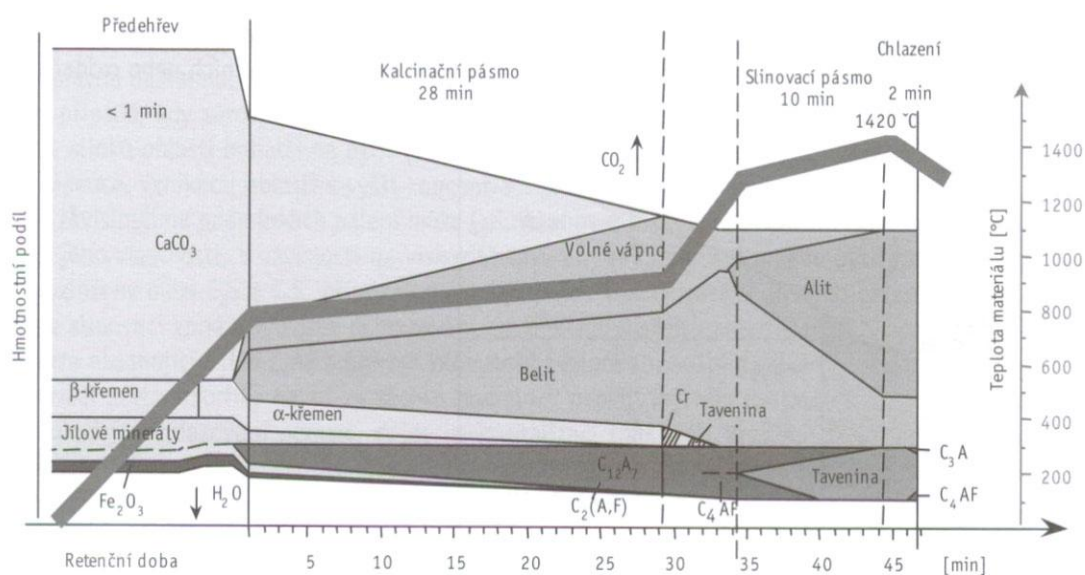


Alit, v tavenině téměř nerozpustný, má podobu nestabilních krystalků a obsahuje také jisté množství MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jeho tvorba, jako i dalších slinkových minerálů, pokračuje až do teploty 1450 °C. [4]

### Stadium chlazení

Během chladnutí ve slinku pokračují mnohé děje – uskutečňují se další chemické reakce, probíhá krystalizace minerálů z taveniny a jejich modifikační přeměny. Co nejrychlejším poklesem teploty dojde k zastavení těchto procesů a stabilizaci vysokoteplotních (aktivních) modifikací ve slinku, čímž se zachová jejich požadované fázové složení. Důležité je to zejména u minerálu alitu, který se při teplotě 1250 °C stává nestálým a s poklesem pod tuto hodnotu dochází k jeho nežádoucímu rozkladu na belit (C<sub>2</sub>S) a CaO.

Slinky vystavené prudkému zchlazení se v porovnání s pomalu chlazenými snadněji melou a cementy z nich vykazují rychlejší nárůst pevností, menší smrštění a vyšší odolnost vůči působení síranových vod. [2]



**Obr. 2:** Binární fázový diagram systému SiO<sub>2</sub> – CaO - vznik hlavních slinkových minerálů v závislosti na době a teplotě výpalu [12]

### 1.7 Mineralogické složky slinku a hydratace slinkových minerálů

Portlandský slinek je směsí vápenatých křemičitanů, hlinitanů, železitanů a hlinitoželezitanů vzniklých výpalem surovinové směsi do slinutí. Obsahuje hlavní fázi,

tvořenou základními slinkovými minerály, a vedlejší složky, kterými jsou volné vápno, periklas, alkálie a skelná fáze. Po chemické stránce jej tvoří převážně CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tab. 2:** Rozdělení hlavních a vedlejších fází portlandského slinku (Chromý, 1966) [9]

	Technický název minerálu	Převzatý název	Složení	Mineralogický vzorec	Zkratka	Průměrný obsah v průmyslovém slinku (%)
<b>Hlavní fáze</b>	Alit	Trikalciumsilikát	3CaO.SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S	62,6±8,7
	Belit	Dikalciumsilikát	2CaO.SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S	17,8±8
	Tmavá mezerní hmota	Trikalciumaluminát	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> A	5,8±3
	Světlá mezerní hmota	Brownmillerit	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> AF	7,5±3,3
<b>Vedlejší fáze</b>	Volné vápno		CaO	CaO	C	0,8±0,7
	Periklas		MgO	MgO	M	Méně než 1 %
	Sloučeniny alkalických kovů					Méně než 1 %
	Skelná fáze					Méně než 1 %

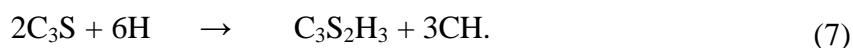
### 1.7.1 Hlavní fáze portlandského slinku a jejich hydratace

#### Trikalciumslikát – ALIT (3CaO·SiO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>S)

Podstatou alitu je čistý C<sub>3</sub>S, jenž vzniká nad 1350 °C a stabilitu vykazuje v rozmezí 1250 – 2070 °C. Tento minerál je znám v sedmi od sebe obtížně odlišitelných modifikacích, v cementovém slinku se však nacházejí pouze dvě z nich, a to monoklinické. Ve slinku jej lze nejčastěji pozorovat jako bezbarvá zrnka – šestiboké destičky nebo lišty. V alitu se také může nacházet minoritní podíl FeO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>A a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. [4] Významnou vlastností tohoto minerálu je reaktivnost, na jejímž základě je alit zodpovědný za počáteční i konečné pevnosti cementu. Je charakteristický rovněž vysokým vývinem tepla při hydrataci (500 J·g<sup>-1</sup> za 28 dní), při níž vznikají kalciumsilikáthydráty (C-S-H produkty) s téměř či zcela amorfni strukturou a krystaly hydroxidu vápenatého, neboli portlanditu. Reakci popisuje rovnice:

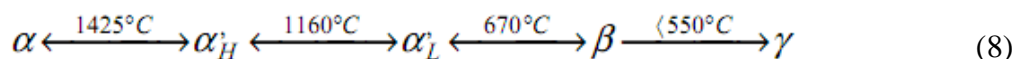


zkráceně pak:



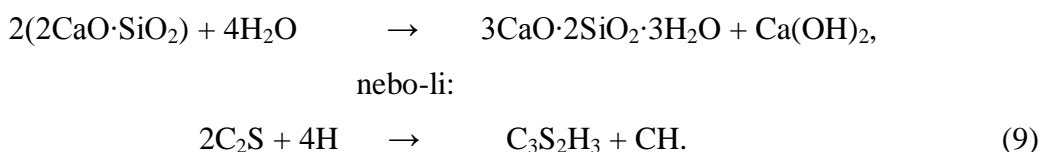
### Dikalciumsilikát – BELIT ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_2\text{S}$ )

Belit se může v portlandském slinku vyskytovat ve všech svých modifikacích –  $\alpha$ ,  $\hat{\alpha}$  (rozlišované ještě na  $\hat{\alpha}_H$  a  $\hat{\alpha}_L$ ),  $\beta$  a  $\gamma$ ; určující pro to jsou podmínky výpalu, chlazení a obsah vedlejších oxidů. Modifikační přeměny v závislosti na teplotě lze znázornit schématem:



Polymorfni přeměna z  $\beta - \text{C}_2\text{S}$  na  $\gamma - \text{C}_2\text{S}$  je však provázána růstem objemu o 10 %, což má za následek rozpad slinku – je proto nutná prevence v podobě rychlého chlazení nebo užití chemických přísad, tzv. mineralizátorů. [10] Belit nabývá pevnosti pozvolněji než alit, ve výsledku však její hodnota dosahuje pevnosti alitu. Při hydrataci také vykazuje menší vývin hydratačního tepla ( $250 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  za 28 dní) z důvodu nižší reaktivity. Produkty hydratace jsou obdobné jako u alitu, jen množství vzniklého portlanditu je podstatně menší. Belitické cementy nacházejí uplatnění zejména při betonáži masivních konstrukcí. [9]

Hydratace belitu:

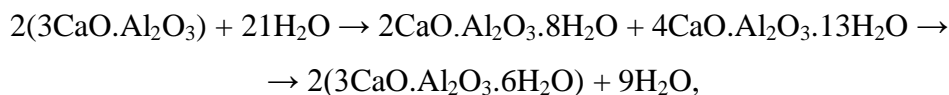


### Trikalciumaluminát ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{C}_3\text{A}$ )

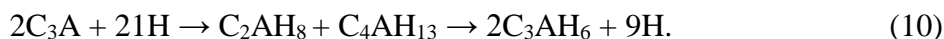
$\text{C}_3\text{A}$  se v portlandském slinku vyskytuje v kubické formě jako tzv. tmavá mezerní hmota, resp. sklovitá fáze, obsahující dále také malé množství  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Průběh tuhnutí a tvrdnutí  $\text{C}_3\text{A}$  je nutné regulovat přidávkem sádrovce ke slinku, neboť obojí probíhá velmi rychle; přitom vliv  $\text{C}_3\text{A}$  na výslednou pevnost je zanedbatelný. Jeho zvýšený obsah v cementu má negativní vliv na jeho odolnost proti síranovým vodám a zapříčiňuje větší smrštění. Ve srovnání s ostatními slinkovými minerály je jeho hydratace provázána nejintenzivnějším vývinem hydratačního tepla ( $865 - 1090 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  za 28 dní). Při hydrataci v čisté vodě se tvoří hexagonální fáze  $\text{C}_2\text{AH}_8$  a  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , v přítomnosti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pak vzniká pouze  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ . Obě hexagonální fáze jsou termodynamicky nestabilní a přecházejí ve stabilní  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , náležící do skupiny hydrogranátů. Je-li při hydrataci přítomen i síran vápenatý v podobě sádrovce či anhydritu, dochází ke vzniku primárního ettringitu ( $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Ten díky své vysoké nukleační schopnosti vytváří na povrchu zrn  $\text{C}_3\text{A}$  vrstvu krystalů jehlicovité morfologie, čímž zabraňuje transportu vody dovnitř zrna

a prodlužuje tak možnou dobu zpracovatelnosti cementové pasty. Primární ettringit pak může další reakcí s  $C_3A$  a vodou rekrystalizovat na monosulfát  $C_4ASH_{12}$ .

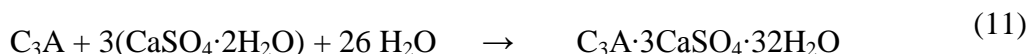
Hydratace  $C_3A$  bez přítomnosti sádrovce ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ):



zkráceně:



Hydratace za přítomnosti sádrovce:

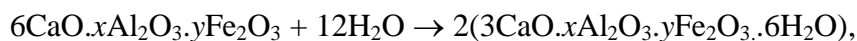


Pokud je v pozdější fázi cement vystaven síranové korozi či obsahuje jejich nadbytek, může dojít ke vzniku tzv. sekundárního ettringitu – jedná se již o jev nežádoucí, neboť je provázen objemovými změnami a s tím související tvorbou trhlin v ztvrdlém betonu. [12]

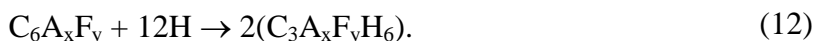
#### **Tetrakalciumaluminátferit – Brownmillerit ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ , $C_4AF$ , celit)**

V portlandském slínku je přítomen v podobě tuhého roztoku v tzv. světlé mezerní hmotě a jeho složení se pohybuje mezi sloučeninami  $C_2F$  a  $C_2A$  (průměrně tedy  $C_4AF$ ), neboť  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$  se mohou do jisté míry nahrazovat. Substituenty za  $Fe^{3+}$  však mohou být taktéž  $Mn^{3+}$  nebo  $Mg^{2+}$ , přičemž obsažený  $MgO$  pomáhá vzdorovat hořečnatému rozpínání. Celit tuhne s vodou poměrně rychle, není však hydraulický. Přispívá k pozdějšímu vývinu pevnosti a zvyšuje odolnost proti agresivnímu prostředí. [2], [6]

Hydratace brownmilleritu:



tedy:



**Tab. 3:** Souhrnný přehled vlastností hydratovaných slinkových minerálů [6]

Sledovaná vlastnost		Slinkový minerál			
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Počátek reakce po zamíchání s vodou		2 - 4 hodin	14 - 16 dnů	ihned	5 - 10 minut
Smrštění		střední	malé	výrazné	malé
Hydratační teplo kJ.kg <sup>-1</sup>		500	250	850	420
Pevnost v tlaku v MPa	za 28 dní	50	10	5	3
	za 180 dní	65	50	8	5
Stupeň hydratace v %	za 3 dny	61	18	56	31
	za 7 dní	69	30	62	44
	za 28 dní	73	48	82	66
	za 180 dní	74	66	96	91

### 1.7.2 Vedlejší složky portlandského slinku

#### Volné vápno

V kvalitně vypáleném slinku se vyskytuje v množství do 1 % a nepůsobuje nežádoucí změny. Při vyšším obsahu (nad 3 – 4 %) již však může docházet k vápenatému rozpínání a degradaci cementového kamene. Příčinou vzniku nadměrného množství volného CaO je nevhodně zvolený pálicí režim nebo příliš vysoký stupeň sycení surovinové moučky. [2]

#### MgO

Oxid hořečnatý, jenž je přibližně z 2 % zakomponován ve slinkové fázi, se ve slinku dále může vyskytovat jako volný, a to v podobě minerálu periklasu. Tento reaguje s vodou za vzniku brucitu (Mg(OH)<sub>2</sub>), což je podstatou hořečnatého rozpínání. MgO se do surovinové moučky dostává skrze dolomit nebo magnezit či v případě, že jím byla znečištěna vysokopeční struska použitá jako příměs. [10]

#### Alkálie

Jsou zastoupeny jako Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O v živcích, slídách a slínech a v průběhu výpalu tvoří sloučeniny, přednostně pak sírany. Za přítomnosti síranových iontů v surovinové moučce dochází k tvorbě K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (arkanitu), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (thénarditu), případně jejich tuhého roztoku proměnlivého složení. Jedná se o vysoce rozpustné fáze, které se účastní hydratačního procesu cementu. Bez přítomnosti SO<sub>3</sub> pak vznikají komplexní křemičity a hlinitany. Cementy ze slinků obsahující větší množství alkálií vykazují vyšší počáteční pevnosti, jsou však náchylnější k tvorbě výkvětů a rovněž se u nich může projevit alkálievé rozpínání v důsledku reakce s aktivním SiO<sub>2</sub> obsaženým v kamenivu. [10]

## **Skelná fáze**

Je součástí tmavé mezerní hmoty slinku a její množství, složení i fyzikální vlastnosti se odvíjejí od rychlosti chlazení a podmínek krystalizace slinkových minerálů, přičemž při rychlém ochlazení její podíl ve slinku roste. [2]

## **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Je-li ve slinku přítomen do 1 %, zintenzivňuje výpal; naopak při jeho vyšším obsahu dochází na povrchu zrn cementu k tvorbě těžce rozpustné vrstvy fosforečnanu vápenatého a tím ke snížení rychlosti hydratace. [6]

## **1.8 Technologie výroby portlandského cementu**

### **1.8.1 Možné způsoby výroby**

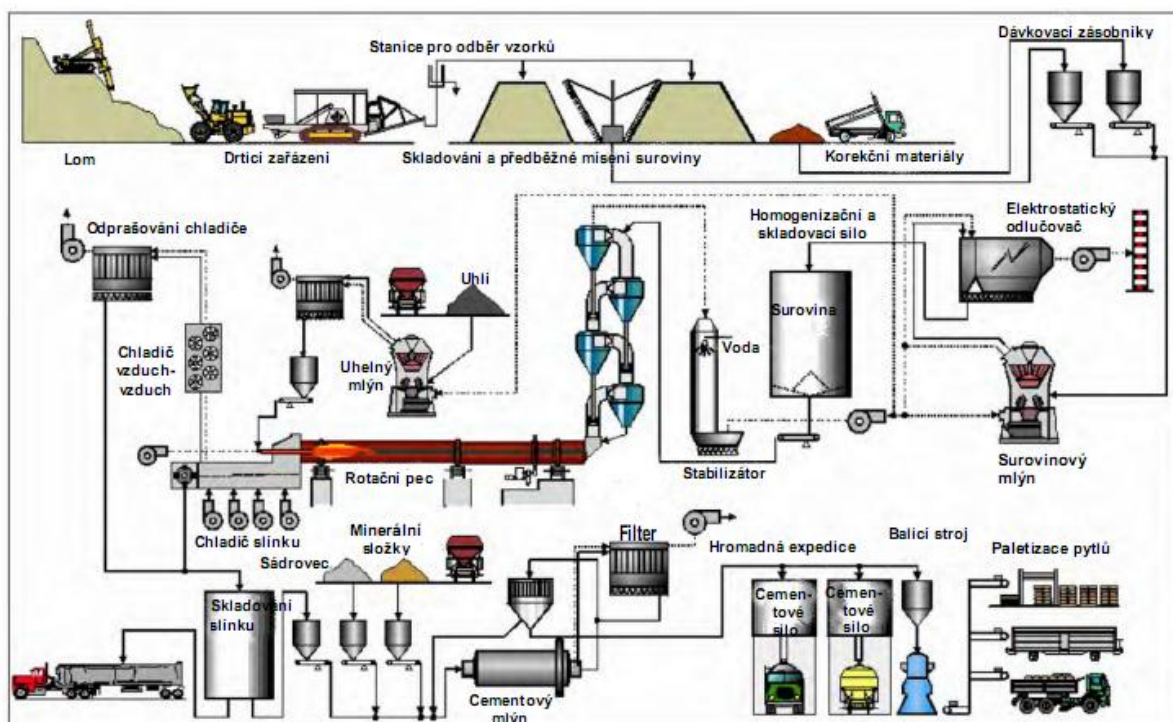
Výroba cementu je technologicky i energeticky náročný soubor procesů, jejichž cílem je produkt požadované kvality a vlastností. Existují tři možné postupy lišící se zejména v úpravě suroviny a principem mletí – mokrý, jenž pracuje s rozplavenou surovinou neboli surovinovým kalem; suchý, zpracovávající surovinovou moučku; a polomokrý, při kterém je surovina upravena do podoby těsta, respektive polosuchý způsob, kdy se suchá moučka granuluje s vodou.

V České republice je dnes výroba cementu uskutečňována pouze suchým způsobem; poslední mokrá rotační pec na našem území byla zastavena k 1. 1. 1998. Níže proto bude podrobněji popsán suchý způsob výroby.

### **1.8.2 Suchý způsob výroby**

Výhodou tohoto způsobu je především vysoká výkonnost, úspora energie díky využití předehřevu suroviny spalinami a také nižší spotřeba tepla ve srovnání se způsobem mokrým. Obecně lze proces popsat těmito dílčími kroky: natěžené suroviny jsou podrceny a následně společně semlety a vysušeny v mlýnici. Po odležení v homogenizačních silech, kde se zároveň upravuje chemické složení směsi, se moučka předhřívá v tepelném výměníku a vypaluje zpravidla v krátké rotační peci. Vzniklý slínek se poté chladí a semílá s dalšími složkami na cement. Hotový produkt je pak uložen v silech, balen a expedován k zákazníkovi.





*Obr. 3: Obecné schéma procesu výroby cementu [23]*

### 1.8.3 Úprava suroviny

#### Těžba, doprava, drcení

Vápencové horniny jsou dobývány pomocí clonových, v minulosti také komorových odstřelů v jedno či víceetážových povrchových lomech; zeminy pomocí rypadel. Lokalitu je vhodné zvolit tak, aby dostatečné zásoby materiálu byly situovány v blízkosti cementárny a v ideálním případě dosahovaly chemického složení vyžadující minimální pozdější korekci. Snahou je také dosáhnout co nejrovnoměrnosti zrnitosti rubaniny pro usnadnění další úpravy.

Doprava závisí na členitosti terénu a vzdálenosti lom – výrobní závod a nejčastěji je využíváno pásových dopravníků, nákladních vozů, železničních vagonů, případně lanovky.

Drcení probíhá buď přímo v lomu, nebo až v cementárně, a může být jednostupňové či dvoustupňové, což se odvíjí od granulometrie a povahy suroviny. Pouze jednostupňové drcení je typické pro velmi měkké suroviny a obvykle se realizuje na kladivových drtičích. Efektivnější je však provádět drcení dvoustupňové. Primárně je surovina nejčastěji podrcena v drtiči čelistovém, rozdužujícím surovinu na zrna o velikosti asi 150 – 200 mm, nebo kuželovém; oba jmenované drtí tlakem. K sekundárnímu rozmělnění suroviny se využívá kladivových, odrazových nebo válcových drtičů; nejmodernějším zařízením je pak drtič kladivoodrazový. Drť je poté uložena na skládku, kde dochází k její předhomogenizaci

zavážením do pásů či vrstev podél obvodu skladu, odkud je postupně příčně odebírána a dávkována v optimálních poměrech do mlýna. [14], [4]

### **Mletí, homogenizace**

Proces mletí má rozhodující vliv na kvalitu a rychlost tvorby budoucího slinku a zároveň je společně s drcením energeticky nejnáročnějším postupem. Surovinová moučka je semílána na požadovanou jemnost zpravidla v mlýnici s tzv. uzavřeným oběhem, kde je současně vysoušena výstupními plyny z pece nebo vzduchem z chladiče. Běžně užívaným typem mlýna je mlýn trubnatý neboli kulový. Rovnoměrnost mletí je zajišťována větrnými třídíči, které separují částice nevhodných parametrů a vracejí je zpět do mlýna. [4]

Pro dosažení optimální konzistence moučky před vstupem do pece je třeba jejího odležení. K tomuto účelů slouží homogenizační síla, ve kterých je surovina kontinuálně čerena a homogenizována systémem vzdušných trysek. Mezi dnes užívané systémy patří systém gejzírový, Polysius a Fuller. [6]

### **1.8.4 Výpal**

V průběhu výpalu dochází v prostoru pece ke všem reakcím potřebným ke vzniku slinku, přičemž během postupu suroviny příslušnými teplotními pásmy je nezbytné zajistit a udržet vhodné podmínky za současné efektivity provozu a úspory energie. Jednotlivá pásma se rozdělují na zónu sušící, předehřívací, kalcinační, exotermickou, slinovací a chladičí a v různých typech pecí jsou odlišně technologicky řešeny.

### **Palivo**

Tradičně jsou k vytápění cementářských pecí užívána paliva tuhá (koks, hnědé a černé uhlí), obvykle v práškové formě, ve značně menší míře pak, z důvodu finanční náročnosti, paliva kapalná (topný olej) a plynná (zemní plyn). [14]

V současné době však razantně nabývá na významu využití energetického potenciálu různých druhů odpadů, což je pozitivem nejen z hlediska dopadu na životní prostředí, ale také pro ekonomickou stránku procesu výroby cementu. Hlavním aspektem determinujícím užití konkrétního odpadu je jeho výhřevnost, dále se pak sleduje obsah jeho jednotlivých složek, a to zejména těžkých kovů, halogenů, síry, chloru a popela. Tyto odpady, klasifikované jako nebezpečné a ostatní, mohou být efektivně spalovány díky vysoké teplotě plamene (2100 °C) v peci a dostatečné prodlevě hořícího paliva v pásmu s teplotami nad 1200 °C, čímž dojde ke

zničení případných obsažených organických škodlivin. V EU se dnes takto likvidují mnohé průmyslové odpady jako např. saze, ropný a smolný koks či odpadní pryskyřice, dále pak rostlinné zbytky či městské a komunální odpady. Využití nacházejí rovněž polotuhé a kapalné odpady (např. živočišné tuky z jatek či dehty z petrochemického průmyslu), tak jako látky plynné – bioplyn a další. I když má tento trend vzrůstající tendenci převážně v poledním desetiletí, české cementárny již delší dobu s výhodou spalují zejména opotřebované pneumatiky, rozpouštědla, masokostní moučku, kaly z ČOV a řadu dalších tuhých a kapalných odpadů.

[15]

**Tab. 4: Příklady použití alternativních paliv ve vybraných cementárnách [16]**

Cementárna	Místo	Spalovaný odpad
Českomoravský cement, a.s.	Radotín	Masokostní moučka (MKM), tuhá alternativní paliva (TAP), mazací tuky, řezné emulze, izolační a teplonosné oleje, filtrační textilie, zemina znečištěná ropnými látkami
Českomoravský cement, a.s.	Mokrá	Hořlavé kapalně odpady, regenerované aditivní oleje, tuhá paliva z destilace ropy, pneumatiky, TAP
Lafarge Cement, a.s.	Čížkovice	MKM, kafilérní tuk, KORMUL, TAP, tuhá topná směs (plast, pryž, textil, dřevo, papír), lipix, upotřebené oleje s PCB, vlastní odpady, pneumatiky
Českomoravské vápno, s.r.o.	Mokrá	Regenerované aditivní oleje, TAP
Cement Hranice, a.s.	Hranice	PALOZO (dřevo, plasty, textil, papír, pneu, pryž)
Holcim (Česko) a.s.	Prachovice	TAP

### Cementářské pecní systémy

Výpal lze realizovat v šachtové nebo rotační peci. Šachtové pece, historicky starší, se dále dělí na periodické a kontinuální. Rotační pece, dnes téměř výhradně užívané, mohou být periodické dlouhé nebo krátké, přičemž za nejmodernější dostupnou techniku výroby se dnes považuje krátká rotační pec se suchým výrobním způsobem, s vícestupňovým výměníkem a předkalcinací. [15]

- **Šachtové pece**

Jedněmi z prvních periodických šachtovek postavených na našem území byly pece cementárny Podolí, založené r. 1870 Ferdinandem Bártou, jejichž pálicí cyklus trval tři dny. Kvůli své nízké efektivitě postupně ustoupily pecím kontinuálním, původně soustavě Hauenschildově. [2] Dnes je pro tyto kontinuální pece typická konstrukce sestávající z vertikálního válce výšky 8 – 10 m a průměru 2 – 3 m.

Surovina ve formě granulí spolu s palivem postupuje pecí vlivem gravitace a slinek je odebírán v její spodní části za pomoci vyhrnovacího roštu. Šachtové pece obecně dávají slinek horší kvality a jsou málo výkonné, jejich produkce dosahuje cca 300 t slinku za den. [14]

- **Dlouhé rotační pece**

Dosahují délky až 200 m a jsou vhodné pro všechny typy výrobních procesů, přesto u nich převažuje užití způsobu mokrého. V prostoru pece jsou zahrnuta všechna pásma výpalu mimo chlazení. Mají velmi vysokou spotřebu tepla z důvodu nutnosti vysušení vsázky obsahující až 40 % vody a jejich produktivita dosahuje asi 3600 t slinku denně. Využívají se převážně v mimoevropských státech. [14]

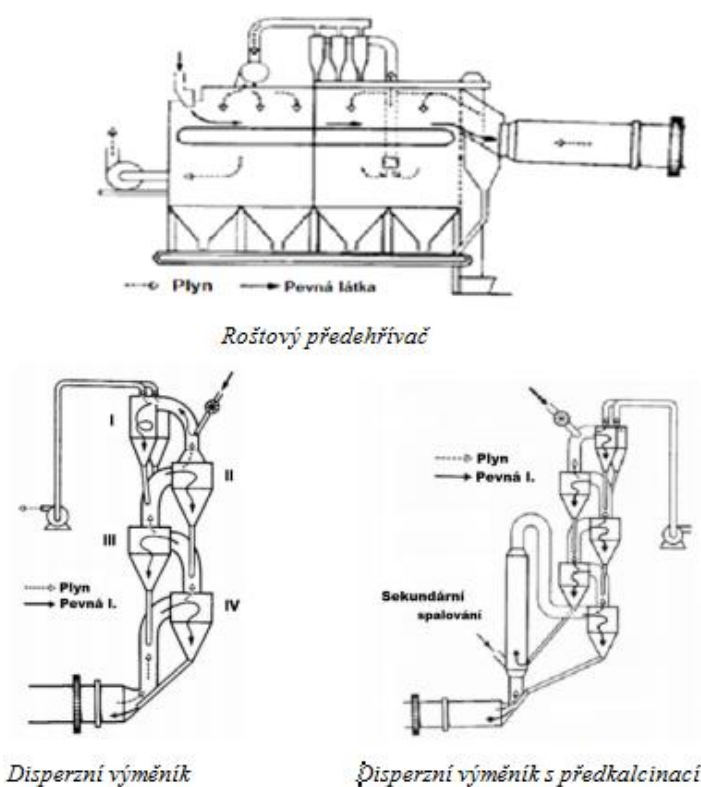
- **Krátké rotační pece**

Jejich zkrácení bylo umožněno umístěním některých z dílčích technologických kroků mimo vlastní těleso pece do stacionárních zařízení, jimiž jsou zpravidla předehříváče, a to roštové nebo disperzní, někdy též s předkalcinací, a chladiče. Rotační pec je tvořena ocelovým válcem ve sklonu 2 – 4,5 % s poměrem délky k průměru 10:1 až 38:1, jenž se otáčí rychlostí 0,5 až 5 otáček za minutu a zajišťuje tak horizontální posun surovinové směsi. Jejich vnitřní prostor je vyzděn žáruvzdorným materiálem a opatřen soustavou vestaveb pro zlepšení přenosu tepla a zrovnoměnění postupu suroviny.

Sušení a předehřev suroviny použitím tepelných výměníků představují značnou úsporu tepla. Výměník systému LEPOL, zástupce roštového předehřevu, je tvořen dvěma komorami s horizontálním posuvným roštem, na který je přiváděna surovina ve formě granulí a současně je prostupována spaliny přiváděnými z pece. Jejich teplota dosahuje v první, horké komoře, hodnoty 1000 – 1100 °C, které se následně ochlazují na 250 – 300 °C a ze sušicí komory odcházejí při 90 – 150 °C. Tento systém je typický pro polosuchý způsob výroby. Disperzní výměníky se užívají při suchém výrobním způsobu a jedná se nejčastěji o soustavu cyklonů, které nahradily dříve hojně užívané výměníky šachtové. Jejich podstatou je sušení dispergované surovinové moučky ve vznosu spaliny, které prostupují cyklonovými stupni odspodu nahoru. Těchto stupňů bývá obvykle čtyři až šest a tvoří věž výšky 50 – 120 m. Obsahují-li spaliny částice prachu s nadměrným množstvím alkálií, chlóru či síry, užívá se tzv. bypassu,

kdy je část plynu vedena mimo cyklony a tento prach z nich odloučen jako prevence tvorby nálepků, jež by vznikaly při kondenzaci těchto látek a měly by za následek ucpání pece. Dnes jsou nejběžněji užívanými systémy výměníky typu Dopol, Humboldt a tzv. výměníky přerovského typu.

Je-li pec vybavena zařízením k předkalcinaci, ke spalování pak dochází nejen v pálícím pásmu pece, ale také ve speciální spalovací komoře zvané kalcinátor. Moučka vstupující do pece je tak již ze 75 – 95 % kalcinovaná a díky tomu se zvyšuje kapacita výroby slinku. [14]



**Obr. 4:** Schémata různých typů předehříváčů (Ullmann's, 1986) [23]

- Chladiče

Funkcí chladicích zařízení je snížení teploty slinku a zároveň rekuperace z něj odvedeného tepla za účelem jeho dalšího využití ve výrobním procesu. Rozeznáváme dva základní typy chladičů: rotační, z nichž jako zástupce lze uvést chladič planetový, a roštové, jež jsou zastoupeny zařízeními různé konstrukce. Po zchlazení je pak slinek transportován do sil nebo krytých hal, kde se nechává odležet. [14]

### 1.8.5 Mletí cementu

Portlandský cement se při suchém způsobu výroby získává společným mletím cementového slinku se sádrovcem (dnes převážně energosádrovcem) nebo anhydritem, případně dalšími složkami, na požadovanou jemnost. Určujícím pro volbu mlecího postupu je melitelnost cementu, v něm obsažená vlhkost a přítomnost abrazivním komponent. Nejčastěji užívaným mlecím systémem jsou v současnosti trubnaté mlýny, zejména jeho typ kulový s uzavřeným cyklem, alternativou jsou mlýny válcové - tlakové nebo vertikální. [23]

### 1.8.6 Skladování, balení a expedice cementu

Cement je skladován v silech, kam se dopravuje pomocí pneumatických nebo mechanických dopravníkových systémů. Nejčastěji užívaným systémem je dnes kombinace vzdušného žlabu nebo šnekových dopravníků s řetězovým korečkovým elevátorem. Variantou pro expedici cementu je jeho balení do pytlů, nebo může být jako volně ložený nakládán přímo ze sil do přepravních silničních cisteren či železničních vozů typu RAJ.

## 2. SMĚSNÉ CEMENTY

Směsnými jsou nazývány takové cementy, které kromě portlandského slinku a síranu obsahují jednu či více vedlejších složek, jejichž hlavním účelem je zejména snížení obsahu slinku v cementu a využití jejich specifických vlastností. Tyto přísady lze na základě jejich povahy rozdělit na:

- **hydraulicky aktivní (pucolánové)**

Jedná se o látky s vysokým obsahem amorfního  $\text{SiO}_2$  (dle normy 197-1 nejméně 25 % hmotnosti), díky čemuž jsou schopny v přítomnosti vody a  $\text{CaO}$  reagovat za vzniku sloučenin obdobným hydratačním produktům portlandského cementu. Mohou být přírodní, zejména sopečného původu (tuf, tufit, pemza, tras) či vzniklé sedimentací (křemelina, opuka, spongilit, křemičité slíny), nebo umělé (elektrárenské popílky, Si-úlety, metakaolin, pálené zeminy).

- **latentně hydraulické**

Latentně hydraulickými označujeme látky, které k nabytí svých hydraulických schopností potřebují vhodné buzení jinou látkou, působící jako aktivátor či katalyzátor reakce. Tyto charakteristiky vykazuje mletá granulovaná vysokopecní struska.

- **inertní**

Do této kategorie řadíme minerální látky plnicí zejména roli fillerů, mohou však svými vlastnosti taktéž přispívat ke zlepšení vlastností cementu, jako je tomu v případě jemně mletého vápence, jehož využití v současnosti markantně narůstá, tak jako i v případě alternativních látek v podobě kamenných odprašků, jež jsou předmětem výzkumu této práce. [1], [9]

Směsné portlandské cementy v širším slova smyslu obsahující pouze jednu doplňkovou složku nesou označení CEM II, cementy sestávající z více komponent se pak označují CEM II-M. Jejich přehled je zdokumentován v tabulce č. 5.

**Tab. 5: Portlandské cementy směsné [25]**

Portlandské cementy směsné CEM II dle EN 197-1			
Druh CEM II	Označení	Obsah složek [% hm.] <sup>a)</sup>	Druhy složek: označení
Portlandský struskový cement	CEM II/A-S CEM II/B-S	6 až 20 21 až 35	granulovaná vysokopecní struska S
Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	6 až 20	křemičitý úlet: D
Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P/Q CEM II/B-P/Q	6 až 20 21 až 35	přírodní pucolán: P přírodní kalcinovaný pucolán: Q
Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V/W CEM II/B-V/W	6 až 20 21 až 35	křemičitý popílek: V vápenatý popílek: W
Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T CEM II/B-T	6 až 20 21 až 35	kalcinovaná břidlice: T
Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L/LL CEM II/B-L/LL	6 až 20 21 až 35	vápenec s TOC ≤ 0,5 : L vápenec s TOC ≤ 0,2 : LL
Portlandský směsný cement	CEM II/A-M CEM II/B-M	6 až 20 21 až 35	S + D <sup>b)</sup> + P + Q + V + W + T + L + LL
a) obsah jiných hlavních složek než portlandský slínek			
b) podíl 6 až 10 % hm.			

V současnosti zaznamenává produkce směsných cementů vzrůstající tendenci; tento jev má svůj původ v mnoha aspektech. Z ekonomického hlediska je nejmarkantnějším podnětem růst ceny nejen paliv a tím i vyráběného slínku, ale především granulované vysokopecní strusky jakožto nejpoužívanější přísady. Ekologickým hlediskem je pak nutnost snížení produkce skleníkových plynů z důvodů zpříšňování emisních limitů (neboť 1 t cementu = 1 t CO<sub>2</sub>), tak jako využití materiálového obsahu dalších alternativních odpadních surovin.

V neposlední řadě je nezbytné zahrnout snahu o rozšíření sortimentu cementů ve vztahu k specifickým vlastnostem přísad v nich obsažených, umožňujících výběr té nejvhodnější kompozice pro konkrétní stavební účel. Jelikož tak směsné cementy s jedinou doplňkovou příměsí začínají ztrácet své dřívější výhody, na významu nabývá především produkce již zmíněných portlandských směsných cementů CEM II-M a portlandského cementu s vápencem, CEM II/A(B)-L(LL). [25]

## 2.1 Portlandský směsný cement s vápencem

Vápenec, je-li v cementu přítomen do 5 %, je klasifikován jako vedlejší složka; ve směsných cementech však může nahradit až 35 % slinku, přičemž se nově objevují i snahy o zavedení další kategorie, která by dovolovala zvýšit tento obsah až na hranici 50 %. Důvodem, proč se tyto směsné cementy dostávají do popředí, je zejména nízká cena vápence; ekonomický aspekt ostatně byl zásadním již v době jejich vzniku ve Francii v 70. letech, v reakci na tehdejší ropnou krizi. Neméně podstatným je rovněž fakt, že ač je množství slinku redukováno, cementy s vápencem vykazují téměř shodné chování jako běžné portlandské cementy.

Hlavní složkou vápence je kalcit; přítomen bývá i proměnlivý podíl křemene, dolomitu či jílových minerálů, od něž se majoritně odvíjí upotřebitelnost daného vápence. Dle ČSN EN 197-1 tak musí splňovat následující požadavky:

- a) obsah  $\text{CaCO}_3$ , vypočtený z obsahu oxidu vápenatého, musí být nejméně 75 % hmotnosti
- b) obsah jílových podílů nesmí překročit hranici 1,20 g/100 g
- c) celkový obsah organického uhlíku (TOC) musí vyhovět kritériím:
  - LL: obsah TOC nesmí být větší než 0,2 % hmotnosti
  - L: obsah TOC nesmí být větší než 0,5 % hmotnosti.

Vyžadována je rovněž dostatečná jemnost mletí, převyšující jemnost cementu; u cementů pevnostní třídy 32,5 se jedná o specifický měrný povrch  $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$  dle Blaina, pro cement 42,5 je pak závazná hodnota  $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Velikost zrněk vápence se pohybuje mezi 1 - 10  $\mu\text{m}$ .

Vápenec v cementu působí zejména svou fyzikální podstatou, tedy jako filler; díky vysoké jemnosti vyplňuje prostor mezi většími zrnky slinku v čerstvé cementové pastě, čímž tak snižuje nárok na nutný obsah vody, stejně jako přispívá k jejím lepším reologickým vlastnostem. Může se však také, ač menší měrou a při nižších dávkách, účastnit hydratačního



procesu. Vápencová zrna při něm mohou působit jako nukleační jádra a tím proces krystalizace urychlit. Samotný kalcit pak reaguje s  $C_3A$  za vzniku kalciumkarboalumináthydrátu, který většinou přechází v stabilnější monokarboaluminát. Vzniklé fáze pak přispívají k pevnostem, zejména počátečním, tak jako ke snížení porozity hydratovaného systému. Cementy s vápencem také vykazují nižší vývin hydratačního tepla. Ve vztahu k chování betonu na bázi těchto cementů pak vápenec příznivě působí proti odměšování vody, což má pozitivní dopad na kvalitu povrchu výsledné konstrukce. [9], [26]

Jak již bylo výše uvedeno, ač užití vápence vykazuje rostoucí trend, jsou i nadále nejpoužívanějšími složkami do směsných cementů struska a popílek. V následujícím textu bude blíže charakterizována podstata těchto látek, tak jako i další odpadní surovina, konkrétně jemné podíly kameniva, vznikající při drcení hornin.

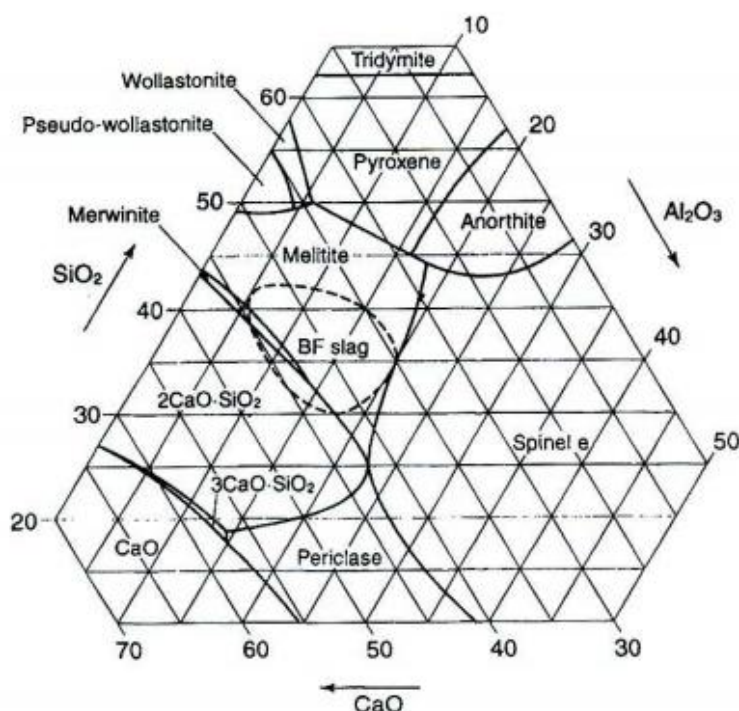
### 3. STRUSKA

Jako struska jsou obecně označovány vedlejší produkty spalovacích a termických procesů, přičemž počátky jejího využití ve stavebnictví lze datovat již do 18. století. V cementářství však nachází uplatnění pouze struska vysokopecní, vznikající při výrobě surového železa roztavením vápence a dalších látek na povrchu rudy s cílem vázat na sebe složky způsobující znečištění a tím i jakost vyráběného železa. Prudkým ochlazením struskové taveniny dochází k jejímu zatuhnutí ve skelném stavu, čímž jsou zajištěny její latentně hydraulické vlastnosti. Tento proces neboli granulaci strusky lze uskutečnit dvěma způsoby. V prvním případě je struska vpouštěna do vodní nádrže, kde se rozptýlí do podoby částic o konzistenci hrubého písku, druhou možností je její přímé zkrápění vodou při vypouštění z pece. Získaný produkt je pak semílán na specifický měrný povrch s hodnotou co nejbližší danému cementu, tedy optimálně vyšší než  $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ , přičemž struska se mele obtížněji než slinek. [12], [9]

Z celkového objemu vysokopecní strusky vyrobené v zemích Evropské unie připadá pro cementářské účely cca 26 %. Požadavky na vysokopecní strusky vhodné do cementů pro obecné užití jsou pak formulovány v normě ČSN EN 197 – 1. Struska musí být nejméně ze dvou třetin hmotnosti sklovitá a při vhodném buzení vykazovat hydraulické vlastnosti. Dále musí obsahovat nejméně 2/3 hmotnosti oxidu vápenatého ( $CaO$ ), oxidu hořečnatého ( $MgO$ ) a oxidu křemičitého ( $SiO_2$ ), přičemž hmotnostní podíl  $(CaO + MgO)/SiO_2$  musí přesahovat hodnotu 1. Zbytek pak obsahuje  $Al_2O_3$  a malá množství dalších látek. [9]

### 3.1 Chemické složení strusky

V závislosti na druhu vyráběného železa, složení rudy, vápencového tavidla a množství koksu chemické složení strusky značně kolísá, v zásadě se však jedná o soubor čtyř hlavních oxidů - CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a MgO - a vedlejších složek s různým poměrem zastoupení. Uvádí se tato orientační rozmezí: obsah CaO mezi 30-50 %, SiO<sub>2</sub> 28-38 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8 až 24 %, MgO 1-18 %, S<sup>2-</sup> 1-2,5 %, FeO a MnO v intervalu od 1 do 3 %, Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O s maximem 2 %; bývá přítomen rovněž TiO<sub>2</sub> (do 4 %). Chemické složení strusky může být zjednodušeně vyjádřeno v třífázovém diagramu C-S-A za předpokladu, že obsah MgO je konstantní: [9]



**Obr. 5:** Třífázový diagram CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chemického složení vysokopeční strusky při obsahu MgO = 10 % (převzato ze Satarin, 1974) [9]

Významným hlediskem pro posouzení jakosti strusky jsou, podobně jako u cementu, tzv. moduly. Jedním z nich je **modul zásaditosti**, jenž vyjadřuje poměr mezi zásaditými a kyselými oxidy (v hmotnostních %). Jeho hodnota předurčuje strusku k vhodnému využití – kyselé strusky ( $M_z$  nižší než 1) po náležité úpravě pak nejčastěji slouží jako kamenivo do betonu, zatímco zásaditost ( $M_z > 1$ ) vyhovuje účelům cementářským. [19]

$$M_z = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (13)$$

Vezmeme-li však v potaz amfoterní povahu hliníku, tedy schopnost jeho oxidů chovat se za vhodných podmínek jako kyselina i zásada, pak lze základní rovnici formulovat také následovně:

$$M_z = \frac{CaO + MgO + 1/3Al_2O_3}{SiO_2 + 2/3Al_2O_3} \quad \text{nebo} \quad M_z = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad (14)$$

Rovněž se zohledňuje vliv CaS a MnO, jenž popisuje tzv. **index F**, navržený dle Keila:

$$F = \frac{CaO + CaS + 0,5MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO} \quad (15)$$

Je-li hodnota F nižší než 1, struska je pro použití do cementu nevhodná, struska s F v rozmezí 1 - 1,5 je hodnocena jako průměrná, s F = 1,5 – 1,9 jako dobrá a struska nejvyšší kvality převyšuje hodnotu 1,9. [1]

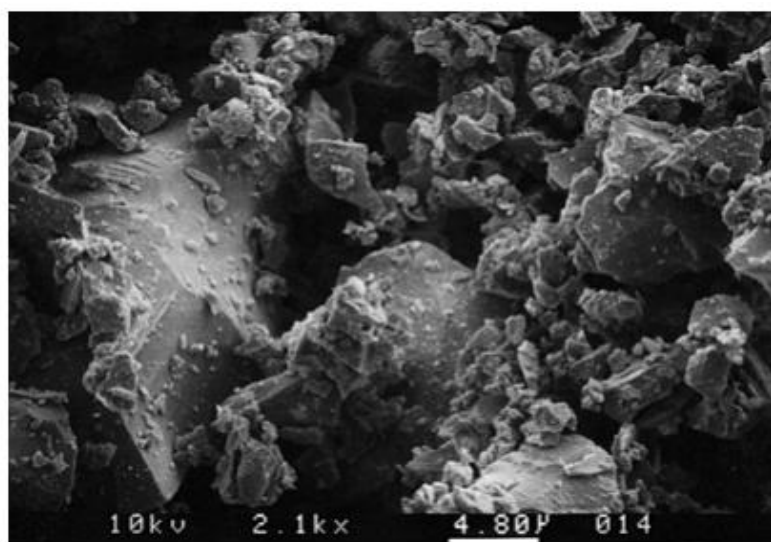
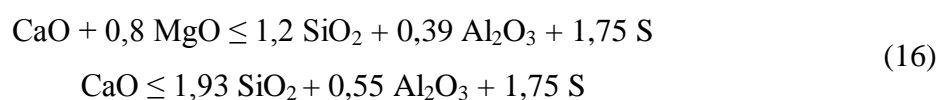
Obsah jednotlivých složek ve strusce může mít při překročení mezních hodnot negativní dopad na její vlastnosti. Názory na vliv nadbytku MgO se různí, obecně lze však říci, že i když jeho zvýšená míra (dosahující až 24 %) nezpůsobuje hořčnaté rozpínání, není žádoucí z důvodu jeho výskytu ve formě spinelu ( $MgAl_2O_4$ ), neboť nevykazuje hydraulické vlastnosti. Z akcesorických složek lze uvést vliv  $TiO_2$  - při nadlimitním obsahu dochází k poklesu hydraulické aktivity strusky, tak jako v případě přemíry MnO (nad 3 %). Zásadní je pak výskyt škodlivin v podobě sulfidů FeS a MnS, způsobujících její rozpad. [21]

- **Železnatý rozpad** nastává v důsledku oxidace  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  a následné krystalizace síranu železnatého i železitého v přítomnosti vody, což je provázáno zvětšením objemu o 38 %. Tento rozpad hrozí u strusek obsahujících nad 2 – 3 % FeO.
- **Manganatý rozpad** je vyvolán přítomností MnS, a to v případě, že se ve strusce vyskytuje více než 5 % MnO. Probíhá dle rovnice:  $MnS + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + H_2S$ , přičemž vzniklá fáze vykazuje o 24 % vyšší objem. [2]

### 3.2 Mineralogické složení strusky

Základní hmota latentně hydraulické strusky je tvořena amorfní skelnou fází s minoritním podílem krystalické složky. Nejčastějšími zástupci struskových nerostů jsou gehlenit ( $C_2AS$ ), akermanit ( $C_2MS_2$ ) a melilit (tuhý roztok gehlenitu a akermanitu). Dále se ve

struskách může objevovat monticellit (CMS), oldhanit (CaS), alabandit (MnS), pyrothin (FeS), rovněž wollastonit ( $\beta$ -CS) či pseudowollastonit ( $\alpha$ -CS), tak jako i magnetit ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) či hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). V rychle chlazené strusce je podstatné též zastoupení  $\text{C}_2\text{S}$  v podobě belitu ( $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ ) a bredegitu ( $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}$ ), přičemž belit, vyznačující se vysokou aktivitou a krystalizační rychlostí, je při pomalém ochlazování strusky v důsledku své modifikační přeměny na  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  příčinou tzv. **silikátového rozpadu** strusky. Tento proces, provázený nárůstem objemu přibližně o 10 %, je typičtější pro zásadité strusky (obsah  $\text{CaO} > 42\%$ ) a může se rovněž projevit až v průběhu času. Silikátovému rozpadu lze zabránit splněním podmínek, jež vyjadřují rovnice [19]:



*Obr. 6: Snímek vysokopecní strusky získaný elektronovým mikroskopem, zvětšeno 2100x*

### 3.3 Hydraulicita vysokopecní strusky a její hydratace

Hlavním nositelem hydraulických vlastností strusky je sklovitá fáze, díky níž má granulovaná struska dostatečný obsah vnitřní energie podmiňující její reaktivitu. Neméně důležitým předpokladem hydraulicity je pak její vhodné chemické složení. Míru hydraulických schopností lze hodnotit z různých hledisek, jedním z nich je posouzení tzv. **modulu aktivity** konkrétní strusky, vyjádřeného dle Budnikova poměrem  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , přičemž jeho hodnota by pro výrobu portlandských a struskoportlandských cementů neměla přesáhnout hodnotu 4. [2], [22]

Stupeň hydraulické aktivity je ovlivněn rovněž poměrem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  k  $\text{MgO}$  v dané strusce, přičemž při více než 5% obsahu  $\text{MgO}$  se aktivita strusky snižuje, zatímco svého maxima dosahuje při 20% obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aktivnost strusky lze zvýšit také jejím semletím na co nejvyšší jemnost. [21]

Hydratace strusky s převahou skelné fáze probíhá velmi nesnadno. Při kontaktu s vodou dochází na povrchu obsažených křemičitano-hlinito-vápenatých skel k tvorbě tenké vrstvy křemičitého gelu, jenž brání dalšímu pronikání molekul vody do jádra, z něž je zapotřebí uvolnit dostatečné množství vápna pro vznik hlavních pojivových struktur, tedy hydrátů křemičitanů a hlinitanů vápenatých. Z tohoto důvodu je nutné krystalizační proces uměle podpořit tzv. aktivací strusky, kterou je možno realizovat dvojitým způsobem.

- Principem **zásaditého (alkalického) buzení** je vytvoření přesyceného roztoku s dostatečně vysokou koncentrací hydroxylových iontů, a to přidavkem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , případně  $\text{NaOH}$ , v důsledku čehož dochází k rozpadu struktury skla a krystalizaci hydrosilikátů a hydroaluminátů.
- Při **síranové buzení** je aktivátorem sádrovec, který při dostatečném obsahu hlinitanové složky v roztoku s touto reaguje za vzniku ettringitu ( $\text{AF}_t$ -fáze), který se působením přebytku vápna z části přeměňuje na monosulfát ( $\text{AF}_m$ -fáze).

Průběh hydratace pak tedy závisí nejen na druhu a koncentraci budících iontů a složení strusky, ale rovněž na tvaru a velikosti jejích zrn, tak jako na uvolněném reakčním teple či teple uměle dodaném prostředím. [2]

### 3.4 Vliv přídatku strusky na cement

Ve směsných cementech může struska substituovat portlandský slinek v rozmezí 6 až 35 %. V závislosti na svém obsahu má pozitivní dopad na pórovitost cementového kamene, zejména pak na distribuci gelových pórů ve struktuře (tj. póry s velikostí  $< 0,01 \mu\text{m}$ ), čímž zvyšuje nepropustnost pórového systému a tím i trvanlivost daného betonu. S tímto souvisí také zlepšení odolnosti proti působení chloridů a síranů, větší přírůstek strusky však ve srovnání s čistě portlandským cementem zintenzivňuje hloubku karbonatace betonu, přičemž míra těchto efektů se silně odvíjí od správného ošetřování v průběhu hydratace. Struskové cementy, tak jako i výsledné betony, vykazují pozvolnější nárůst pevností v tlaku a snížení

vývinu hydratačního tepla, avšak kvůli své obtížné melitelnosti pak struska negativně ovlivňuje pevnosti krátkodobé. Její přítomnost také zlepšuje zpracovatelnost čerstvého betonu a při dostatečné jemnosti působí jako prevence bleedingu. [26]

## **4. ELEKTRÁRENSKÉ POPÍLKY**

### **4.1 Spalování**

Popílek je tuhý zbytek získávaný elektrostatickým nebo mechanickým odlučováním z kouřových plynů, které se uvolňují při spalování v uhelných elektrárnách, jež jsou nejběžnějším prostředkem k výrobě elektrické energie. V celosvětovém měřítku jsou nejčastěji využívanými zdroji energie paliva fosilní, přičemž největší podíl připadá na černé uhlí, následuje hnědé uhlí, v menší míře pak také lignin a antracit. Právě od druhu, jakosti a podílu anorganické složky materiálu se pak odvíjí nejen množství vzniklého tuhého zbytku, ale zároveň i jeho složení a kvalita. Černé uhlí se svým obsahem popeloviny mezi 8 až 15 % je palivem nejkvalitnějším, je avšak běžnou praxí užití také méně hodnotných paliv, tvořených až z 50 % anorganickými složkami, z nichž pak těchto tuhých zbytků vzniká nadměrné množství, provázené enormními emisemi skleníkových plynů, zejména oxidů síry a dusíku. Proces výroby elektrické energie tak představuje výraznou zátěž pro životní prostředí, je proto žádoucí jeho doprovodné negativní faktory omezit. V dnešní době se tak děje zejména modernizací technologie spalování a hledáním potenciálního upotřebení vzniklých vedlejších produktů. [21]

V energetickém průmyslu byly aplikovány dvě metody spalování tuhých paliv – klasická, založená na vysokoteplotním spalování, a novější fluidní, jejíž podstatou je spalování práškového paliva ve vznosu. Při klasickém spalování jsou vzniklé spaliny odsířeny při průchodu tzv. absorberem, kde jsou sprchovány vápencovou suspenzí za vzniku konečného produktu - energosádrovce. Fluidní technologie, vyvinutá ve 30. letech minulého století, předčí technologii klasickou zejména značnou úsporou energie a rovněž pak jednodušším způsobem eliminace oxidů síry – díky přidavku sorbentu již k palivu se  $\text{SO}_2$  plně váže do popela, a proto není nutná výstavba nákladných odsířovacích zařízení. [21], [27]

Na území České republiky je přednostně spalováno uhlí hnědé, a to v 15 elektrárnách. Ročně je takto vyprodukováno přibližně 10 mil. tun tuhých minerálních zbytků, které za předpokladu vhodných technologických vlastností poskytují vynikající potenciál pro využití

své materiálové základny, Tohoto je však v současnosti využíváno stále nedostatečně – v České republice dnes nachází uplatnění pouze 10 – 15 % z celkové produkce popílku.

[8], [17]

## 4.2 Vlastnosti popílků

Popílky obsahují vysoký podíl sklovité fáze, zpravidla více než 60 %, čímž je podmíněna jejich pucolanita. Popílek je tedy latentně hydraulická látka, která v přítomnosti vhodného budiče tuhne, tvrdne a nabývá určitých pevností. Sklovina vzniká chlazením roztavených anorganických podílů spalovaného tuhého paliva. Složení krystalické fáze se odvíjí od druhu popílku. Po chemické stránce jsou popílky tvořeny systémem  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO)-(MgO)}$ , přičemž přítomný oxid hlinitý může být částečně substituován oxidem železitým. Mimo základní složky může popílek obsahovat stopová množství toxinů, např. arzen, kadmium, bariem a jiné. Díky obsahu zbytkového uhlíku (3 – 10 %) či magnetitu mohou popílky nabývat šedé barvy; načervenalé zbarvení indikuje přítomnost železa. Jejich chemické a mineralogické složení značně kolísá - neovlivňuje jej však pouze druh užitého paliva, ale rovněž i způsob spalování a množství kyslíku při něm spotřebované, tak jako rychlost chlazení. [21]

Tvar částic popílku je převážně kulovitý, daný procesem tuhnutí kapiček taveniny. Přibližně 20 % těchto částic se může vyskytnout v podobě tzv. cenosfér, útvarů s dutinou vyplněnou spaliny. Velikost popílkových zrn se pohybuje v rozmezí 0,001 – 0,1 mm, přičemž odpovídající hodnota specifického povrchu je 200 – 400  $\text{m}^2/\text{kg}$  (metoda Blaine), resp. 0,4 až 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$  (metoda BET). Objemová hmotnost popílku se řádově pohybuje v intervalu 2000 – 2500  $\text{kg}/\text{m}^3$ , sypná hmotnost pak od 800 do 1100  $\text{kg}/\text{m}^3$ . [9]

Popílky můžeme rozdělit na:

- **vysokoteplotní**, dle obsahu CaO dále na:
  - křemičité (do 5 % aktivního CaO)
  - vápenaté (nad 5 % aktivního CaO)
- **fluidní**, dle místa odběru pak na:
  - ložové
  - úletové.

Oba typy popílků se na základě vhodných technologických vlastností pro daný účel uplatňují zejména při výrobě betonů, betonových výrobků, pórobetonu, v cihlářské výrobě, při výrobě cementu, suchých omítkových, zdicích, zálivkových a jiných speciálních směsí a tmelů, umělého kameniva, jako zásypy při stavbě pozemních komunikací, při stabilizaci zemin a jako výplňový a rekultivační materiál pro tvarové úpravy krajiny. [17]

**Tab. 6:** Průměrné chemické složení elektrárenských popílků [29]

Sloučenina	Obsah [%]
SiO <sub>2</sub>	40 - 50
CaO	2 - 20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19 - 30
MgO	0,3 - 3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 16
SO <sub>3</sub>	0,1 - 1,9

### 4.3 Vliv přídatku popílku na cement

Popílek přidávaný do cementů v nich může působit jako aktivní či neaktivní složka, přičemž jeho přítomnost zejména snižuje výkon hydratačního tepla a zpomaluje tuhnutí; u betonů z těchto cementů vyrobených pak v čerstvém stavu zlepšuje zpracovatelnost a čerpatelnost, v ztvrdlém pak zvyšuje nepropustnost a působí proti jeho objemovým změnám. Z hlediska dopadu na pevnosti pak způsobuje snížení krátkodobých pevností, avšak dlouhodobé pevnosti vykazují růst. Toto se děje z důvodu pozvolné hydratace popílků, k níž potřebují optimální hodnotu pH (>13,4), již je však v hydratujícím betonu dosaženo nejdříve po týdnu, přičemž k jejímu ukončení může dojít v řádu i několika let. [21]

### 4.4 Vysokoteplotní popílek

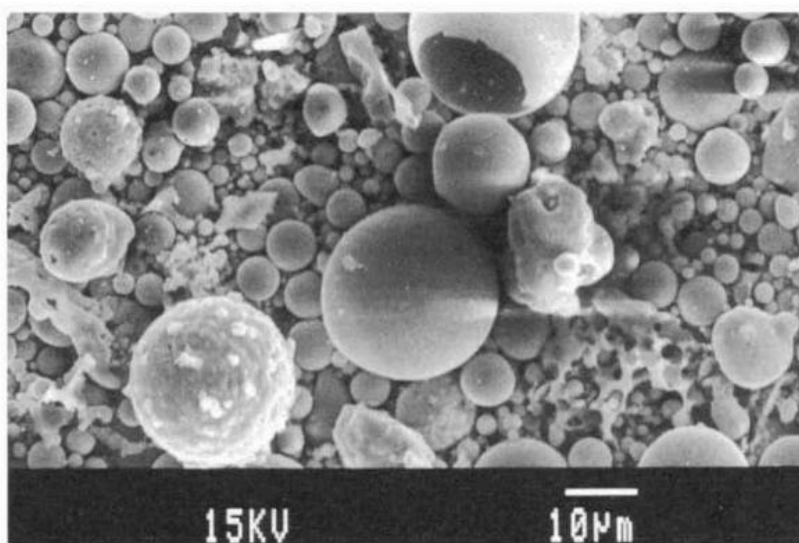
Tento popílek, nesoucí též označení létavý, je produktem tradičního způsobu spalování při teplotách 1200 – 1700°C. Je-li palivem černé uhlí nebo antracit, vzniká popílek křemičitý, podle ASTM (American Society For Testing And Materials) zatříděný do kategorie F; spalováním hnědého uhlí či ligninu se získávají popílků vápenaté, dle ASTM odpovídající třídě C. Hlavními fázemi krystalickými fázemi vysokoteplotních popílků jsou křemen (v zastoupení obou svých vysokoteplotních modifikací – cristobalitu a tridymitu), mullit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Výjimečně mohou být identifikovány krystaly merwinitu (3CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>) a melilitu. Vápenaté popílků mohou obsahovat trikalciualuminát (C<sub>3</sub>A), belit (C<sub>2</sub>S), anhydrit (CaSO<sub>4</sub>), taktéž volné CaO a periklas (MgO). Sklovitá fáze v popílcích pak tvoří přibližně 60 % hmoty.

Křemičité popílků jsou bohaté na aktivní SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 70 %), zatímco jejich obsah CaO ve sklovině je nízký (2 – 3 %). Tvar zrn bývá zpravidla kulovitý a svou velikostí jsou blízké zrnům cementu. Vápenaté popílků se vyznačují vyšším obsahem CaO (až 20 %), jehož hydratací tak může dojít ke vzniku dostatečného množství hydroxidu



vápenatého k probuzení hydraulických vlastností bez nutnosti dalšího přídavku  $\text{Ca(OH)}_2$  jakožto budiče, případně cementu, jak je tomu v případě popílků křemičitých. Tvar zrn, vedle kulovitého, může být také nepravidelný, daný zejména nižší teplotou vzniku a tím i nižším obsahem taveniny; v případě obsahu alkálií jsou pak nepravidelnosti způsobeny jejich usazováním na povrchu popílkových částic. V našich oblastech se však prakticky nevyskytují.

Složení a vlastnosti popílků jsou určujícím ukazatelem jakosti. Významným faktorem je jejich zrnitost, jež závisí na druhu použitého odlučovače – z mechanických se získává popílek hrubší frakce (obsah zrn  $> 0,09$  nad 20 %), z elektrostatických odlučovačů jsou popílky jemnější. Limitem pro užití popílků do cementu je omezen zejména obsah  $\text{SO}_3$  (3 %), neboť při klasickém spalování vznikající oxid vápenatý reaguje s přítomným  $\text{SO}_2$  za vzniku síranu vápenatého, který se při teplotách nad  $1100^\circ\text{C}$  zpětně rozpadá na výchozí složky reakce, tedy mimo jiné na volné  $\text{CaO}$ . To se nachází ve stavu přepalu a následně může vyvolat objemové změny produktů z nich vyrobených. Ekvivalentně je žádoucí obsah  $\text{MgO}$  nepřevyšující hodnotu 3 %, a to z důvodu hořečnatého rozpínání. Ztráta žíháním by pak neměla přesáhnout 8 %.



*Obr. 7: Snímek částic vysokoteplotního popílku [21]*

#### **4.5 Fluidní popílek**

Principem fluidního spalování je spoluspalování jemně rozemletého uhlí se sorbentem při teplotách  $800 - 900^\circ\text{C}$  za vzniku tuhých minerálních zbytků, jejichž složení a vlastnosti se zásadně odlišují od tuhých vedlejších produktů z klasických kotlů. Vysoký měrný povrch užitého práškového paliva (velikost zrna  $< 4$  mm, zbytek na síti  $0,5$  mm  $> 20$  %), kterým mohou být mimo tradičních fosilních paliv například také tuhé odpady a kaly z těžby uhlí,

umožňuje spalování za relativně nízkých teplot, přičemž nejefektivnější teplotou pro absorpci oxidů síry je 850°C. Další výhodou je taktéž snížení emisí oxidů dusíku. Spalování může být realizováno za atmosférického (Atmospheric Fluidized Bed Combustion, AFBC) či zvýšeného tlaku (Pressurized Fluidized Bed Combustion, PFBC), a to v ohništích s bublinovou, nebo cirkulující fluidní vrstvou. Jako sorbent je nejčastěji používán jemně mletý vápenec, alternativou dostupnou ve světě může být také dolomit; vzniklé popílký však mají omezený okruh využití z důvodu přítomnosti volného MgO a MgSO<sub>4</sub>. [21]

Tuhé zbytky fluidního spalování lze charakterizovat jako heterogenní směs minerálních složek uhlí a produktů vzniklých reakcí odsiřovacího materiálu s plyny uvolňujícími se při hoření paliva. Chemické a fázové složení i fyzikální podstata těchto tuhých zbytků se různí také s místem odběru; z prostoru ohniště skrz rošty propadává hrubý ložový popel, zatímco jemný, tzv. úletový popílek je unášen spolu se spalinami a následně zachycen v elektrostatických odlučovačích. Zásadním rozdílem mezi nimi je zejména v množství přítomného anhydritu (bezvodý síran vápenatý) a měkce páleného volného vápna jakožto zbytku nezreagovaného vápence – v hrubé ložovém popeli je zastoupen v mnohem vyšší míře než v úletovém popílků. Díky přítomnosti vápenných iontů jsou pak fluidní popílký hydraulicky aktivní samy od sebe a nepotřebují tak aktivaci zvenčí. Mimo tyto složky pak společnou hlavní fázi fluidních popílků dotváří fáze hlinitokřemičitá a křemen. Skelná fáze ani mullit nejsou přítomny z důvodu nedostatečně vysoké teploty potřebné pro jejich vznik. Obdobné rozdíly v zastoupení složek jsou pozorovatelné i u AFBC a PFBC popílků. [27]

Využití fluidních popílků je komplikováno nejen jejich kolísavou kvalitou, ale rovněž jistou měrou termodynamické nestability, odvíjející se od vzniklých hydratačních produktů, jimiž je mimo amorfní C-S-(A)-H fáze rovněž rizikový ettringit, za určitých podmínek přecházející v monosulfát či sádrovec. Pucolanita těchto popílků je zřejmá; latentní hydraulická je však stále předmětem diskuzí. [21]

## **5. KAMENIVO**

### **5.1 Prosívka**

Jako prosívka se označují jemné podíly kameniva vznikající při drcení hornin, je možné je též nazývat jako odprašky. Jsou zachycovány v odlučovačích (zejména suchých mechanických cyklonech) a v lomech se hromadí jako odpad. Mají proměnlivou zrnitost

a nejčastěji ostrohranná zrna o velikosti až 4 mm. Ve srovnání s přírodními písky obsahují vyšší podíl frakce do 0,25 mm (15 – 20 %) a frakce do 0,125 mm (10 – 12 %). Využití přednostně nacházejí jako příměs do betonu, kde mohou nahradit část písku. [18]

## **5.2 Kamenivo z lomu Předklášteří**

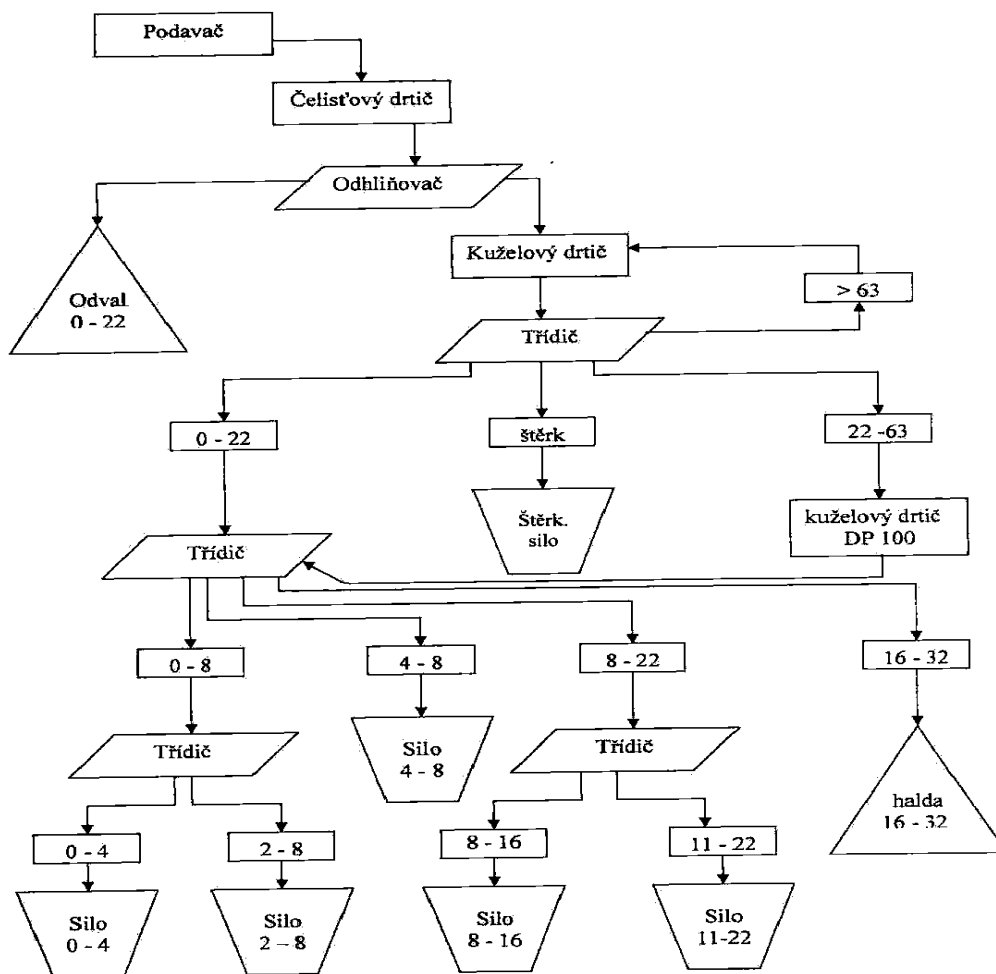
Tento lom, nacházející se v kopci Dřínová v katastru obce Předklášteří, byl původně využíván pro těžbu vysocejakostního vápence k výrobě vzdušného vápna. Ta však byla v 60. letech minulého století nahrazena těžbou kamene z důvodu vyčerpání původních surovinových zdrojů. Dnes je tak z této lokality dobýván kvalitní stavební kámen, při jehož zpracování však vzniká značné množství jen obtížně využitelné, tzv. podsítné frakce velikosti 0 – 4 mm. Mimo její zužitkování do méněhodnotných betonů či do zásypů při stavbách inženýrských sítí se pro ni hledá další využití. Lom je v současnosti využíván společností Kámen Zbraslav, s r.o., jež vytěženou amfibolickou rulu zpracovává na štěrk a drť. [7]

### **5.2.1 Geologické určení**

Lom zasahuje do západního okraje boskovické brázdy, přičemž podloží lokality je tvořeno převážně granodioritem na okraji svrateckého krystalinika. Nad ním se nacházejí kry devonských vápenců a kvarcitů a v jejich nadloží jsou nasunuty horniny spadající do regionu moravinika. Hlavní ložiskovou výplň, do níž v současnosti zasahuje dobývací prostor, představuje svratecká ortorula, hornina vzniklá metamorfózou ze sedimentárních nebo magmatických těles. Z mineralogického hlediska sestává především z alkalických živců (ortoklasů) a křemene, dále obsahuje slídy a chlority; žilně mohou být přítomny fluorit, kalcit a baryt. [7]

## **5.3 Kamenivo z lomu Lomnička**

Lom Lomnička, situovaný v blízkosti města Tišnova, je vzdálen přibližně 5 km od lokality Předklášteří a je využíván společností Rosa, s r.o., zabývající se produkcí a prodejem lomového kamene i drceného kameniva pro mnohostranné aplikace. Technologická linka zahrnuje tři stupně drcení – čelistový a dva kuželové drtiče, její součástí je také silniční automobilová váha s váživostí 60 tun. Kompletní technologický proces výroby drceného kameniva je zřejmý ze schématu znázorněném na obr. 8.



**Obr. 8:** Technologické schéma výroby kameniva v kamenolomu Rosa, s.r.o.

Natěžená surovina s průměrnou velikostí frakce 600 mm je dopravována dumperem k primárnímu drcení v čelistovém drtiči, který ji rozdrúuje na výstupní velikost přibližně 150 mm. K sekundárnímu drcení postupuje kamenivo přes odhlíňovač; kuželovým drtičem je pak nadrceno na zrna s maximální velikostí 90 mm. Následuje separace na primárním třidiči, oddělující nadměrná zrna (> 63 mm), jež jsou vracena do sekundárního drtiče, od následných tří výstupních frakcí: zrna s velikostí 32-63 mm jsou jako deklarovaný štěrk ukládána do sil, jemnozrná frakce 0-40 mm postupuje k sekundárnímu třídění a hrubozrná frakce 22-40 do terciárního kuželového drtiče. Zde rozdrúžené kamenivo je pak dopravováno společně s frakcí 0-22 mm k sekundárnímu třídění na frakce 0-8 mm, 4-8 mm, 8-22 mm a 16-32 mm. Frakce 4-8 mm je ukládána do sil, zbylé dvě frakce 0-8 mm a 8-22 mm postupují k závěrečnému roztrídění na frakce 0-4 mm, 2-8 mm, 8-16 mm a 11-22 mm s následným uložením do sil. Frakce 16-32 mm je ukládána na haldu.

## II. Experimentální část

### Cíl práce

Cílem bakalářské práce byla studie potenciální substituce vysokopecní strusky ve směsných portlandských cementech. Důvodem je v poslední době se projevující nedostatek kvalitní vysokopecní strusky i její poměrně značná finanční náročnost, která nutí cementářskou veřejnost neustále vyhledávat, kromě dnes již požívaného vápence a vysokoteplotního popílku, další alternativní náhrady.

### 1. METODIKA

Práce navazuje na výzkumné zadání ÚTHD FAST VUT Brno, v rámci něhož byly v předchozích etapách odzkoušeny jako potenciální náhrady strusky látky pucolánového charakteru, jmenovitě vysokoteplotní i fluidní popílek, a dále inertní látky o vysokém měrném povrchu, tj. reakčním povrchu katalyzujícím hydratační proces portlandského slinku, konkrétně podsítné frakce stavebního kameniva. I když dosažené výsledky jsou poměrně nadějně, nedostihují vlastnosti zkoušených substituentů latentně hydraulických schopností zásaditých vysokopecních strusek.

Vzhledem k tomu, že kromě strusky se nedaří nalézt jinou látku s latentní hydraulicitou, nabízí se pro další řešení dané problematiky sestavení nové koncepce směsného pojiva na bázi portlandského slinku, kde by nevýhoda absence latentní hydraulicity použité příměsi byla vyvážena jinou její vhodnou či žádoucí vlastností. Provedenou rešerší možných směsných pojiv na bázi portlandského slinku a rovněž provedeným průzkumem trhu byla jako nová koncepce takového pojiva navržena maltovina normativně řazená do skupiny „Cementy pro zdění“. Toto pojivo je určeno pro ambulantní přípravu zdicích malt a omítek, během níž se přidává již pouze písek a voda. Co do fyzikálně chemických a aplikačních vlastností se od cementu pro zdění očekávají ve vztahu k běžným směsným cementům poměrně nízké pevnosti, ohraničené maximální 28 denní hodnotou 12,5 MPa, ale na druhé straně zvýšená plasticita, vyjádřená retencí vody v minimální výši 80 %, a objemová stálost, interpretovaná minimálním obsahem vzduchu 8 %.

V současné době je cement pro zdění u nás vyráběn pouze ve dvou společnostech, a to v cementárně Hranice a v cementárně Čížkovice. V obou případech je výroba realizována na bázi odprašků z tzv. žárové strany pece, které obsahují v převážné míře již hotový slinek a vedle něj zbytek kalcinované suroviny, který maltovině udílí žádanou plasticitu. Uvedené

cementářské odprašky jsou dále modifikovány vybranými přísadami. Jelikož výroba cementu pro zdění na popsané bázi je možná pouze v cementárnách, kde slinkové odprašky nemají jiné využití, bylo konkrétní náplní bakalářské práce vypracování universálního návrhu receptury cementu pro zdění na bázi portlandského cementu a odprašků z výroby stavebního kameniva. Pro takto navrženou koncepci se vyšlo z předpokladu, že portlandský cement dodá maltovině požadovanou pevnost a odprašky, díky vysokému podílu jílových částic, výrazně přispějí k její plasticitě. Je samozřejmé, že kvůli dostatečné plasticitě bude nezbytné směsné pojivo modifikovat i určitým podílem vápenného hydrátu event. aditiv, dále zlepšujících plasticitu, provzdušnění směsi a krátkodobé pevnosti.

Na základě výše uvedeného byla pro přípravu cementu pro zdění navržena výchozí směs, sestávající ze:

- 40 % portlandského cementu CEM I 42,5 R
- 55 % odprašků z výroby stavebního kameniva (dále jen odprašky)
- 5 % vápenného hydrátu.

Tento základní vzorek byl dále modifikován 0,1 % provzdušňovací přísady Berolan a poté i 0,6 % plastifikační přísady Biotech.

Jako referenční vzorek byl použit jednosložkový portlandský cement CEM I 42,5 R, a dále byly výsledky porovnávány s hodnotami, předepsanými normou ČSN EN 413 „Cement pro zdění“.

## **2. POSTUP PRACÍ**

### **2.1. Vlastnosti odprašků**

Odebrané odprašky z lomu Kámen Zbraslav v lokalitě Předklášteří (dále jen „odprašky Předklášteří“) a z kamenolomu Rosa v lokalitě Lomnička (dále jen „odprašky Lomnička“) v množství á 50 kg byly podrobeny:

- stanovení mineralogického složení metodou RTG-difrakční analýzy
- granulometrickému rozboru metodou laserové granulometrie
- stanovení vlhkosti, vyjádřené jako ztráta sušením při 105°C
- stanovení měrné hmotnosti pyknometricky.

## 2.2. Vlastnosti cementu pro zdění

Úvodem této části byly navrženy směsné cementy, sestávající pouze ze 40 % portlandského cementu CEM I 42,5 R, 55 % odprašků Předklášteří, alternativně z 55 % odprašků Lomnička, a 5 % vápenného hydrátu. Takto navržené směsné cementy byly připraveny dokonalou homogenizací výchozích složek a následně byly podrobeny vybraným cementářským zkouškám:

- stanovení normální konzistence a počátku tuhnutí dle Vicata
- objemové stálosti dle Le Chateliera
- stanovení pevnosti v tlaku, tahu za ohybu a objemové hmotnosti cementových past zaformovaných do zkušebních trámeček rozměrů 40x40x160mm po 1, 7 a 28 dnech normového uložení.

V dalším kroku byly základní dva vzorky cementů rozšířeny o modifikaci provzdušňující přísadou Berolanu v množství 0,1 % na hmotnost vzorku a posléze vzorek, připravený z odprašků Lomnička, byl navíc modifikován 0,6 % plastifikační přísady Biotech. Ze všech vzorků, připravených dokonalou homogenizací výchozích složek i aditiv, byly následně připraveny normové malty, sestávající ze 450 g daného vzorku cementu a tří frakcí normových písků, dávkovaných rovněž v množství 450 g. Připravené malty byly podrobeny zkouškám předepsaným pro cementy pro zdění normou ČSN EN 413:

- penetrometrická zkouška normální konzistence
- stanovení pevnosti v tlaku a tahu za ohybu po 7 a 28 dnech hydratace
- stanovení retence vody
- stanovení obsahu vody
- stanovení objemové hmotnosti po 7 a 28 dnech hydratace.

Co se týče sledování hydratačního procesu, bylo konstatováno, že vzhledem k použití chemicko - mineralogicky inertních odprašků a vápenného hydrátu bude kvalitativně proces hydratace zkoušených vzorků obdobný jako u jednosložkového portlandského cementu, kvantitativně se bude lišit nepatrně zvýšeným obsahem portlanditu, přičemž jeho kinetiku lze zprostředkovaně odvodit od průběhu pevností. Proto, a rovněž s přihlédnutím k časovému ohraničení práce, bylo v této etapě od podrobného sledování hydratačního procesu upuštěno.

### 3. POUŽITÉ SUROVINY A PŘÍSTROJE

#### 3.1. Použité suroviny

Portlandský cement CEM I 42,5 R, používaný k přípravě vzorků, byl odebrán z cementárny Mokrá, jeho chemické složení uvádí tab. 7.

*Tab. 7: Chemické složení cementu CEM I 42,5 R Mokrá*

Chemické složení [%]										
SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	Cl
55,62	1,77	1,251	26,92	6,18	0,2	2	1,75	0,3	0,03	0,1

Odprašky z hadicových filtrů v kamenolomu Kámen Zbraslav v Předklášteří byly odebrány v množství cca 50 kg ze sila ve firmě Rosomac v Lomniče, odprašky z kamenolomu Rosa v Lomniče byly v množství cca 50 kg odebrány přímo z hadicového filtru.

Vápenný hydrát třídy CL90 firmy Carmeuse, a.s., závod Mokrá, byl zakoupen v množství 25 kg v obchodní síti.

Prísada Berolan LP 60 na bázi laurylsulfonanu sodného byl v množství cca 2 kg dodána firmou HSH Chemie Praha.

Prísada Biotech, na bázi lignisulfonanu hořečnatého, byla v množství cca 2 kg dodána firmou Biotech Paskov.

#### 3.2. Použité přístroje

V průběhu prací bylo využito následujících zařízení, náležejících k technickému vybavení laboratoří ÚTHD VUT Brno:

- Blainův přístroj, viz obr. 20
- RTG analyzátor, viz obr. 21
- laserový granulometr, viz obr. 13
- sada pyknometrů, viz obr. 12
- analytické váhy, viz obr. 16
- laboratorní míchačka, viz obr. 18
- Vicatův přístroj, viz obr. 17
- přístroj pro stanovení hodnoty penetrace, viz obr. 15



- přístroj pro stanovení obsahu vzduchu v čerstvé maltě, viz obr. 19
- Le Chatelierovy objímky, viz obr. 10
- formy na zkušební tělesa, viz obr. 9
- hutnicí stolec, viz obr. 11
- zatěžovací lis, viz obr. 14.



**Obr. 9:** *Formy na zkušební tělesa*



**Obr. 10:** *Le Chatelierovy objímky*



**Obr. 11:** *Hutnicí stolec*



**Obr. 12:** *Sada pyknometrů*



**Obr. 13:** *Laserový granulometr*



*Obr. 14: Zatěžovací lis*



*Obr. 15: Příklad pro stanovení hodnoty penetrace*



*Obr. 16: Analytické váhy*



*Obr. 17: Vicatův přístroj*



*Obr. 18: Laboratorní míchačka*



*Obr. 19: Příklad pro stanovení obsahu vzduchu*



*Obr. 20: Blainův přístroj*



*Obr. 21: RTG analyzátor*

## 4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

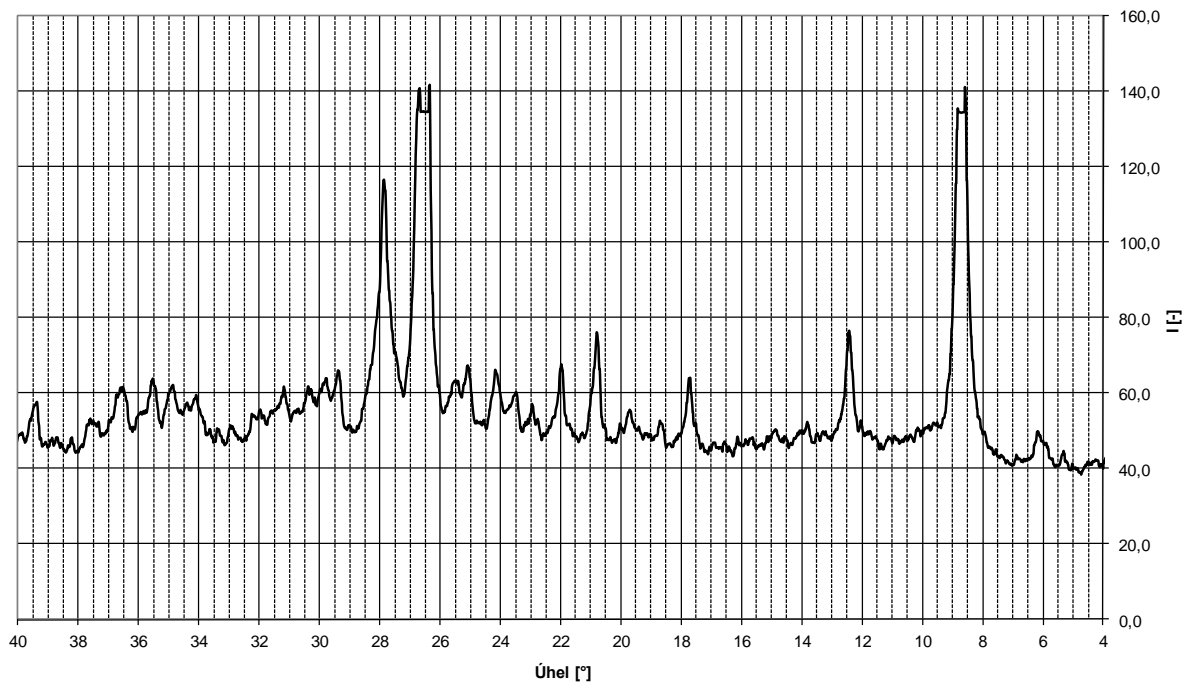
### 4.1. Vlastnosti odprašků

#### 4.1.1. Mineralogické složení

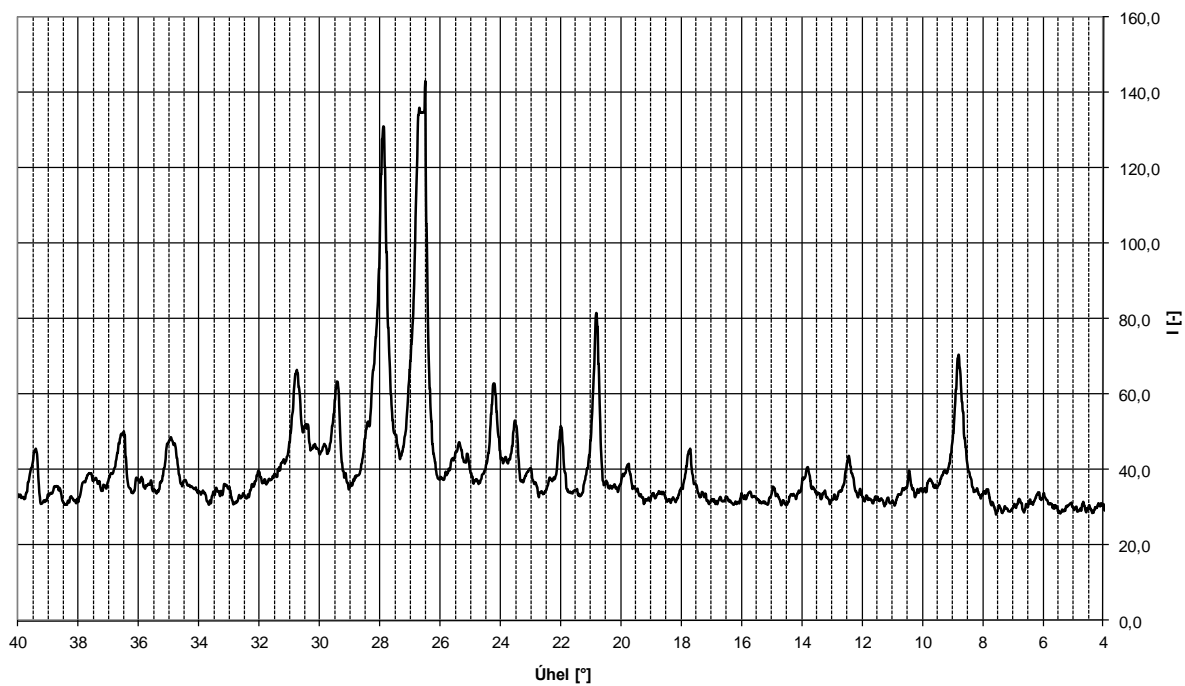
Metodou RTG-difrakční analýzy, viz obr. 22 a 23, byly v obou vzorcích odprašků identifikovány následující minerály:

- Křemen,  $\text{SiO}_2$  ( $d_{\text{hkl}} = 4,21 \text{ } 3,334, \text{ } 5,41 \text{ \AA}$ )
- Živce,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  až  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ . ( $d_{\text{hkl}} = 4,04 \text{ } 3,21, \text{ } 3,18 \text{ \AA}$ )
- Muskovitické slídy,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $d_{\text{hkl}} = 10,0 \text{ \AA}$ )
- Chlority,  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $d_{\text{hkl}} = 6,4 \text{ } 7,21 \text{ \AA}$ )

Oba vzorky obsahují dominantně křemen a živce převážně typu plagioklasu, tj. živce sodnovápenaté. Dále jsou v odprašcích přítomny jílové minerály ze skupiny muskovitických slíd a ze skupiny chloritů. Posuzováno podle intenzity difrakčních linií obsahuje vzorek odprašků Lomnička poněkud více křemene, naopak méně živců a současně zřetelně méně jílovin než odprašky Předklášteří. Stanovené mineralogické složení je dále ve shodě s mineralogickým složením výchozí horniny, kterou je v obou případech tzv. svratecká ortorula.



*Obr. 22: Rentgenogram odprašků Předklášteří*



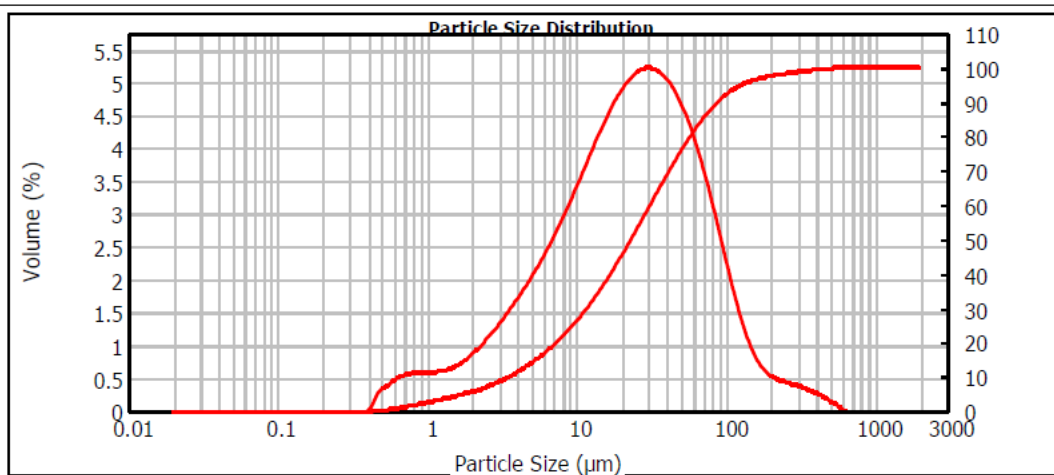
*Obr. 23: Rentgenogram odprašků Lomnička*

### 4.1.2. Fyzikální vlastnosti

Výsledky granulometrických rozborů, realizovaných laserovým granulometrem, uvádějí protokoly č. 1 a 2.

#### *Protokol č. 1: Laserová granulometrie odprašků Předklášteří*

<b>Particle Name:</b> Default	<b>Accessory Name:</b> Hydro 2000MU (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose	<b>Sensitivity:</b> Normal
<b>Particle RI:</b> 1.520	<b>Absorption:</b> 0.1	<b>Size range:</b> 0.020 to 2000.000 um	<b>Obscuration:</b> 16.72 %
<b>Dispersant Name:</b> Water	<b>Dispersant RI:</b> 1.330	<b>Weighted Residual:</b> 0.877 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0.0209 %Vol	<b>Span :</b> 3.645	<b>Uniformity:</b> 1.29	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.789 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 7.607 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 39.571 um	
<b>d(0.1): 3.461 um</b>		<b>d(0.5): 22.825 um</b>	
		<b>d(0.9): 86.668 um</b>	

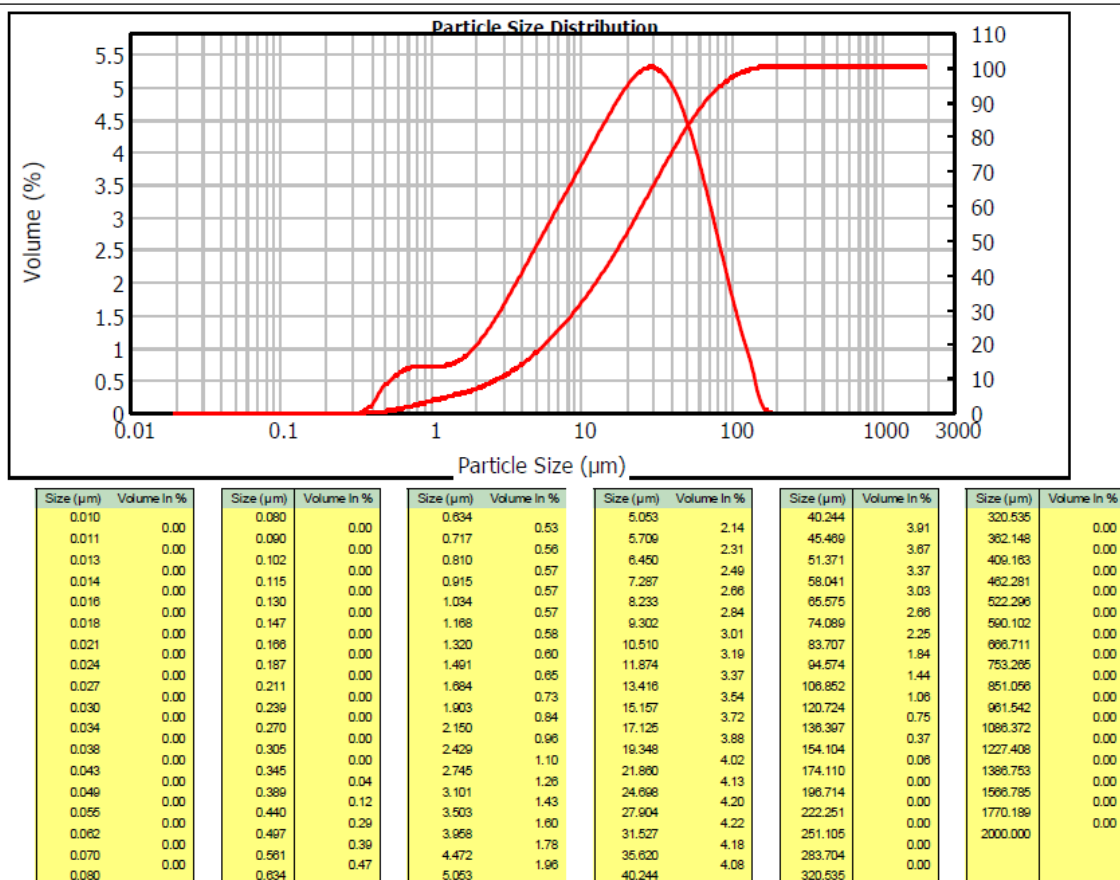


Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.080	0.00	0.634	0.43	5.053	1.74	40.244	3.96	320.535	0.28
0.011	0.00	0.090	0.00	0.717	0.46	5.709	1.91	45.469	3.79	362.148	0.23
0.013	0.00	0.102	0.00	0.810	0.48	6.450	2.09	51.371	3.56	409.163	0.19
0.014	0.00	0.115	0.00	0.915	0.48	7.287	2.29	58.041	3.29	462.281	0.13
0.016	0.00	0.130	0.00	1.034	0.48	8.233	2.50	65.575	2.96	522.296	0.08
0.018	0.00	0.147	0.00	1.168	0.49	9.302	2.72	74.089	2.60	590.102	0.00
0.021	0.00	0.166	0.00	1.320	0.52	10.510	2.96	83.707	2.20	666.711	0.00
0.024	0.00	0.187	0.00	1.491	0.56	11.874	3.18	94.574	1.80	753.285	0.00
0.027	0.00	0.211	0.00	1.684	0.58	13.416	3.40	106.852	1.41	851.056	0.00
0.030	0.00	0.239	0.00	1.903	0.63	15.157	3.61	120.724	1.07	961.542	0.00
0.034	0.00	0.270	0.00	2.150	0.71	17.125	3.81	136.397	0.79	1088.372	0.00
0.038	0.00	0.305	0.00	2.429	0.81	19.348	3.79	154.104	0.59	1227.408	0.00
0.043	0.00	0.345	0.00	2.745	0.92	21.890	3.65	174.110	0.47	1388.753	0.00
0.049	0.00	0.389	0.04	3.101	1.03	24.698	4.08	196.714	0.40	1566.785	0.00
0.055	0.00	0.440	0.24	3.503	1.16	27.904	4.14	222.251	0.37	1770.189	0.00
0.062	0.00	0.497	0.30	3.958	1.29	31.527	4.17	251.105	0.34	2000.000	0.00
0.070	0.00	0.561	0.38	4.472	1.43	35.620	4.08	283.704			
0.080	0.00	0.634	0.38	5.053	1.58	40.244		320.535			

## Protokol č. 2: Laserová granulometrie odprašků Lomnička

<b>Particle Name:</b> Default	<b>Accessory Name:</b> Hydro 2000MU (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose	<b>Sensitivity:</b> Normal
<b>Particle RI:</b> 1.520	<b>Absorption:</b> 0.1	<b>Size range:</b> 0.020 to 2000.000 $\mu\text{m}$	<b>Obscuration:</b> 14.48 %
<b>Dispersant Name:</b> Water	<b>Dispersant RI:</b> 1.330	<b>Weighted Residual:</b> 1.010 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0.0153 %Vol	<b>Span :</b> 3.383	<b>Uniformity:</b> 1.05	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.936 $\text{m}^2/\text{g}$	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 6.410 $\mu\text{m}$	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 27.981 $\mu\text{m}$	

**d(0.1): 2.864  $\mu\text{m}$                       d(0.5): 18.902  $\mu\text{m}$                       d(0.9): 66.811  $\mu\text{m}$**



Výsledky stanovení měrné hmotnosti, vlhkosti a měrného povrchu laserovým granulometrem jsou uvedeny v tab. 8.

**Tab. 8: Fyzikální vlastnosti odprašků**

Sledovaná vlastnost	Odprašky	
	Předklášteří	Lomnička
Měrný povrch [ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	789	936
Měrná hmotnost [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	2740	2760
Vlhkost [%]	0,46	0,76

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- odprašky Lomnička jsou ve srovnání se vzorkem Předklášteří jen nepatrně jemnozrnější, o čemž svědčí poněkud větší měrný povrch, naopak nepatrně menší průměr minimálního, středního i maximálního zrna, viz protokol č. 1 a 2. Je však možno říci, že velikost středního zrna lze u obou odprašků zaokrouhlit na hodnotu cca 20  $\mu\text{m}$ , tudíž pozorované rozdíly jsou prakticky zanedbatelné. Tento poznatek je podporován i tím, že konstrukce filtrů (tkaninové hadicové), ze kterých jsou odprašky v obou lomech získávány, je principiálně shodná. Oba odprašky jsou současně vysoce jemnozrné, o čemž svědčí jejich měrný povrch, který je minimálně dvojnásobný než povrch portlandských cementů vyšších tříd. Dále lze konstatovat, že granulometrie obou odprašků plně vyhovuje požadavku ČS EN 413 na maximální zrno, který vyjádřen jako zbytek na síti 0,09 mm činí maximálně 15 %
- jelikož posuzované odprašky, resp. horniny, při jejichž zpracování vznikají, mají stejnou geologickou genezi, a tudíž velmi blízké mineralogické složení, viz výše, vykazují i velmi podobnou měrnou hmotnost
- stanovená vlhkost vzorků je velice nízká v obou případech, a proto pro další průmyslové zpracování není nutné odprašky sušit.

## **4.2. Vlastnosti cementu pro zdění**

### **4.2.1. Technologické vlastnosti základních cementů pro zdění na pastách**

Přehled sledovaných technologických vlastností základních cementů pro zdění bez modifikace zušlechťujícími přísadami uvádí tab. 9.

**Tab. 9:** Technologické vlastnosti základních směsných cementů pro zdění

Sledovaná vlastnost	Cementová pasta		
	CEM I 42,5 R	Předklášteří	Lomnička
Normální konzistence [%]	36,0	47,0	50,0
Počátek tuhnutí [hod:min]	3:59	> 4:00	> 4:00
<b>Pevnosti</b>			
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]			
1 den	2,1	0,9	0,7
7 dní	6,7	3,3	3,3
28 dní	8,3	4,1	5,5
Pevnost v tlaku [MPa]			
1 den	4,8	2,2	1,6
7 dní	26,7	10,2	9,2
28 dní	43,8	16,6	15,3
<b>Objemová hmotnost [kg.m<sup>-3</sup>]</b>			
1 den	1810	1770	1720
7 dní	1790	1730	1670
28 dní	1610	1500	1470
<b>Objemová stálost [mm]</b>	0,05	0,08	0,03

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- normální konzistence dle Vicata obou základních vzorků cementu pro zdění je ve srovnání s referenčním portlandským cementem vyšší v důsledku příměsi vysoce jemnozrnných odprašků i přídavku vápenného hydrátu
- snížený obsah slinku i přítomnost vápenného hydrátu ve vzorcích cementu pro zdění ovlivňuje rovněž průběh tuhnutí, které je ve srovnání s portlandským cementem delší. Zároveň lze konstatovat, že oba vzorky plně vyhovují požadavku ČSN EN 413 na počátek tuhnutí, který dle této normy nesmí nastat dříve než za 1 hodinu
- dosahované pevnosti zkoušených vzorků jsou ve srovnání s referenčním vzorkem portlandského cementu přibližně třetinové, což opět koresponduje se sníženým obsahem slinku, přítomností odprašků a vápenného hydrátu
- objemová stálost dle Le Chateliera všech vzorků je velmi dobrá a u zkoušených vzorků vyhovující požadavku normy ČSN EN 413, dle které může expanze činit maximálně 10 mm.



#### 4.2.2 Technologické vlastnosti modifikovaných cementů pro zdění na maltách

Vzhledem k tomu, že oba navržené základní vzorky vyhověly výše uvedeným požadavkům normy ČSN EN 413, pokračovaly dle této normy další zkoušky na normových maltách. Jelikož však základní vzorky malt dalším požadavkům citované normy již nevyhověly, byla dále uskutečněna jejich modifikace provzdušňující přísadou Berolanu v dávce 0,1 % na hmotnost vzorku, která byla posléze u vzorku na bázi odprašků Lomnička doplněna o modifikaci 0,6 % práškového plastifikátoru Biotech. Výsledky stanovených technologických vlastností uvádí tab. 10.

*Tab. 10: Technologické vlastnosti normalizovaných malt*

Sledovaná vlastnost	Normalizovaná malta					
	Požadavek ČSN EN 413	Odprašky Předklášteří	Odprašky Lomnička	Odprašky Předklášteří + Berolan	Odprašky Lomnička + Berolan	Odprašky Lomnička + Berolan + Biotech
Normální konzistence [%]	nestanoven	59,5	59,5	55,6	55,6	52,1
<b>Pevnosti</b>						
v tahu za ohybu [MPa]						
7 dní	nestanoven	2	1,9	1,1	1,1	2,4
28 dní	nestanoven	2,8	2,8	1,6	1,6	2,8
v tlaku [MPa]						
7 dní	> 7,0	7,2	6,5	2,8	2,8	7,5
28 dní	> 12,5	11,2	11,7	4,4	4,8	11,8
<b>Objemová hmotnost [kg.m<sup>-3</sup>]</b>						
7 dní	nestanoven	2080	2080	1610	1650	1960
28 dní	nestanoven	1950	1980	1530	1550	1850
<b>Retence vody [%]</b>	> 80	85,5	89,4	88,1	87	86,4
<b>Obsah vzduchu [%]</b>	8 - 22	5,7	4,3	27,0	24,0	19,5

Na základě dosažených výsledků je možno shrnout:

- malty na bázi základních vzorků nemoifikovaných přísadami vyhověly požadavku normy na retenci vody a téměř vyhověly požadavku na pevnosti v tlaku. Jejich velkým nedostatkem však byl nízký obsah vzduchu, který se mj. při provedené aplikační zkoušce projevil velmi nesnadným nanášením omítky s těmito pojivy
- při následné modifikaci základních vzorků provzdušňující přísadou Berolanu došlo ke splnění požadavku normy na obsah vzduchu v maltě i k výraznému zlepšení aplikačních vlastností. Zároveň provedená modifikace vedla k výraznému snížení objemové hmotnosti, která však není normou sledovaným parametrem a ani nijak

negativně neovlivňuje aplikaci malt. Zásadním nedostatkem této modifikace bylo radikální snížení pevností, které tak naprosto nevyhověly normovým požadavkům

- pro nápravu pevnostních požadavků byla závěrem navržena modifikace vzorků cementu pro zdění ztekucovací přísadou Biotech. Díky tomuto zásahu se pevnosti při dávce 0,6 % Biotech na hmotnost vzorku cementu pro zdění zvýšily téměř na normou požadované hodnoty.

## 5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- předkládaná práce byla zaměřena na vývoj směsného cementu blíže charakterizovaného normou ČSN EN 413 jako „cement pro zdění“. Návrh tohoto typu směsného cementu byl proveden na základě dosud získaných poznatků o absenci látek s latentně hydraulickými vlastnostmi, které by mohly v plné míře substituovat strusku ve směsných cementech. Proto byl návrh veden tak, aby substituenty strusky přispěly k vyvíjenému pojivu jinými pozitivními vlastnostmi, které by umožnily výrobu plnohodnotných speciálních směsných cementů
- jako příměs do směsného cementu typu cementu pro zdění byly navrženy odprašky z výroby stavebního kameniva jednak pro svoji vysokou jemnozrnnost, a tudíž vysoký reakční povrch, a dále pro příspěvek k požadované plasticitě, daný zvýšeným podílem jílových částic
- základní kompozice cementu pro zdění sestávala ze 40 % portlandského jednosložkového cementu, 55 % odprašků a 5 % vápenného hydrátu. Tato kompozice vyhověla základním normovým požadavkům na cement pro zdění kromě požadavku na obsah vzduchu v normalizované maltové směsi
- požadavku na normou předepsaný obsah vzduchu v maltové směsi bylo dosaženo modifikací základní kompozice 0,1 % provzdušňovací přísady Berolan, která však zcela negativně ovlivnila dosahované pevnosti
- aby se vyhovělo požadavku normy i na dosahované pevnosti, byla provedena další modifikace vzorku 0,6 % plastifikační přísady Biotech. Tímto bylo dosaženo požadavku normy na 7 denní pevnost v tlaku a téměř byl splněn i požadavek na 28 denní tlakovou pevnost.

## Závěr

V souladu se zadáním byla bakalářská práce zaměřena na studii možné substituce strusky ve směsných cementech. Z oblasti směsných cementů byla substituce orientována na speciální maltovinu, normou označovanou jako „cement pro zdění“. Jedná se o nový typ směsného cementového pojiva, určený k přípravě zdicích malt a omítkových směsí, o který je na našem trhu velký zájem.

Pro substituci strusky v tomto typu směsného cementu byly navrženy odprašky z výroby stavebního kamene, jejichž pozitivní působení bylo shledáno ve velkém reakčním povrchu a určité plasticitě, kterou jim dodávají ve zvýšené míře zastoupené jílové minerály.

Základní kompozici cementu pro zdění bylo nutno dále upravit 5% příměsí vápenného hydrátu a modifikovat provzdušňovací a plastifikační přísadou. Díky provedeným úpravám splnila konečná kompozice prakticky všechny požadavky normy ČSN EN 413, vztahující se k vlastnostem vyvíjeného cementu pro zdění.

Jediným dosavadním nedostatkem je nepatrně nižší než normou předepsaná pevnost v tlaku po 28 dnech hydratace. Tento problém však bude možné v budoucnu odstranit buď malou změnou směšovacího poměru mezi portlandským cementem a odprašky, nebo optimalizací dávkování provzdušňovací či plastifikační přísady.

## Seznam použité literatury:

- [1] ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [2] BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961, 1107 s.
- [3] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR, VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA. *Výroba cementu v České republice*. [online]. [cit. 2012-03-21]. Dostupné z: [www.svcement.cz](http://www.svcement.cz)
- [4] VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. 2. vyd. Praha 1: SNTL, 1982, 250 s.
- [5] *Mimořádná příloha časopisu Odpadové fórum: Současná paliva v cementářském průmyslu*. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2009, roč. 2009, č. 2. Dostupné z: [www.odpadoveforum.cz](http://www.odpadoveforum.cz)
- [6] FRIDRICHOVÁ, M. *Maltoviny II, přednášky 2012*.
- [7] CHYŠKA, P. *Potenciální substituce vysokopecní strusky v portlandských cementech*. Brno, 2010. 65 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [8] VEHOVSKÁ, L. *Studium vlastností a možnosti aplikace fluidních popílků ve stavebnictví*. Brno, 2008. 190 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [9] BOHÁČ, M. *Vývoj cementových směsí pro sklovláknový kompozit* [online]. Brno, 2011 [cit. 2012-03-17]. 111 s. Disertační práce. Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce doc. RNDr. Miroslava Gregerová, CSc. Dostupné z: <http://is.muni.cz>
- [10] DUDA, W. H. *Cement-data-book*. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.
- [11] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981, 520 s.
- [12] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. ISBN 80-86769-39-9.
- [13] JIRÁSEK, J., VAVRO, M. *Nerostné suroviny a jejich využití*. [online]. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2008. [cit. 2012-04-11]. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné z:

<<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>>

- [14] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách v cementářském a vápenickém průmyslu*. Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) [online]. Březen 2000. 125 s. [cit. 2012-03-07]. Dostupné z: [www.ippc.cz](http://www.ippc.cz)
- [15] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR, VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA. *Cementárny a emise skleníkových plynů*. [online]. [cit. 2012-03-12]. Dostupné z: [www.svcement.cz](http://www.svcement.cz)
- [16] TOMANCOVÁ, L. Využití odpadů a sekundárních surovin jako alternativní suroviny v cementářském průmyslu. In: *12th International Conference Ecology And New Building Materials And Products* [online]. [cit. 2012-03-25]. ISBN 978-80-254-2029-4. Dostupné z: [www.vustah.cz](http://www.vustah.cz)
- [17] Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. [online]. [cit. 2012-04-03]. Dostupné z: [www.casopisstavebnictvi.cz](http://www.casopisstavebnictvi.cz)
- [18] PYTLÍK, P. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
- [19] DROCHYTKA, R., MATULOVÁ, P. *Lehké stavební látky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006, 206 s.
- [20] BHATTY, Javed I., MILLER, F. MacGregor, KOSMATKA, Steven H.. *Innovations in portland cement manufacturing*. Skokie, Ill.: Portland Cement Association, 2004, 1369 s. ISBN 08-931-2234-3.
- [21] CHANDRA, S. *Waste materials used in concrete manufacturing*. Westwood, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1997, 651 s. ISBN 08-155-1393-3.
- [22] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V., RACLAVSKÝ, M., PORODOVÁ, T., HAŠEK, P. Pojivové vlastnosti strusek ze sekundární metalurgie. In: *METAL 2006: 15. mezinárodní konference metalurgie a materiálů* [online]. [cit. 2012-03-05]. Dostupné z: <http://www.metal2011.com>
- [23] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách. Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého*. Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) [online]. Květen 2010. 439 s. [cit. 2012-02-23]. Dostupné z: [www.ippc.cz](http://www.ippc.cz)
- [24] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR, VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA. *Portlandské směsné cementy a portlandské cement s vápencem*. [online]. [cit. 2012-04-

- 01]. Dostupné z: [www.svcement.cz](http://www.svcement.cz)
- [25] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR, VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA. *Vlastnosti portlandských cementů směsných*. [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: [www.svcement.cz](http://www.svcement.cz)
- [26] HEIDELBERG TECHNOLOGY CENTER GMBH. *Experience Report Portland Limestone Cement*. Germany, 2004, 34 s.
- [27] WEIGLOVÁ, J. *Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahujících siřičitany pro přípravu kompozitů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2012-03-22]. 73 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D. Dostupné z: <http://www.vutbr.cz>
- [28] MACLAREN, D. C., WHITE, M. A. Cement: It's Chemistry And Properties. *Journal of Chemical Education*. [online]. 2003, červen, roč. 80, č. 6 [cit. 2012-03-24]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/toc/jceda8>
- [29] ČSN EN 413-1 Cement pro zdění - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody. Praha: Český normalizační institut, 2011.
- [30] ČSN EN 413-2 Cement pro zdění - Část 2: Zkušební metody. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [31] ČSN EN 197-1 ed. 2 Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cement pro obecné použití. Praha: Český normalizační institut, 2012.
- [32] ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [33] ČSN EN 196-3 + A1 Metody zkoušení cementu - Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti. Praha: Český normalizační institut, 2009.
- [34] ČSN EN 196-6 Metody zkoušení cementu - Část 6: Stanovení jemnosti mletí. Praha: Český normalizační institut, 2010.
- [35] GAZDIČ, D., FRIDRICOVÁ, M., NOVÁK, J. Využití vysokopecní strusky a přírodního anhydritu k přípravě struskosíranového pojiva. In: *Informační zpravodaj - cement, vápno, sádra*. 1. Skalský dvůr, Výzkumný ústav maltovin Praha. 2008. p. 140 - 146.
- [36] GAZDIČ, D., PŘICHYSTALOVÁ, E., HOFFMANN, O., NOVÁK, J. Study of Latent

Hydraulicity of Limy Aluminosilicate Systems from Secondary Raw Material Sources. In: *Wastes and Environment*. 1. Ostrava, VŠB-TU Ostrava. 2009. p. 163 - 166. ISBN 978-80-248-2074-3.

- [37] FRIDRICHOVÁ, M., GAZDIČ, D., VEHOVSKÁ, L. Struskosíranový cement na bázi anhydritu. In: *Maltoviny 2008*. 1. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. 2008. p. 174 - 180. ISBN 978-80-214-3772-2.
- [38] FRIDRICHOVÁ, M., DVOŘÁK, K., GAZDIČ, D., KULÍSEK, K. Cenizas volantes de lecho fluidizado como un componente base de las materias primas del cemento portland. *Cemento Hormigón*. 2011. 82(944). p. 30 - 41. ISSN 0008-8919.
- [39] Závěrečná zpráva projektu Grantové agentury č. P104/10/0910 Snižování emisí CO<sub>2</sub> při výpalu pojiv na bázi karbonátu vápenatého, 2010, 2011.
- [40] Dílčí zpráva záměru VVZ MSM 0021630511 – DT1 2008, 2009, 2010.
- [41] LACH, V., DAŇKOVÁ, M. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1991, 178 s. ISBN 80-214-0309-8.

## Seznam tabulek

<b>Tab. 1:</b>	27 výrobků skupiny cementů pro obecné užití definovaných normou ČSN EN 197-1	13
<b>Tab. 2:</b>	Rozdělení hlavních a vedlejších fází portlandského slinku	20
<b>Tab. 3:</b>	Souhrnný přehled vlastností hydratovaných slinkových minerálů	23
<b>Tab. 4:</b>	Příklady použití alternativních paliv ve vybraných cementárnách	27
<b>Tab. 5:</b>	Portlandské cementy směsné	31
<b>Tab. 6:</b>	Průměrné chemické složení elektrárenských popílků	40
<b>Tab. 7:</b>	Chemické složení cementu CEM I 42,5 R Mokrý	48
<b>Tab. 8:</b>	Fyzikální vlastnosti odprašků	54
<b>Tab. 9:</b>	Technologické vlastnosti základních směsných cementů pro zdění	56
<b>Tab. 10:</b>	Technologické vlastnosti normalizovaných malt	57

## Seznam obrázků

<b>Obr. 1:</b>	Oblast existence $C_3S$ - $C_2S$ - $C_3A$ v ternárním fázovém diagramu	15
<b>Obr. 2:</b>	Binární fázový diagram systému $SiO_2$ – $CaO$ - vznik hlavních slinkových minerálů v závislosti na době a teplotě výpalu	19
<b>Obr. 3:</b>	Obecné schéma procesu výroby cementu	25
<b>Obr. 4:</b>	Schémata různých typů předehříváčů	29
<b>Obr. 5:</b>	Třífázový diagram $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ chemického složení vysokopecní strusky při obsahu $MgO = 10 \%$	34
<b>Obr. 6:</b>	Snímek vysokopecní strusky získaný elektronovým mikroskopem, zvětšeno 2100x	36
<b>Obr. 7:</b>	Snímek částic vysokoteplotního popílku	41
<b>Obr. 8:</b>	Technologické schéma výroby kameniva v kamenolomu Rosa, s.r.o.	44
<b>Obr. 9:</b>	Formy na zkušební tělesa	49
<b>Obr. 10:</b>	Le Chatelierovy objímky	49
<b>Obr. 11:</b>	Hutnicí stolek	49
<b>Obr. 12:</b>	Sada pyknometrů	49
<b>Obr. 13:</b>	Laserový granulometr	49
<b>Obr. 14:</b>	Zatěžovací lis	50
<b>Obr. 15:</b>	Přístroj pro stanovení hodnoty penetrace	50
<b>Obr. 16:</b>	Analytické váhy	50
<b>Obr. 17:</b>	Vicatův přístroj	50
<b>Obr. 18:</b>	Laboratorní míchačka	50
<b>Obr. 19:</b>	Přístroj pro stanovení obsahu vzduchu v čerstvé maltě	50
<b>Obr. 20:</b>	Blainův přístroj	51
<b>Obr. 21:</b>	RTG analyzátor	51
<b>Obr. 22:</b>	Rentgenogram odprašků Předklášteří	52
<b>Obr. 23:</b>	Rentgenogram odprašků Lomnička	52
<b>Protokol č. 1:</b>	Laserová granulometrie odprašků Předklášteří	53
<b>Protokol č. 2:</b>	Laserová granulometrie odprašků Lomnička	54